



Temperaturmessungen innerhalb großformatiger Lithium-Ionen- Pouchzellen mithilfe von Faser-Bragg- Gitter-Sensoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT - Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Christopher Schwab

aus

Bietigheim-Bissingen

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

2. Referent: Prof. Dr. Patrick Théato

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 2024

„The most merciful thing in the world, I think, is the inability of the human mind to correlate all its contents.”

H.P. Lovecraft

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2020 bis Januar 2024 am Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unter der Betreuung von Prof. Dr. Helmut Ehrenberg angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient habe. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung wissenschaftlicher Praxis habe ich beachtet. Des Weiteren erkläre ich, dass ich mich derzeit in keinem laufenden Promotionsverfahren befinde, und auch keine vorausgegangenen Promotionsversuche unternommen habe. Die elektronische Version der Arbeit stimmt mit der schriftlichen Version überein und die Primärdaten sind gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut abgegeben und archiviert.

Ort, Datum

Christopher Schwab

Zusammenfassung

Sensorgestützte Zustandsüberwachung ist ein wichtiger Bestandteil für den sicheren Umgang mit Lithium-Ionen-Zellen. Die Aufzeichnung signifikanter Größen, wie der Spannung, Stromstärke und Temperatur können Aufschluss geben über den Ladezustand (SoC), den Alterungszustand (SoH), mögliches thermisches Durchgehen oder Lithium-Plating. Sie helfen bei der Entwicklung von neuartigen Kühlungs- und Verspannungsmethoden und ermöglichen die Optimierung der Performance und Langlebigkeit einer Zelle. Ein hierbei schwer zugänglicher Ort für Messungen ist das Innere der Zelle. Eine Herausforderung stellt das chemische Milieu im Zellinneren sowie die dort auftretenden elektrochemischen Potentiale dar, wodurch der Einsatz vieler gängiger Sensoren nicht möglich ist. Optische Sensoren, insbesondere sogenannte Faser-Bragg-Gitter-Sensoren (FBG-Sensoren) weisen hingegen eine hohe Stabilität gegenüber den vorherrschenden Bedingungen auf was sie für eine zellinterne Überwachung vielversprechend macht.

FBG-Sensoren sind eine spezielle Art optischer Sensoren. Die durch UV-Licht in die Glasfaser eingeschriebenen Bragg-Gitter reflektieren eine bestimmte Wellenlänge des entlang der Glasfaser eingehenden Lichts. Die so gemessene Wellenlänge verändert sich mit der Verformung des Gitters, welche sowohl durch Änderung der Temperatur als auch durch mechanische Einflüsse hervorgerufen werden kann. Im Anwendungsbereich innerhalb Lithium-Ionen-Zellen werden diese Verformungen hervorgerufen durch Temperaturänderungen während der Nutzung der Zelle und mechanischen Verformungen, wie die Volumenänderungen der Zellkomponenten und Änderungen des Zellinnendrucks durch Gasbildung oder Lithium-Plating bei Nebenreaktionen.

In der vorliegenden Arbeit wurden FBG-Sensoren genutzt um einen Ansatz zu entwickeln, welcher sowohl interne Temperaturmessungen in Lithium-Ionen-Zellen, als auch Aussagen zu volumensteuernden Prozessen ermöglicht. Die Ausführungen hierzu teilen sich auf in vier Diskussionsabschnitte.

Zuerst wird die polymerummantelte Glasfaser mit ihren Sensoren beim Einbau in die Lithium-Ionen-Zellen untersucht. So wird die Verträglichkeit der Glasfaser mit der Zellchemie gezeigt, welche es ermöglicht, die Funktionsweise der FBG-Sensoren auch über lange Zeiträume in Lithium-Ionen-Zellen zu gewährleisten. Des Weiteren wird gezeigt, dass der Einbau einer Glasfaser die Dichtigkeit der Siegelnaht nicht beeinträchtigt. Der zentrale Punkt dieses Kapitels bezieht sich auf die Positionierung der Glasfaser innerhalb der Zelle.

So sind Positionen innerhalb des Zellstapels nur dann möglich, wenn die Funktionsweise der Zelle intakt bleibt. Darum ist die Installation der Glasfaser zwischen aktive Elektrodenoberflächen wenig geeignet, wie mithilfe der Färbung von volllithiertem Graphit veranschaulicht wird. Zu guter Letzt wird der Wiederausbau der Glasfaser, insbesondere das Herauslösen aus der Siegelnahrt betrachtet, wodurch eine Wiederverwendung der FBG-Sensoren ermöglicht wird.

Danach wird im Detail das Verhalten der gemessenen Wellenlängen dem elektrochemischen Verhalten gegenübergestellt. Hierfür wurde sich der Formation und zusätzlich typische Verhaltensweisen der Elektrodenmaterialien bedient, wie bspw. Phasenänderungen im Graphit und Spannungshysteresen. So lassen sich anhand der Wellenlängenänderungen und dem SoC die Phasenänderungen des Graphits visualisieren. Darüber hinaus wird gezeigt, wie die gemessenen Wellenlängen aufgrund von Lithiumdiffusion ein ähnliches Bild zeichnen wie die Spannung.

Im mittleren Teil der Arbeit wird auf die Methode zur Temperaturmessung eingegangen. Durch die Sensitivität der Faser sowohl gegen mechanische Verformung, als auch Temperaturänderungen ist eine Kalibration in zwei Schritten notwendig, bei denen jeweils ein Parameter konstant gehalten wird. Dies beinhaltet zum einen eine Kalibration der Wellenlängen gegenüber dem SoC, wobei sich die Expansion und Kompression des Zellstapels beim Laden und Entladen zunutze gemacht wird und zum anderen eine Kalibration gegenüber der Temperatur bei konstantem SoC. Die vorgeschlagene Kalibrationsmethode wurde an vier großformatigen Zellen angewendet und evaluiert. Hierbei unterscheiden sich die Zellen in ihrer Kapazität, der Anzahl der Sensoren, der Position der Sensoren sowie der Zellchemie.

Zuletzt wird der Ansatz in der Anwendung geprüft. Hierfür wurden die Zellen mit unterschiedlichen Entladeraten betrieben. Aus den aufgenommenen Faserdaten konnten mithilfe der zuvor stattgefundenen Kalibrationen Temperaturen für das Innere der Zellen errechnet werden. Diese werden zusätzlich mit den separat aufgenommenen Temperaturen eines externen Temperatursensors verglichen. Dies ermöglicht das Aufzeigen von Differenzen zwischen Innen-, wie Außentemperaturen von mehreren Kelvin. Insgesamt lassen sich so die Möglichkeiten und Limitierungen des Gebrauchs von FBG-Sensoren im Inneren von großformatigen Lithium-Ionen-Zellen beschreiben.

Abstract

Sensor-based condition monitoring is an important component for the safe handling of lithium-ion cells. The recording of significant variables such as voltage, current and temperature can provide information about the state of charge (SoC), state of health (SoH), possible thermal runaway or lithium plating. They help in the development of new cooling and tensioning methods and make it possible to optimize the performance and longevity of a cell. One place that is difficult to access for measurements is the inside of the cell. One challenge here is the chemical environment inside the cell and the electrochemical potentials that occur there, which makes it impossible to use many conventional sensors. Optical sensors, in particular so-called fiber Bragg grating sensors (FBG sensors), on the other hand, exhibit high stability in relation to the prevailing conditions, which makes them promising for in-cell monitoring.

FBG sensors are a special type of optical sensor. The Bragg gratings inscribed in the glass fiber by UV light reflect a specific wavelength of the incoming light along the glass fiber. The wavelength measured in this way changes with the deformation of the grating, which can be caused both by changes in temperature and by mechanical influences. In the application area within lithium ion cells, these deformations are caused by temperature changes during the use of the cell and mechanical deformations, such as the volume changes of the cell components and changes in the internal cell pressure due to gas formation or lithium plating during secondary reactions.

In the present work, FBG sensors were used to develop an approach that enables both internal temperature measurements in lithium-ion cells and statements on volume-controlling processes. The explanations are divided into four discussion sections.

First, the polymer-coated glass fiber and its sensors are examined during installation in the lithium-ion cell. The compatibility of the glass fiber with the cell chemistry is shown, which makes it possible to ensure the functionality of the FBG sensors in lithium-ion cells even over long periods of time. Furthermore, it is shown that the installation of a glass fiber does not impair the tightness of the sealing seam. The central point of this chapter relates to the positioning of the glass fiber within the cell. Positions within the cell stack are only possible if the functionality of the cell remains intact. Therefore, the installation of the optical fiber between active electrode surfaces is not very suitable, as illustrated by the staining of fully lithiated graphite. Finally, the reassembly of the glass fiber, in particular

the removal from the sealing seam, is considered, which enables the FBG sensors to be reused.

The behavior of the measured wavelengths is then compared in detail with the electrochemical behavior. For this purpose, the formation and additional typical behaviors of the electrode materials were used, such as phase changes in the graphite and voltage hysteresis. The phase changes of the graphite can thus be visualized using the wavelength changes and the SoC. In addition, it is shown how the measured wavelengths draw a similar picture to the voltage due to lithium diffusion.

The middle section of this work deals with the method of temperature measurement. Due to the sensitivity of the fiber to both mechanical deformation and temperature changes, a calibration in two steps is necessary, in each of which one parameter is kept constant. This includes a calibration of the wavelengths against the SoC, utilizing the expansion and compression of the cell stack during charging and discharging, and a calibration against the temperature at constant SoC. The proposed calibration method was applied and evaluated on four large-format cells. The cells differ in their capacity, the number of sensors, the position of the sensors and the cell chemistry.

Finally, the approach is tested in the application. For this purpose, the cells were operated at different discharge rates. Temperatures for the inside of the cells were calculated from the recorded fiber data using the calibrations carried out previously. These were also compared with the separately recorded temperatures of an external sensor. This makes it possible to identify differences between internal and external temperatures of several Kelvin. Overall, the possibilities and limitations of using FBG sensors inside large-format lithium-ion cells can thus be described.

Motivation

Lithium-Ionen-Zellen sind in ihrer Anwendungsbreite in der heutigen Zeit kaum mehr zu übersehen. Sie waren, sind jetzt und werden auch in Zukunft omnipräsent sein in unserem täglichen Leben als Energiespeicher in fast allen elektrisch betriebenen mobilen und immobilen Geräten, von Armbanduhren, über Mobiltelefone und Laptops, sowie Automobile oder Heimspeicheranlagen.^{[1]–[6]} Gemeinsam mit der steigenden Leistung, den zunehmenden Kapazitäten und der verbesserten Langlebigkeit der entwickelten Zellen wachsen auch die Anforderungen an Elektroden, Separatoren und dem verwendeten Elektrolyt. Insbesondere sicherheitsspezifische Aspekte, wie der unbedingten Vermeidung eines sogenannten thermischen Durchgehens (Thermal Runaway (TR)) sind hierbei von besonderer Bedeutung.^{[7]–[9]}

Neben der Entwicklung neuartiger Kühl- und Verspannungskonzepte spielt die Zustandsüberwachung verschiedenster Größen, wie der Ladezustand (state of charge (SoC)), der Gesundheitszustand (state of health (SoH)) und die interne Temperatur eine immer wichtigere Rolle im Umgang mit Lithium-Ionen-Zellen. Diese werden allerdings hauptsächlich über externe Sensoren indirekt lediglich abgeschätzt.^[10] Darum bieten Sensoren, welche innerhalb der Zelle Anwendung finden, den interessanteren Einblick in das Verhalten von Zellen, ins besonders den großformatigen Zellen.^[11] Aufgrund des inerten Verhaltens gegenüber des chemischen Milieus gehören optische Sensoren mit zu den besten Möglichkeiten für Temperaturmessungen im Kern einer Zelle. Sogenannte Faser-Bragg-Gitter-Sensoren (FBG-Sensoren) sind eine Unterklasse dieser optischen Sensoren. Sie zeichnen sich durch eine doppelte Sensitivität gegenüber mechanischen Verformungen sowie Temperaturänderungen aus und sind seit fast einem Jahrzehnt Gegenstand der Forschung in Lithium-Ionen-Zellen.^[12]

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung eines neuartigen Ansatzes, welcher mithilfe von FBG-Sensorik und den elektrochemischen Daten eine Kalibration der Sensoren auf den SoC-Verlauf der Zelle ermöglicht, sowie deren Einordnung in den Stand der Technik. Dies ermöglicht eine annäherungsweise Auftrennung des Fasersignals in eine Temperatur- und eine durch Verformung hervorgerufene Spannungskomponente, ohne zu invasiv in den Aufbau der Zelle einzudringen und ermöglicht die Verwendung der FBG-Sensorik ohne zusätzliche Sensorik abseits des Batteriemanagement Systems (BMS). Auf die Kalibration folgend wird der Ansatz in der Anwendung, sowie die derartig erhaltenen internen Temperaturen gezeigt.

Inhalt

Erklärung.....	I
Zusammenfassung.....	I
Abstract	III
Motivation	V
Inhalt.....	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Lithium-Ionen-Zellen.....	3
2.1.1 Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid (NCM)/Graphit Zellen.....	3
2.1.2 Lithium-Eisenphosphat (LFP)/Graphit Zellen	4
2.1.3 Überspannungen und Spannungshysterese	4
2.2 Temperaturänderungen in Lithium-Ionen-Zellen.....	5
2.3 Volumenänderungen in Lithium-Ionen-Zellen	6
2.3.1 Graphit.....	6
2.3.2 Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid.....	8
2.3.3 Lithium-eisenphosphat (LiFePO ₄)	8
2.4 Sensortechnologie zur Temperaturüberwachung in Lithium-Ionen-Zellen	9
2.4.1 Thermoelemente.....	9
2.4.2 Thermistoren und Widerstandsthermometer	10
2.5 Faser-Bragg-Gitter(FBG)-Sensoren	11
3 Installation der FBG-Sensorik.....	13
3.1 Elektrolytbeständigkeit der Glasfaser	13
3.2 Zellversiegelung mit Glasfaser und Rückgewinnung.....	14
3.3 Positionierung der Faser in Laborpouchzellen	15
3.4 Positionierung der Faser in großformatigen Pouchzellen	20
4 Ladungsinduzierte Wellenlängenänderungen.....	25
4.1 Einfluss der Graphit-Anode auf λ_{ε}	25

4.2	Einfluss des Kathodenmaterials auf λ_e	29
4.3	Einfluss von OCV-Schritte auf λ_e	32
5	Methode zur Temperaturmessung in Lithium-Ionen Zellen.....	35
5.1	Temperaturkalibration.....	35
5.2	Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängen-änderungen gegen den SoC	39
5.2.1	NCM_9Ah	40
5.2.2	NCM_9Ah_9S.....	46
5.2.3	NCM_18Ah	55
5.2.4	LFP_20Ah.....	58
6	Errechnete Temperaturen in großformatigen Pouchzellen.....	63
6.1	Ratentest der Zelle NCM_9Ah	63
6.2	NCM_9Ah_9S.....	73
6.3	NCM_18Ah.....	79
6.4	LFP_20Ah	84
7	Fazit und Ausblick.....	89
8	Experimentalteil.....	90
8.1	Materialien.....	90
8.2	Instrumente	90
8.2.1	Trockenraum	90
8.2.2	Zellmanufaktur	91
8.2.3	Trocknungs- und Klimaschränke	91
8.2.4	FBG-Sensorik.....	91
8.2.5	Zelltestsystem.....	92
8.2.6	Mikroskopie	92
8.3	Zellbau Laborpouchzellen.....	93
8.4	Zellbau großformatiger Pouchzellen	93
8.5	Temperaturkalibration.....	95
8.6	Prüfpläne.....	95
8.6.1	Formation der Laborpouchzellen	95

8.6.2	Formation großformatiger Pouchzellen.....	96
8.6.3	Prüfplan der Kalibration von $\Delta\lambda_\epsilon$	96
8.6.4	Prüfplan der Ratenteste	96
8.6.5	Prüfplan zur Bestimmung des Einflusses der Pausenschritte auf λ_ϵ	97
	Abbildungsverzeichnis.....	98
	Tabellenverzeichnis	107
	Abkürzungen.....	108
	Literaturverzeichnis.....	109
9	Anhang	113
	Danksagungen	184

X

1 Einleitung

Die Entwicklung von Lithium-Ionen-Zellen hat seit ihren ersten Schritten, der reversiblen Interkalation von Lithium in Titansulfid in 1976 durch Whittingham enorme Fortschritte gemacht.^[13] Die Entdeckung von Lithium-Kobaltoxid (LCO) als Kathodenmaterial 1980 durch Godshall, bzw. Goodenough und Mizushima war der Wegbereiter für moderne Kathodenmaterialien.^{[14], [15]} Während Godshall's Ansatz eine geschmolzene Salzkomposition aus LiCl-KCl bei einer Arbeitstemperatur von 400 °C als Elektrolyt beinhaltete, konnten Goodenough und Mizushima mit einer LiBF₄-Lösung in Polycarbonat (PC) die Funktionsfähigkeit bei Raumtemperatur erreichen. Mit der Möglichkeit der Interkalation von Lithium in Graphit 1982 durch Yazami et al. wurde 1985 das erste Patent für eine Lithium-Ionen-Batterie (LIB) durch Yoshino eingereicht.^{[16],[17]} Für ihre Verdienste in der Erforschung der LIBs erhielten John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham und Akira Yoshino den Nobelpreis für Chemie im Jahr 2019.^[18]

Der Siegeszug der LIBs hat seit deren Entdeckung kein Ende genommen. Neben den kleinen mobilen Geräten in unserem täglichen Leben, wie Armbanduhren, Mobiltelefone und Laptops, finden sie besonders im Bereich der E-Mobilität als Energiespeicher in Automobilen außerordentliche Beachtung.^{[19]-[23]} Mit der steigenden Größe und Kapazität rücken allerdings Thematiken rund um die Sicherheit der LIBs in den Vordergrund.^{[9], [24]-[27]} Insbesondere das thermische Durchgehen (Thermal Runaway (TR)) der LIBs und die Vermeidung desselben steht darum vermehrt im Fokus.^{[28]-[33]} Abseits von der Forschung an neuartigen und verbesserten Zellkomponenten, wie Kathoden- und Anodenmaterial, Separatoren oder Elektrolyten, sowie deren Zusammenspiel miteinander im Versuch TR zu verhindern, sind Fortschritte in der Überwachung des Zellstatus unerlässlich. Der kritische Faktor der Temperatur im Kern einer LIB spielt gerade bei sehr großen Zellen mit signifikanter Wärmeentwicklung bei hohen Lade- und Entladeraten eine wichtige Rolle und bedarf entsprechend angepasster Sensorik um schnell und präzise Aussagen über den Zustand der Zelle zu treffen.

Neben einer Vielzahl an geeigneten Sensortechniken^[11] bestechen optische Glasfasersensoren, im Besonderen sogenannte Fiber-Bragg-Gitter-Sensoren (FBG-Sensoren) durch ihre Robustheit, kostengünstige Produktion und hohe Messgenauigkeit. Sie wurden bereits in vielzähligen elektrochemischen Systemen erprobt. Darunter fallen auch wässrige Batterien, Brennstoffzellen und Lithium-Ionen-Zellen.^{[74]-[76]} Sie kommen außerdem von Knopfzellen über zylindrische Zellen, hin zu großformatigen Pouchzellen und ganzen Zellpacks zum Einsatz.^{[77]-[80]}

Die, gegenüber dem chemischen und elektrischen Milieu in der Zelle inerten, Glasfasern eignen sich darum hervorragend für die Anwendung im Bereich des Zellkerns. Ein Polymermantel um die Glasfaser schützt zudem vor der Degradation des Glasanteils durch etwaige Spuren von Flusssäure (HF) aus dem Elektrolyten. Zusätzlich ist es möglich die reflektierten Wellenlängen derart anzupassen, dass mehrere Sensoren in eine Glasfaser integriert werden können. Jedoch steht der Anwendung in LIBs die doppelte Sensitivität der Sensoren gegen mechanische Verformung und Temperaturänderungen entgegen. Die Auftrennung des Signals in die zugehörigen Teilbereiche ist demnach die zentrale Problemstellung in der Anwendung dieser Technologie, welche auch Teil der vorliegenden Arbeit darstellt.

Der nachfolgend beschriebene Ansatz zeigt die Messung von Temperaturen im Inneren von großformatigen Lithiumionenpouchzellen, möglich gemacht durch die Kalibration der Sensorsignale der verbauten FBG-Sensoren auf den Ladezustand (State of Charge (SoC)) der verwendeten Zelle. Zunutze gemacht wird sich hierbei die Volumenausdehnung der Elektrodenmaterialien, hervorgerufen durch Interkalation von Lithium ins Trägermaterial, welche eine messbare Änderung des Innendruckes der Pouchtasche zufolge hat.

Neben den Ergebnissen der Anwendung dieses Ansatzes, welche durch Temperaturentwicklung durch erhöhte Entladeraten in Lithium-Ionen-Zellen, mit Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan (NCM) /Graphit bzw. Lithium-Eisenphosphat (LFP) /Graphit als Elektrodenmaterialien, dargestellt werden, werden außerdem im Verlauf der Arbeit die Aussagekraft der FBG-Sensoren auf Prozesse der verwendete Zellchemien diskutiert.

2 Theoretischer Hintergrund

In den folgenden Abschnitten werden die für diese Arbeit relevanten wissenschaftlichen Grundlagen behandelt, die für die Arbeit mit FBG-Sensoren in Lithium-Ionen-Zellen entscheidend sind. Sie haben nicht nur Einfluss auf die Messdaten der FBG-Sensoren selbst, sondern können sich auch auf die Leistungsfähigkeit der Zelle auswirken. Auf ihnen basieren die Beobachtungen des Zellverhaltens während der Zyklen und die Schlussfolgerungen, die aus den Messergebnissen der FBG-Sensoren gezogen werden. Darüber hinaus wird die Funktionsweise der FBG-Sensoren sowie ihre derzeitige Einordnung im Vergleich zu anderen Sensortypen, die Temperaturen direkt oder indirekt messen bzw. Lichtwellenleiter als Basiskomponente verwenden, behandelt.

2.1 Lithium-Ionen-Zellen

Das Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle besteht im Prozess der Speicherung elektrischer Energie in Form von chemischer Energie (Laden) und im wieder Freisetzen der gespeicherten Energie (Entladen) als abgreifbarer elektrischer Strom. Allgemein besteht der Aufbau einer Zelle aus einer Anode, welche Lithium während dem Ladeprozess aufnimmt, sowie einer Kathode, welche den umgekehrten Prozess unternimmt. Diese beiden Schichten sind getrennt durch einen Separator. Außerdem benötigt man ein Ionenleitfähiges Medium (Elektrolyt) um die Funktion zu gewährleisten. Die Variationen an Kombinationen möglicher Zellmaterialien, ist vielzählig und Gegenstand weiter voranschreitender Forschung. Im Folgenden wird kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenkombinationen NCM/Graphit und LFP/Graphit eingegangen.

2.1.1 Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid (NCM)/Graphit Zellen

NCM vs. Graphit Zellen gehören zu den gängigsten Zelltypen im Bereich der elektrifizierten Automobile, mit spezifischen Kapazitäten von bis zu 200 mAh/g für Material hohen Nickelgehalts (NCM811).^[34] Die schichtweise aufgebauten Mischoxide variieren in der Zusammensetzung ihres Metallgehalts mit der allgemeinen Summenformel $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ und werden u. a. abgekürzt als NCM111 für $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ bzw. NCM622 für $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, etc. Durch Erhöhen des Nickelgehaltes steigt zwar die spezifische Kapazität im Vergleich an, jedoch geschieht dies sowohl auf Kosten der Lebensdauer durch Kapazitätsverlust mit der Laufzeit^{[35],[36]}, als auch auf Kosten der

Temperaturstabilität.^[37] Der Zelltyp operiert typischerweise im Spannungsbereich zwischen 3.0 V und 4.2 V mit einer Nennspannung U_N von ca. 3.6 V. Der Spannungsverlauf während dem Laden und Entladen unterscheidet sich von anderen Kathodenmaterialien, wie bspw. LFP. Er zeigt eine stetig steigende/fallende Spannung mit dem SoC und bildet keine Spannungsplateaus, also Zustände nahezu gleichbleibender Spannung über den Lade-/Entladezeitraum, aus. In der vorliegenden Arbeit wurde NCM111 verwendet.

2.1.2 Lithium-Eisenphosphat (LFP)/Graphit Zellen

Im Gegensatz zu den bekannten Lithium Metalloxiden besitzt die Elektrodenkombination bestehend aus LFP vs. Graphit eine niedrigere Nennspannung von ca. 3.2 V, bieten jedoch eine Reihe von Vorteilen. So sind die einzelnen Elemente zur Herstellung von LFP zu niedrigen Kosten reichlich vorhanden. Außerdem besitzt es eine hohe theoretische Kapazität von 170 mAh/g. Der allerwichtigste Grund jedoch, LFP/Graphit Zellen zu nutzen ist der Sicherheitsaspekt. LFP/Graphit Zellen sind außerordentlich Temperaturstabil und eine unsachgemäße Nutzung führt selten zu einem thermischen Durchgehen. Zusätzlich zeigen sie einen sehr flachen Spannungsverlauf, was die Einschränkung des Spannungsfensters ermöglicht ohne auf viel Leistung zu verzichten. Lithiumeisenphosphat besitzt an sich eine niedrige elektrische Leitfähigkeit und ist daher von Verbesserungen des reinen Material abhängig, wie bspw. Kohlenstoffbeschichtungen.^{[38]-[42]}

2.1.3 Überspannungen und Spannungshysterese

Für diese Arbeit zusätzlich von Bedeutung sind die sogenannte Überspannung und die Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage (OCV)) - Hysterese. Die Überspannung beschreibt eine Spannungsdifferenz abweichend von der Nennspannung des Systems, welche mit der Stärke des angelegten Stroms steigt. Sie ist begründet in diversen Prozessen in der Zelle, welche thermodynamisch betrachtet bei einer bestimmten Spannung ablaufen sollten, jedoch aufgrund kinetischer Hemmung erst bei abweichender Spannung geschehen. Für Ladeprozesse sind diese Überspannungen positiv, für Entladeprozesse negativ. Ab dem Sprung in die OCV-Phase ändert sich die Spannung hin zu einem Gleichgewicht, welches für Laden und Entladen für denselben SoC trotzdem unterschiedlich ist. Diese zeitlich verzögerte Änderung der Spannung mit Wegfall des angelegten Stroms und die Abweichung der Spannung zwischen Lade- und Entladeprozess in der Leerlaufspannungsphase wird OCV-Hysterese genannt.^{[43]-[45]}

Für NCM und LFP sind diese Effekte gut untersucht und wurden sogar verglichen. Ovejas et al. zeigen, dass die OCV-Hysteresen von NCM/Graphit und LFP/Graphit aufgrund des gleichen Anodenmaterials (Graphit) deutliche Übereinstimmungen aufzeigen.^[46] Außerdem beschreiben sie einen Zusammenhang von Hysterese und Diffusionsprozessen in der Zelle, welche vom SoC abhängig sind.^[47] An dieser Stelle sei angemerkt, dass Auffälligkeiten in der Hysterese zwischen beiden Zelltypen bezüglich des SoCs leicht verschoben sind. Dies hängt mit dem Aufbau der Zelle zusammen. Unterschiede in den Zusammensetzungen in Elektrodenbeschichtungen, insbesondere bei Graphitelektroden, wie die prozentuale Menge an Aktivmaterial, aber auch ein unterschiedliches „Balancing“ der Zellen (Flächenbeladungsquotient Kathode gegen Anode) sorgen bei gleicher Lithiierung der Anode für unterschiedlich gemessene SoCs.

2.2 Temperaturänderungen in Lithium-Ionen-Zellen

Wärmeentwicklung innerhalb des Zellstapels ist eines der wichtigsten Kriterien in der Entwicklung von Li-Ionen Pouchzellen. Sie beeinflusst bedeutende Parameter in der Planung einer Zelle, wie z.B. Elektrodenauswahl, Zellstapelhöhe und maximale Bestromungsraten und spielt eine entscheidende Rolle in für die Langlebigkeit einer Zelle, sowie deren Leistung und weiterführend die Auslegung von ganzen Zellmodulen, als auch deren Kühlkonzepte.

Unterschieden werden kann allgemein zwischen irreversibler und reversibler Wärmeentwicklung.^[48] Unter irreversibler Wärmeentwicklung fallen sämtliche Prozesse in der Zelle, die abseits der gewünschten, komplikationslosen Funktion der Zelle auftreten. So trägt zum einen der Widerstand für den Elektronentransport im Ableiter und den Elektrodenmaterialien einen Anteil an der Wärmeentwicklung, sowie der Widerstand des Ionentransports im Elektrolyten. Da die Elektronenleitfähigkeit klassischerweise sehr viel größer ist als die Ionenleitfähigkeit hat letztere einen stärkeren Anteil an dieser Art der Wärmeentwicklung. Zum anderen trägt die kinetische gehemmte Reaktion des Elektronentransfers zur Wärmeentwicklung bei. Dieser Prozess beschreibt das Potential der Oberflächenüberspannung, welche nötig ist die Elektronenübertragungsreaktion anzustoßen. Die Energie, welche hierfür aufgebracht werden muss, wird in Wärme umgewandelt. Ein weiterer Punkt ist die Lithiumdiffusion, nach erfolgter Interkalation im Elektrodenmaterial. Besonders bei hohen Lade- und Entladeraten wird ein Lithiierungsgradient innerhalb einzelner Aktivmaterialpartikel erzeugt. Der Prozess des Einstellens eines Gleichgewichts ist hierbei stets exotherm und stark abhängig vom SoC.

Unter die Prozesse, verantwortlich für irreversible Wärmeentwicklung, fallen außerdem sämtliche Nebenreaktionen in Lithium-Ionen-Zellen, welche bevorzugt bei erhöhten Betriebstemperaturen ablaufen, wie Gasentwicklung, Bildung der SEI, Reaktionen des Elektrolyten mit Aktivmaterialien oder mit vorhandenem Lithium Plating.

Die reversible Wärmeentwicklung besteht aus sämtlichen aufgrund von Entropie entstehenden Temperaturänderungen der reversiblen Prozesse in der Zelle, wie die Interkalation von Lithium in das Anoden- und Kathodenmaterial (abzüglich dem kinetisch gehemmten Anteil des Gesamtprozesses). Das bedeutet, Wärmeenergie, erzeugt während dem Ladeprozess, wird im Entladeprozess wieder absorbiert und umgekehrt. Der Anteil an gemessener Wärme aus reversiblen Prozessen zeigt sich besonders in kleinen Lade- und Entladeraten, aufgrund des geringeren Anteils an Wärme aus kinetisch gehemmten Prozessen.^{[49]–[51]}

2.3 Volumenänderungen in Lithium-Ionen-Zellen

Neben der Temperatur ist der Innendruck einer Zelle eine weitere physikalische Größe von signifikanter Bedeutung. Es kann prinzipiell unterschieden werden zwischen reversiblen Druckeinflüssen, der Interkalation von Lithium in die Elektrodenschichten, damit verbundene Phasen- und Volumenänderungen und irreversiblen Druckeinflüssen, das Wachstum der SEI und CEI und gleichzeitige Gasentstehung durch den Elektrolyten oder Lithium Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche (Lithium Plating). Während reversible Druckänderungen verteilt über einen Lade-, Entladezyklus in der Zelle ein Resultat der Interkalation von Lithium in die verwendeten Elektroden ist, sind irreversible Druckänderungen die Folge der regulären Alterung oder des Einflusses externer physikalischer Parameter, wie Temperatur und evtl. Druck. Im Folgenden wird auf die Interkalation der Lithiumionen in den für diese Arbeit relevanten Elektrodenmaterialien und der Einfluss dessen auf das Volumen eingegangen.

2.3.1 Graphit

Lithium-Ionen-freies Graphit (C_6) besteht aus schichtweise hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen und besitzt die Raumgruppe $P6_3/mmc$. Dabei sind die Hexagone der Schichten jeweils alternierend verschoben und bilden eine AB-Stapelstruktur.^[52] Während des Ladeprozesses (Graphit als Anode) interkaliert Lithium zwischen die Kohlenstoffschichten.

Mit steigendem Lithiumgehalt in der Graphitstruktur ändert sich diese Stapelstruktur für halbgefülltes Graphit, $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ (LiC_{12}), in eine ABBA-Stapelstruktur, und vollständig gefülltes Graphit, LiC_6 , in eine AA-Stapelstruktur mit veränderten Zellstrukturparametern und gehören der Raumgruppe P6/mmm an. Im Bereich geringer Lithiierung für $x < 0,25$ in Li_xC_6 finden hierbei mehrere Phasenübergänge mit einem nahezu linearen Anstieg der Abstände der Kohlenstoffschichten statt. Für Lithiumgehalter zwischen $0,25 < x < 0,45$ sind Mischphasen mit steigendem LiC_{12} -Anteil vorhanden, gefolgt von lediglich detektierten LiC_{12} zwischen $0,45 < x < 0,6$. Im weiteren Verlauf des Ladens zeigt sich eine Mischphase aus $\text{LiC}_{12}/\text{LiC}_6$ bis $x < 0,85$, gefolgt von einer reinen LiC_6 bis $x = 1$. Hierbei steigt das Volumen der Graphitschicht im Vergleich zum unlithiiertem Graphit um 6,1 % für $x = 0,5$ und 13,2 % für $x = 0,95$.^[53] Die einzelnen Graphitphasen sind in *post mortem* Untersuchungen auch optisch erfassbar. LiC_{12} weist hierbei eine violette Färbung auf, während LiC_6 eine signifikante goldene Farbe zeigt. In einlagigen, kleinformatigen Pouchzellformaten zeigt sich die vollgeladene Graphitanode als durchgehende goldene gefärbte Fläche umrandet von einem ca. 1 mm breiten violetten Streifen, an deren Ende die Überlappung von Anode und Kathode endet.^[54] Mithilfe einer *operando* Mikroskop Methode konnte Lu et al. 2023 die Beladung von Graphit als Querschnitt aufzeichnen und die Phasenänderungen im Graphit als farbige Übergänge, sowie die Entstehung von Lithium Plating (Ablagerung von elementarem Lithium auf der Anodenoberfläche) zeigen.^[55]



Abb. 2.1: Geladene Graphitanode einer NCM111/Graphit-Vollzelle nach der Zelloffnung. Die farblichen Stufen sind folge der unterschiedlichen Lithiierungsgrade.

2.3.2 Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid

Die schichtweise aufgebauten Metalloxide bestehen aus kubisch dicht gepackten Sauerstoffschichten, wobei Metallionen die Zentren der oktaedrisch angeordneten Sauerstoffatome besetzen. Dabei sind die Oktaeder kantenverknüpft und bilden so eine Schichtstruktur, welche eine ABC-Stapelstruktur erzeugen.^[56] Die Interkalation von Lithium findet hierbei in die Zwischenschichten der Struktur statt. Durch diese Art der Interkalation erhöht sich der Abstand der Schichten, die übergeordnete Struktur bleibt anders als beispielweise im Graphit gleich. Durch die Schichten kann die Lithiumdiffusion in zwei Dimensionen parallel zu den Schichten stattfinden. Insgesamt sinkt das Volumen der NCM-Struktur über den Verlauf des Ladens der Zelle. Dabei erhöht sich die maximale Änderung des Volumens mit dem Ni-Gehalt im verwendetem NCM-Material. Während das Volumen von NCM111 innerhalb eines Ladevorgangs in Halbzellen gegen Lithium in einem Spannungsfenster von 3,6 V bis 4,6 V um ca. 2-3 % abnimmt, hat NCM811 als Ni-reiches Material Volumenänderungen im selben Spannungsbereich um die 7 %.^{[57], [58]} Die geringe Volumenänderung durch NCM111 trägt maßgeblich zu einer langen Zyklustabilität bei. Jedoch können NCM-Materialien mit höheren Ni-Gehältern größere Kapazitäten liefern.

2.3.3 Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4)

Lithiumeisenphosphat kristallisiert in einer Olivinstruktur mit einem orthorhombischen Kristallsystem und besitzt die Raumgruppe $Pnma$.^[59] Die Sauerstoffatome bilden eine beinah hexagonal dichteste Packung in deren Oktaederlücken sich Lithium und Eisenatome befinden. Die Tetraederlücken werden von Phosphoratomen besetzt. Bedingt durch die Struktur haben die Lithiumionen nur einen eindimensionalen Diffusionsweg im Material, wodurch die Ionenleitfähigkeit des Materials deutlich geringer ist als bei NCM111-Material.^[60] Durch das Laden der Zelle verringert sich das Volumen des Aktivmaterials um bis zu ca. 6,8 %.^[61]

2.4 Sensortechnologie zur Temperaturüberwachung in Lithium-Ionen-Zellen

Im laufenden Betrieb von Lithium-Ionen-Zellen sind geeignete Sensoren zur Temperaturüberwachung von größter Wichtigkeit um Sicherheitsrisiken auszuschließen und Thermisches Durchgehen zu verhindern. Unterschieden werden kann hierbei zwischen kontaktierten Sensoren, jene welche invasiv in die Zelle eingebaut werden müssen und dementsprechend die Elektrochemie durch ihre Präsenz physikalisch beeinflussen könnten, und kontaktlosen Sensortechniken, wie bspw. die elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS), welche die Temperaturmessung mithilfe des Wechselstromwiderstands ermöglichen.^{[11], [62], [63]}

Die EIS lässt interne Temperaturen allerdings nur in Zuständen, welche sich im Gleichgewicht befinden, bestimmen. Sie ist anfällig für Temperaturschwankungen selbst, was bedeutet, dass ein System welches sich gerade abkühlt oder erwärmt ungeeignet ist. Außerdem reagiert sie auf minimale geometrische Änderungen, welche den Widerstand beeinflussen, wie der Abstand der Elektroden. Diese Änderungen kann das Wachsen der Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (solid electrolyte interphase (SEI)) oder Gasbildung beinhalten, und sorgt demnach bei gealterten Zellen für Ungenauigkeiten.

Eine weitaus genauere Messung ermöglichen fest verbaute Sensorarten, die die Temperatur nicht nur präzise, sondern auch kontinuierlich aufzeichnen können. Darunter fallen Thermoelemente, und Thermistoren/Widerstandsthermometer, sowie die unter diesen Kategorien fallenden Untervarianten.

2.4.1 Thermoelemente

Thermoelemente bestehen aus zwei elektrischen Leiter unterschiedlicher Metalle, welche an einem Ende miteinander verbunden sind. Bei Auftreten einer Temperaturänderung entsteht entlang der elektrischen Leiter jeweils ein Spannungsgefälle, nach dem sogenannten Seebeck-Effekt, welche mithilfe einer Referenztemperatur an einer Überleitung der Metalle zu Kupferdrähten als messbare Spannungsdifferenz beider metallischen elektrischen Leiter abgegriffen werden kann. Auf diese Weise lassen sich Temperaturen an der Verbundstelle der verwendeten Metalle messen. Die Vorteile dieser Sensorik liegen in den niedrigen Herstellungskosten, günstige Größe für die Anwendung in LIBs und dem großen messbaren Temperaturbereich.^[64] Gerade Letzterer kann genutzt werden um die Temperaturen beim TR der LIBs aufzunehmen.^[65] Interne

Temperaturmessungen in zylindrischen LIBs und Pouch Zellen sind möglich und zeigen auch den deutlichen Unterschied zwischen Kern- und Außentemperatur.^{[66], [67]} Jedoch sind Thermoelemente vergleichsweise groß und verhältnismäßig invasiv. Sie erfordern erheblichen experimentellen Aufwand um eine sichere Applikation zu gewährleisten. Während dieser Nachteil bei zylindrischen Zellen aufgrund des Aufrollens der Elektroden und einem so erzeugten Hohlraum relativ gering ausfällt, kommt dieser bei dicht gepackten Pouchzellen stärker zum Tragen.

2.4.2 Thermistoren und Widerstandsthermometer

Thermistoren (thermally-sensitive resistors) sind elektrische Widerstände, die auf die Umgebungstemperatur reagieren. Sie bestehen in der Regel aus Keramik, Polymeren oder Metalloxiden. Es wird unterschieden zwischen Heiß- und Kaltleitern. Erstere besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC), was bedeutet, dass ihr Widerstand mit steigender Temperatur fällt, während letztere einen positiven Temperaturkoeffizienten (PTC) mit dem umgekehrten Verhalten des Widerstandes aufweisen. Ihr Verhalten kann bei kleinen Temperaturänderungen linear beschrieben werden durch

$$\Delta R = k_T * \Delta T \quad [2.2]$$

mit der Änderung des Widerstands ΔR , einem Temperaturkoeffizienten k_T und der Temperaturänderung ΔT .^[68] Für die Anwendung in Lithium-Ionen-Zellen wird insbesonders die NTC-Variante bevorzugt. Ihr Vorteil gegenüber Sensoren anderer Klassen liegt vor allem in der schnellen Reaktion auf Temperaturänderungen und den niedrigen Herstellungskosten.^[69] Eine Anwendung innerhalb zylindrischer und Pouchzellen gelang Fleming et al. durch Beschichtung der Sensoren mit einer 1 µm dicken Parylene C Schicht um den korrosiven Eigenschaften des Elektrolyten zu entgehen.^[70] NTC-Sensoren wurden für diese Arbeit als Referenzsensoren außerhalb der Zelle auf der Zelloberfläche verwendet.

Nahe verwandt mit den Thermistoren sind die Widerstandsthermometer. Sie unterscheiden sich von den Thermistoren dadurch, dass sie aus reinen Metallen bestehen und einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen. Sie werden ebenfalls zur Temperaturmessung im Inneren von Zellen eingesetzt.^{[71], [72]} Am gebräuchlichsten sind Versionen aus Platin (Pt-100, Pt-1000).

2.5 Faser-Bragg-Gitter(FBG)-Sensoren

FBG-Sensoren gehören zur Klasse der optischen Sensoren und nutzen das Prinzip der Wellenlängenreflexion entlang eines im Kern einer Glasfaser befindlichen Gitters mit periodischen Abständen, welches mithilfe von UV-Licht in die Glasfaser eingeschrieben wird. Diese Gitter sind etwa 1 cm breit (entlang der Glasfaser) und reflektieren eine Bandbreite an Wellenlängen, welche sich destruktiv überlagern, mit Ausnahme der Wellenlänge, für welche die Bragg Gleichung erfüllt ist:

$$\lambda_{ref} = 2n_{ref}\Lambda \quad [2.3]$$

Mit dem Brechungsindex n_{ref} und der Indexmodulation Λ des Gitters. Abb. 2.2 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus einer Glasfaser mit zwei Bragg-Gittern.

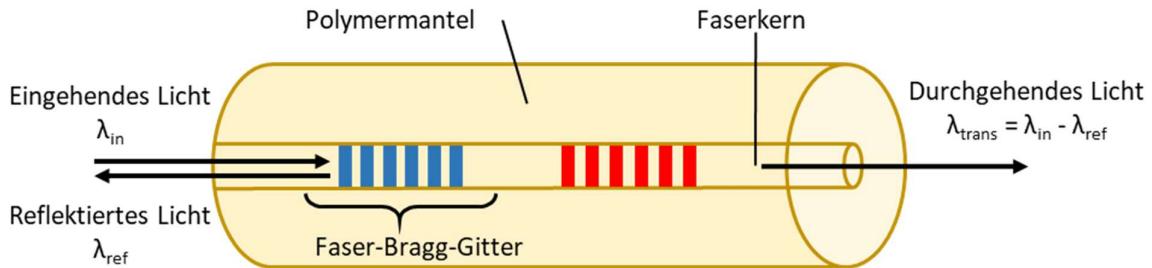


Abb. 2.2: Schematische Darstellung einer Glasfaser mit zwei Faser-Bragg-Gittern.

Durch mechanische Veränderung der Modulation verändert sich daher auch die reflektierte Wellenlänge. Darunter fallen Änderungen in der Spannung (mechanischer Zug parallel zum Lichtwellenleiter), Änderungen in der Temperatur (Ausdehnung des Lichtwellenleiters), Änderungen im Druck (Orthogonal zum Lichtwellenleiter). Letztere können aufgrund der geringen Wellenlängenänderung bei hohen Druckänderungen jedoch vernachlässigt werden. Die Änderung der Wellenlänge $\Delta\lambda_{ref}$ durch mechanische Spannung entlang der Glasfaser kann beschrieben werden durch:

$$\Delta\lambda_{ref} = \lambda_{ref}(1 - \rho_e)\varepsilon \quad [2.4]$$

Wobei ε die aufgebrachte Spannung darstellt und ρ_e den photoelastischen Koeffizienten der Glasfaser. Temperaturänderungen können dargestellt werden als:

$$\Delta\lambda_{ref} = \lambda_{ref}(1 + \xi)\Delta T \quad [2.5]$$

mit der Temperaturänderung ΔT und dem thermo-optischen Koeffizienten ξ der Glasfaser.^[73]

3 Installation der FBG-Sensorik

Die in den folgenden Teilkapiteln dargestellten Themen beschreiben die notwendigen Überlegungen für einen sicheren und komplikationslosen Einsatz von FBG-Sensorik in Lithium-Ionen-Pouchzellen. Um dies zu gewährleisten, sind die Integrationsfähigkeit der Lichtwellenleiter in Abhängigkeit vom Aufbau der Lithium-Ionen-Zelle und ihre Beständigkeit gegenüber dem chemischen Milieu, insbesondere dem Elektrolyten, von Bedeutung. Weiterhin muss sichergestellt werden, dass die Dichtigkeit der Pouchzelle an der Austrittsstelle der Glasfaser nicht beeinträchtigt wird. Darüber hinaus spielt die Positionierung der Glasfaser eine entscheidende Rolle, um die Funktionalität der Zelle zu gewährleisten. Hier ist insbesondere der Einfluss der Faser auf die Prozesse während der Formgebung zu prüfen. Schließlich kann auch eine mögliche Rückgewinnung der Glasfaser am Ende der Lebensdauer der Zelle und eine Wiederverwendung in Betracht gezogen werden.

3.1 Elektrolytbeständigkeit der Glasfaser

Für interne Temperaturmessungen mit Glasfasersensoren ist die Beständigkeit der Sensoren gegenüber dem chemischen Milieu im Kontakt mit dem Elektrolyten von entscheidender Bedeutung. Um einen genaueren Einblick in die Elektrolytbeständigkeit der verwendeten Glasfasern zu erhalten, wurden Glasfaserstücke für zwei Wochen bei 45 °C in den für den Zellaufbau verwendeten Elektrolyten eingelegt. Dabei wurde zum einen ein Glasfaserstück (Probe I) nur in den Elektrolyten eingelegt. Um zusätzlich den Einfluss von eventuell vorhandenem Wasser und eventuell daraus reagierender Flusssäure zu untersuchen, wurde ein weiteres Glasfaserstück in Elektrolyt eingelegt, der zuvor mit etwas Wasser versetzt wurde (Probe II). Anschließend wurden beide Proben mikroskopisch auf mögliche Korrosion oder andere optische Veränderungen untersucht. Abb. 3.1 zeigt die mikroskopischen Aufnahmen der Glasfaserstücke nach zwei Wochen.

Während Probe I keine Auffälligkeiten zeigt, haben sich auf Probe II Ablagerungen gebildet. Diese bestehen vermutlich aus dem im Elektrolyten enthaltenen Ethylenkarbonat, das sich beim Trocknen abgesetzt hat. Abgesehen davon erscheinen jedoch beide Glasfaserstücke bis auf die bei der Präparation mechanisch zugefügten Bruchstellen völlig intakt. Da alle verwendeten Glasfasern mit FBG-Sensoren mit einer Polymerummantelung versehen sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Glasfaser durch den Elektrolyten nicht angegriffen wird. Insbesondere bei Probe I ist der intakte Faserkern deutlich zu erkennen.

Aufgrund der möglichen Bildung von Flussäure in den Zellen ist es besonders wichtig, beim Zusammenbau der Zelle auf absolute Trockenheit zu achten. Als praktisches Beispiel für die Stabilität der Glasfaser gegenüber dem Elektrolyten kann die Zelle NCM_9Ah betrachtet werden. Die eingebaute Glasfaser befand sich über zwei Jahre in der aktiven Zelle. Während der gesamten Zeit kam es zu keiner Beeinträchtigung der Funktion der Zelle und zu keinem Ausfall der Sensoren.

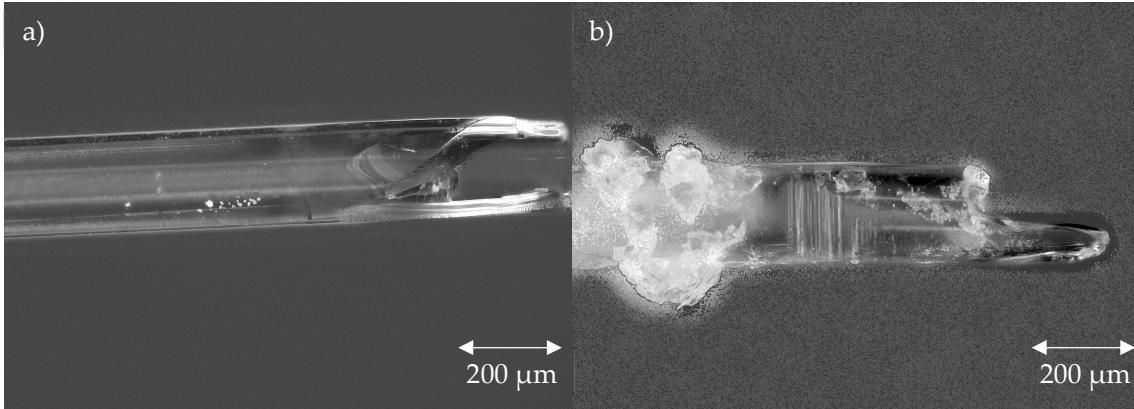


Abb. 3.1: Mikroskopieaufnahmen zweier Glasfaserstücke, wobei die Probe I in a) zwei Wochen bei 45 °C in Elektrolyt eingelegt war und Probe II in b) zwei Wochen bei 45 °C in Elektrolyt, welcher zusätzlich mit Wasser versetzt wurde, eingelegt war.

3.2 Zellversiegelung mit Glasfaser und Rückgewinnung

In der weiteren Zellmontage ist die Dichtigkeit der Lithium-Ionen-Zelle ein besonderes Qualitäts- und Sicherheitsmerkmal. Mögliche Undichtigkeiten und die damit einhergehende Verringerung des Elektrolytvolumens in der Zelle können unter anderem zu Selbstentladung, Kapazitätsverlust, erhöhten Innenwiderständen und Ablagerungen von metallischem Lithium auf der Elektrodenoberfläche führen.^[81] Bei den für diese Arbeit gefertigten Zellen, die mit Glasfasern versehen sind, muss neben der Sicherstellung der Dichtigkeit des Pouchbeutels auch die Unversehrtheit der Glasfasern und damit die Funktionsfähigkeit der FBG-Sensoren erfüllt sein. Beim Versiegelungsprozess wird die Polypropylenschicht auf der Innenseite der Pouchtasche mit Hilfe von zwei Siegelschienen bei 180 °C thermisch aufgeschmolzen und mit 6 bar mechanisch verpresst. Anschließend wird mit zwei Siegelbalken bei ca. 20 °C mit gleichem Druck erneut verpresst, um die Siegelfläche beim Abkühlen in Position zu halten. Das Ergebnis ist eine 1 cm breite Siegelnahrt. Abb. 3.2 zeigt zwei Siegelnähte unterschiedlicher Zellen mit eingearbeiteter

Glasfaser. Diese wurde zwischen die Pouchfolien eingelegt und gegen Verrutschen fixiert. Obwohl die Glasfaser deutlich sichtbar aus der Siegelnahrt herausragt, bleiben die Zellen dicht. Zudem wird die Faser durch den mechanischen Druck beim Verschweißen nicht gebrochen, so dass die Sensoren ihre Funktion behalten. Die nun fest mit Polypropylen umhüllte Faser kann sich nicht mehr bewegen. Die Gefahr eines Faserbruchs beim Transport der Zelle ist dadurch stark erhöht und erfordert erhöhte Vorsicht.

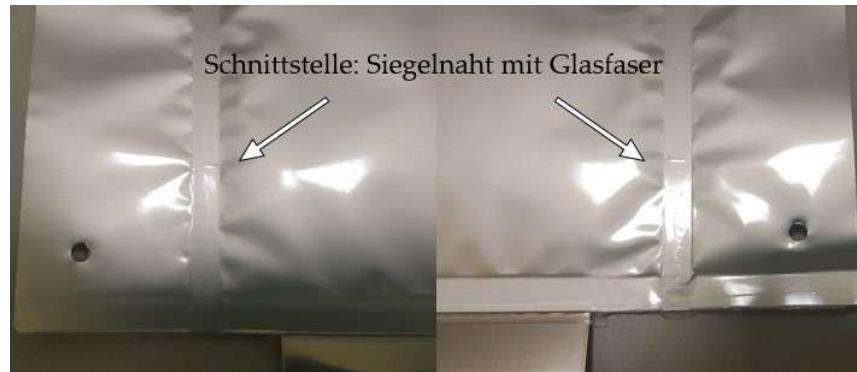


Abb. 3.2: Eintritts- und Austrittspunkt der Glasfaser in die Zelle. Beim Versiegeln der Seiten wurde die Glasfaser lediglich zwischen die Pouchfolien gelegt.

Die verwendete Faser kann auch aus der Siegelnahrt entfernt werden. Nach dem Entfernen der Elektrodenreste nach dem Öffnen der Zelle können die beiden Pouchfolien durch Erwärmen der Siegelnahrt auf ca. 180-200 °C voneinander getrennt werden und die eingelegte Glasfaser kann aus dem thermisch erweichten Polypropylen herausgelöst und ohne Beeinträchtigung wiederverwendet werden.

3.3 Positionierung der Faser in Laborpouchzellen

Zunächst wurde der Einbau der FBG-Faser in einlagige Labor-Pouchzellen untersucht. Die Herstellung dieser Zellen ist mit deutlich geringerem Aufwand verbunden und bietet dennoch die Möglichkeit, wesentliche Rückschlüsse auf mögliche Herausforderungen und Einflüsse der Faser auf die Funktionalität einer Pouchzelle zu ziehen. Zu diesem Zweck wurden mehrere Zellen, bestehend aus doppelseitig beschichteten Kathoden und Anoden, hergestellt und Glasfaserstücke in verschiedene Bereiche des Zellstapels eingebracht.

Innerhalb der Zelle wurden zwei Möglichkeiten für die Positionierung der Glasfaser getestet (siehe Abb. 3.3). Zum einen wurde die Position im Zellstapel zwischen Anode und Separator (Position I, Abb. 3.3a) getestet, zum anderen die Position auf dem Zellstapel auf der Rückseite der Kathode (Position II, Abb. 3.3b).

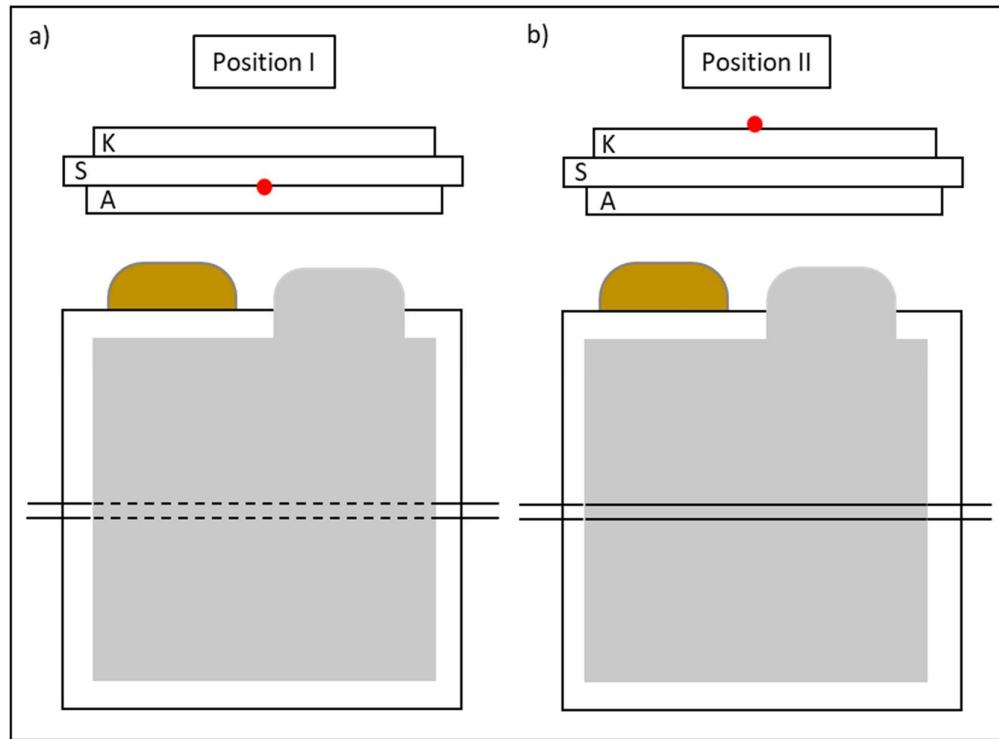


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der erprobten Positionierungen der Glasfaser in Laborpouchzellen: a) Position I mit der Glasfaser im Zellstapel und b) Position II mit der Faser auf dem Zellstapel. Die genaue Position der FBG-Sensoren ist rot gekennzeichnet.

Abb. 3.4 zeigt eine Zelle, die bereits verpackt und mit Elektrolyt gefüllt ist, wobei die Faser in Position I mittig auf dem Zellstapel positioniert ist. Anhand der sich abzeichnenden Spur auf der Zelloberfläche ist eine leicht gekrümmte Form der Glasfaser zu erkennen. Dies deutet auf eine leichte Verschiebung der Faser während des Versiegelungsprozesses hin, obwohl die Faser in allen Zellen mit Klebeband fixiert ist.

Polyethylenterephthalat (PET)-Klebebänder wurden verwendet, um die Fasern in den Zellen zu fixieren. Dieses Klebeband wird standardmäßig in allen Labor-Pouchzellen und großformatigen Zellen zur Fixierung des Zellstapels verwendet. Obwohl PET im Verdacht steht, ein Redoxsystem zu erzeugen, das die Selbstentladung in den Zellen begünstigt,^[82]

wird sein Einfluss als gering eingeschätzt, insbesondere bei relativ großen Zellen mit einem geringen Anteil an PET-haltigen Klebestreifen. Auf Klebestreifen auf dem Zellstapel selbst wurde verzichtet, da vermutet wurde, dass eine Fixierung der Faser auf dem aktiven Elektrodenmaterial (Position I) Einflüsse auf die elektrochemischen Prozesse der Zelle haben könnte.



Abb. 3.4: Foto einer einlagigen NCM111/Graphit-Laborpouchzelle. Die auf dem Zellstapel positionierte, integrierte Glasfaser zeichnet sich deutlich durch die Pouchfolie ab.

Die Positionierung der Faser im Zellstapel (Position I) birgt das Risiko, die elektrochemischen Prozesse in den aktiven Bereichen der Zelle zu beeinflussen. Ein solches Phänomen wurde von Bae et al. untersucht, in deren Studie die Glasfaser direkt während des Beschichtungsprozess in die Anode integriert wurde.^[83] Diese Art der Implementierung reduziert aufgrund des Volumens der Faser jedoch lokal die Menge an aktivem Material, was wiederum zu einer reduzierten Kapazität der Zelle führt. Im Gegensatz dazu wurde die Glasfaser in der hier vorliegenden Arbeit zwischen Anode und Separator eingebracht, um die Anode als Ganzes mit einer gleichmäßigen Beschichtung intakt zu halten und den FBG-Sensor zugleich nahe an den Ort der elektrochemischen Prozesse im Graphit zu positionieren. Zur Überprüfung der Funktionalität der Zellen mit verbauter Glasfaser wurden die Strom- und Spannungsverläufe sowie die Kapazitäten der Formation und einer darauffolgenden Zyklierung betrachtet und mit einer Referenzzelle verglichen. Diese sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die Zellen verhalten sich identisch mit Ausnahme der Zelle, welche die Glasfaser in Position II verbaut hat. Bei dieser sind die Ladekapazitäten für die ersten

beiden Zyklen nach dem Formationszyklus erhöht (Zyklus 2 und 3). Dies sorgt im Spannungs- und Stromstärkediagramm für einen zeitlichen Versatz.

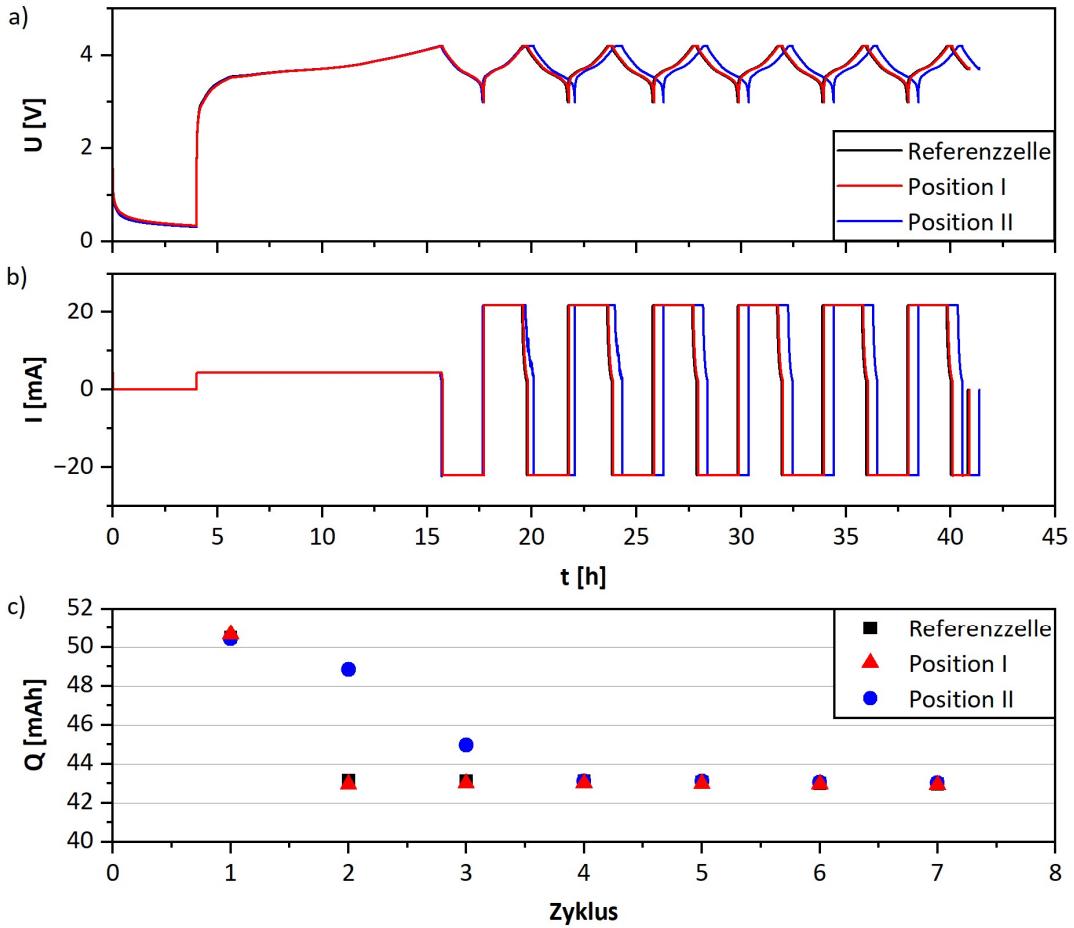


Abb. 3.5: Darstellung der Formationsdaten dreier einlagiger NCM111 vs. Graphit Laborpouchzellen (eine Referenzzelle ohne Glasfaser, eine Zelle mit der Glasfaser in Position I und eine Zelle mit der Glasfaser in Position II) mit a) dem Spannungsverlauf, b) den Stromstärken und c) den Ladekapazitäten der Formationszyklen.

Im Anschluss an die elektrochemischen Tests wurden die Zellen in vollgeladenem Zustand geöffnet und die Elektroden optisch begutachtet. Auf der Kathode konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Um einen möglichen Einfluss der Faser auf der Anode zu untersuchen, wurde sich der charakteristischen Farbänderung des Graphits als Funktion des Lithiierungszustands bedient. Abb. 3.6 zeigt die Graphitanode einer im vollgeladenen Zustand geöffneten Zelle, deren Glasfaser zwischen Anode und Separator (Position I) installiert war. Es zeigt sich deutlich, dass der Graphit in diesem Bereich der Faser

elektrochemisch nicht zugänglich ist, womit diese Art des Glasfasereinbaus einen deutlichen Einfluss auf die Funktion der Zelle ausübt. Dadurch sinkt die mögliche maximale Kapazität der Zelle.

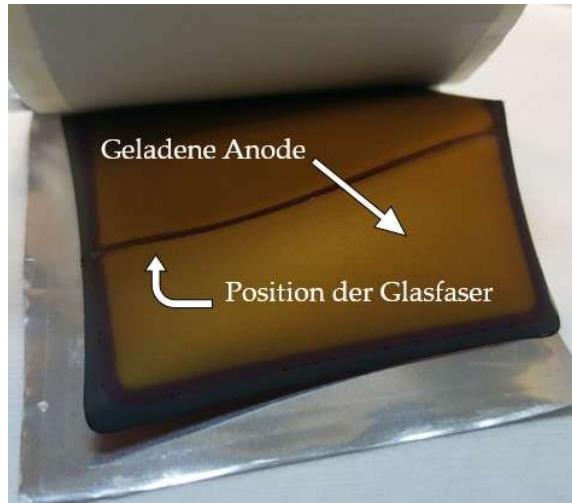


Abb. 3.6: Zellöffnung einer vollgeladenen NCM111/Graphit-Laborpouchzelle, deren Glasfaser zwischen Anode und Separator positioniert war. Auf der Anode zeichnet sich der Bereich, welcher elektrochemisch nicht zugänglich war, deutlich ab.

Im zweiten Ansatz wurde die Glasfaser auf dem Zellstapel positioniert, um eine teilweise elektrochemische Deaktivierung des Graphits zu vermeiden. Die optische *post mortem* Untersuchung in Abb. 3.7 zeigt eine Anodenfläche der Zelle mit der Glasfaser in Position II. Entlang der Glasfaser erscheint die Anode anhand der goldenen Färbung des Graphits dieses Mal als lithiiert. Seitlich der Glasfaserposition zeichnet sich jedoch ein leicht dunkel gefärbter Bereich ab, der auf eine geringe Anomalie in der Lithiierung schließen lässt. Im direkten Vergleich zeigt sich der Vorteil für die Positionierung der Glasfaser in Position II auf dem Zellstapel abseits der Regionen in denen elektrochemische Vorgänge stattfinden. In der Anwendung für großformatige Lithiumionenpouchzellen kann angenommen werden, dass die etwaigen ungeladenen Anodenbereiche aufgrund der Glasfaser kaum einen Einfluss auf die Zelle haben. Dies hat zweierlei Gründe. Zum einen ist durch die größere Elektrodenoberfläche im Verhältnis deutlich weniger Fläche von der Glasfaser belegt als in kleinen Formaten. Zum anderen wird durch die mehrfachen Elektrodenschichten der Anpressdruck der Faser auf die Elektrodenschichten abgefедert.

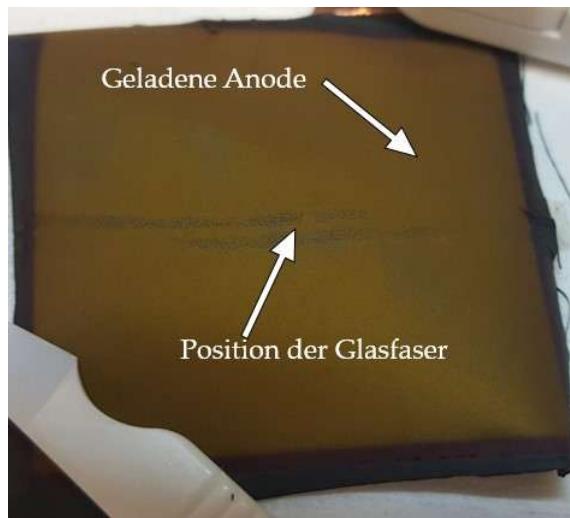


Abb. 3.7: Zellöffnung einer vollgeladenen NCM111/Graphit-Laborpouchzelle, deren Glasfaser auf dem Zellstapel positioniert war. Seitlich entlang der Faser sind leicht unterlithiierte Flächen auf der Anode zu sehen.

Trotz des elektrochemisch identischen Verhaltens der Zellen wurde basierend auf den *post mortem* Untersuchungen entschieden, dass eine Positionierung der Faser im direkten Kontakt mit einer aktiven Elektrodenoberfläche aufgrund des störenden Einflusses auf die lokalen elektrochemischen Prozesse nicht in Frage kommt.

3.4 Positionierung der Faser in großformatigen Pouchzellen

Im nächsten Schritt wurde die Implementierung in großformatigen, mehrlagigen Pouchzellen erprobt. Abb. 3.8 zeigt schematisch drei verschiedene untersuchte Varianten der Faser-Positionierung. Eine Übersicht der im Rahmen der Dissertation untersuchten großformatigen Zellen mit der entsprechenden Positionierung der Faser Tabelle 3.1.

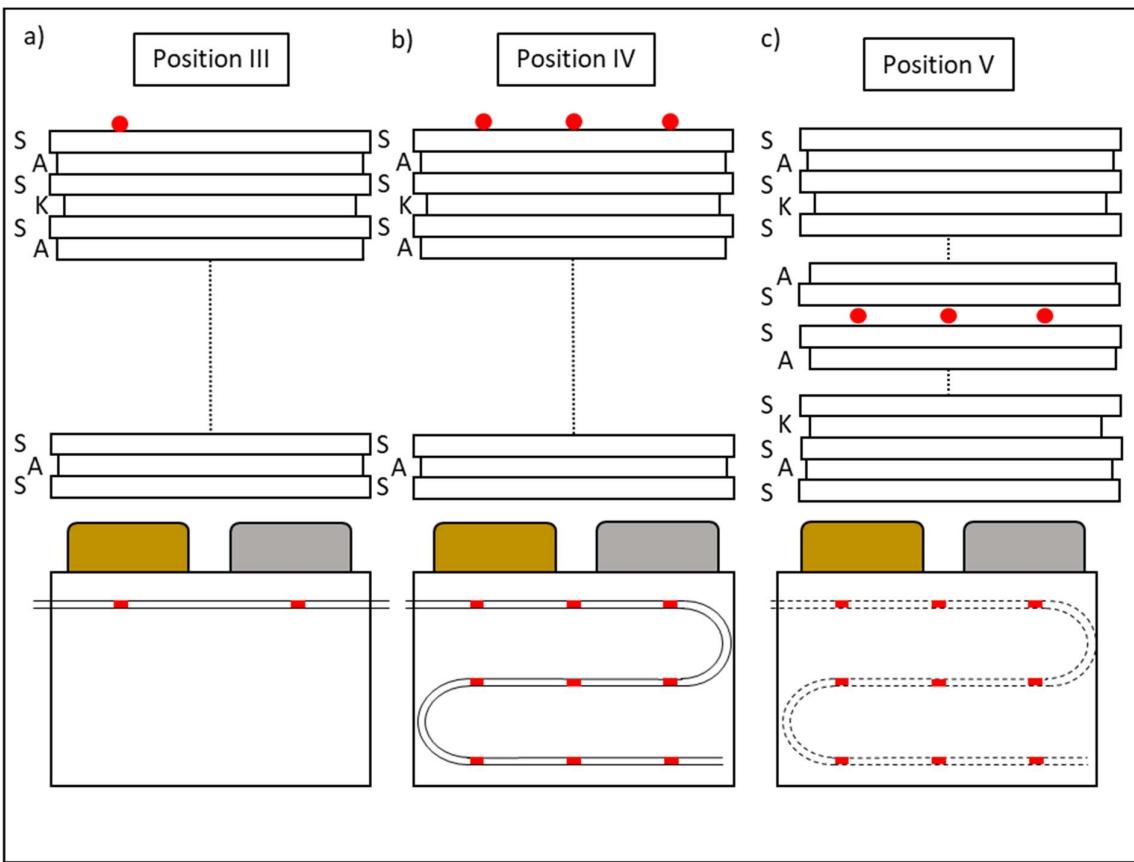


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Positionierung der Glasfaser in großformatigen Pouchzellen: a) Position III mit der Faser mit zwei Sensoren auf dem Zellstapel, b) Position IV mit der Faser mit neun Sensoren auf dem Zellstapel und c) Position V mit der Faser mit neun Sensoren mittig zwischen zwei gleich großen Zellstapeln.

Tabelle 3.1: Untersuchte großformatige Pouchzellen mit ihrer jeweiligen Positionierung der mit FBG-Sensoren ausgestatteten Glasfasern.

Zellnummer	Positionierung FBG-Faser
KIT_9Ah	Position III
NCM_9Ah_9s	Position IV
NCM_18Ah	Position V
LFP_20Ah	Position V

Zunächst wurde eine großformatige Zelle (NCM_9Ah) mit zwei FBG-Sensoren auf dem Zellstapel (Position III) untersucht. Abb. 3.9 zeigt die Faser auf dem Zellstapel vor dem weiteren Verpacken der Zelle. Positioniert wurde die Faser so, dass sich die beiden Sensoren ca. 1 cm unterhalb des Kathoden- bzw. Anodenableiters befinden.

Diese Positionierung erlaubt eine hohe Vergleichbarkeit der in den weiteren Versuchen ermittelten Temperaturen der FBG-Sensoren mit den gemessenen Temperaturen des außen angebrachten NTC5K-Sensors, da beide Sensortypen sehr dicht an der Stapeloberfläche installiert sind und sich nur durch die obere Pouchfolienschicht unterscheidet.

Die Fixierung der Glasfaser mittels Klebeband erfolgte hier seitlich des Zellstapels auf der Pouchfolie. Die Klebestreifen sind so nach erfolgter Endversiegelung der Zelle außerhalb und kommen so nicht mit dem Elektrolyten in Berührung. Um einem etwaigen Faserbruch beim Siegelprozess vorzubeugen wurde die Glasfaser mit minimaler Spannung fixiert.

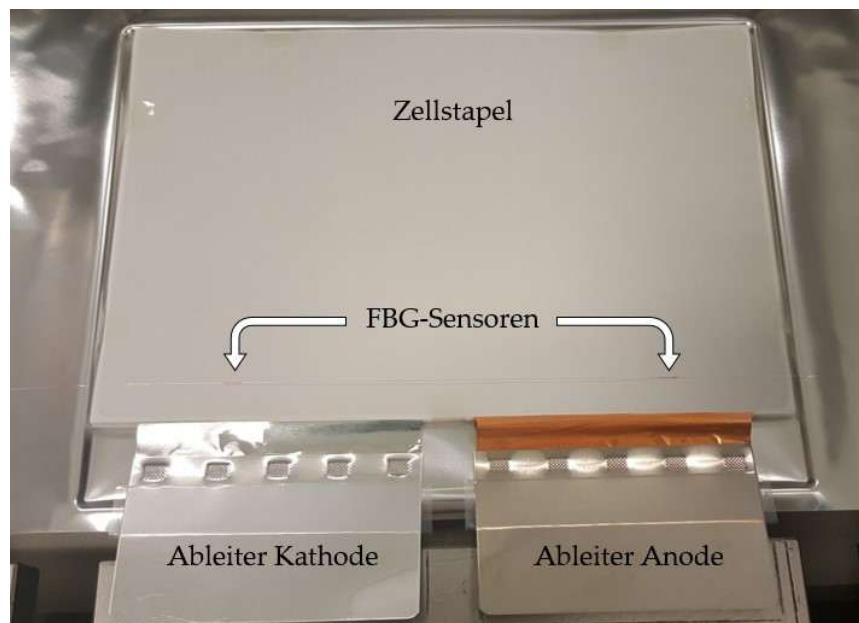


Abb. 3.9: offener Zellstapel der Zelle NCM_9Ah vor der Elektrolytbefüllung. Die Glasfaser wurde auf dem Zellstapel ca. 1 cm vor den Ableitern positioniert und fixiert. Es befindet sich jeweils ein FBG-Sensor pro Ableiterseite (die Glasfaser ist an der Stelle der Sensoren rot eingefärbt).

Zusätzlich wurde eine Positionierung der Faser mit neuen Sensoren auf dem Zellstapel (Position IV, Abb. 3.8b) untersucht. In diesem Fall wurde die Faser kurvenförmig auf der Oberfläche des Zellstapels verlegt (siehe Abb. 3.10), sodass eine gleichmäßige Verteilung von Sensoren in regelmäßigen Abständen realisiert wird. Die Fixierung mittels Klebeband erfolgte hier am Anfang und am Ende der Glasfaser auf dem Zellstapel. Um die dargestellte

Form zu erreichen wurden vier zusätzliche Klebestreifen verwendet, damit jeweils drei Sensoren geradlinig verlegt werden konnten.

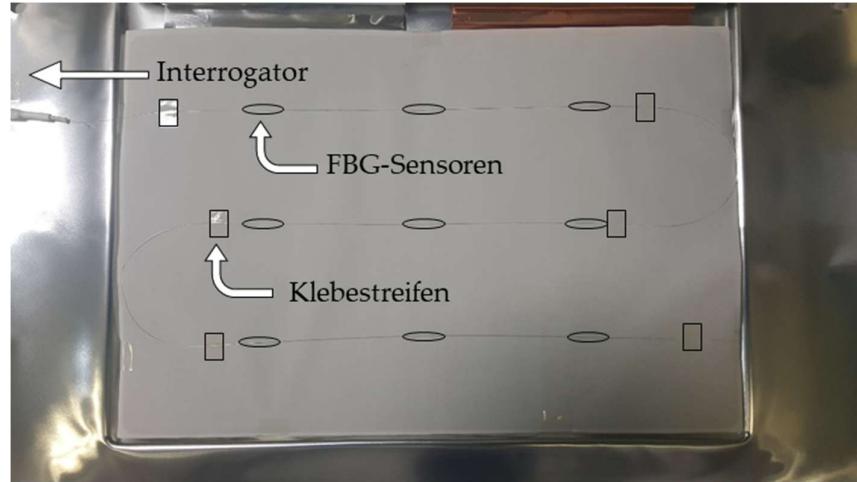


Abb. 3.10: Oberfläche des Zellstapelhälfte während der Installation der Glasfaser in Position IV vor dem Verpacken bzw. Position V vor dem Hinzufügen des darüberliegenden Zellstapels und dem Verpacken. Die Ovale stellen die Positionen der neun verbauten FBG-Sensoren dar, die Rechtecke die Position der zur Fixierung verwendeten Klebestreifen.

Als weitere Variante wurde die Faser mit neun Sensoren im Inneren des Zellstapels positioniert (Position V, Abb. 3.8c). Der Kurvenverlauf der Faser und die Anordnung der FBG-Sensoren, sowie die Positionen des Klebebands zur Fixierung ist hierbei identisch mit der in Abb. 3.10 dargestellten Position IV. Jedoch setzt sich der finale Zellstapel bei dieser Positionierung aus zwei identische Stapeln zusammen. Die Glasfaser liegt daher, wie in Abb. 3.8c skizziert, von zwei jeweils einem Separatorblatt getrennt zwischen den inaktiven Rückseiten zweier Anodenblätter im Zentrum des Stapels.

Eine besondere Herausforderung stellt die Formation der großformatigen Zellen mit Glasfaser dar. Während der Formation, insbesondere während des initialen Ladevorgangs bildet sich Gas in der Zelle. Um eine homogene SEI-Schicht auf der Anode zu gewährleisten muss dieses Gas bereits während der Formation aus dem Zellstapel entfernt werden. Dieses wird in einer Gastasche gesammelt, kann im Anschluss entfernt und die Zelle neu verschlossen werden. Konventionell erfolgt die gezielte Sammlung des Formationsgases bei Pouchzellen durch das Aufbringen von externem Druck auf den Zellstapel. Bei den am KIT gefertigten Zellen wird hierzu in regelmäßigen zeitlichen Abständen (ca. alle 20 min, bis kein messbarer Spannungseinbruch mehr erfolgt) entstehendes Gas per Walzbewegung in die Gastasche gedrückt.

Für Zellen, deren Faser in Position III befindet lässt sich diese Methode verwenden, solange kein Druck auf die Faser gelangt. Dies soll dem Bruch der Faser und einem Kurzschluss durch Eindrücken der Faser in den Zellstapel vorbeugen.

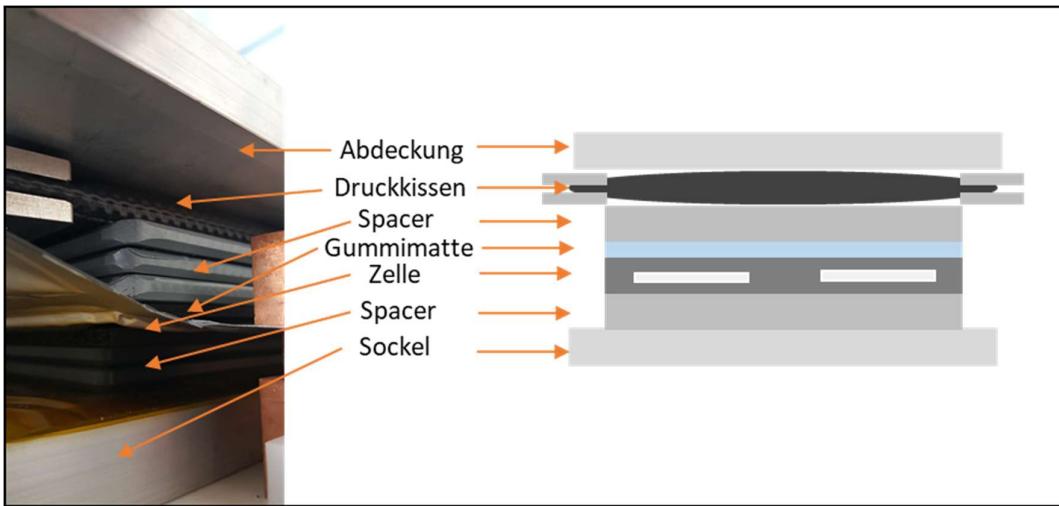


Abb. 3.11: links: Fotografie des Aufbaus der verspannten Zelle mit Druckkissen. Rechts: Schematischer Aufbau.

Der Einbau mehrerer FBG-Sensoren entsprechend der Positionierungen IV und V erfordert ein Umdenken des Formationsablaufs der Zellen. Als Lösungsansatz wurde ein Druckkissen verwendet, um entstehendes Gas während der Formation direkt in die Gastasche einzuleiten. Zelle und Druckkissen wurden hierbei in einem Metallgehäuse fest verspannt und das Druckkissen wurde mit 3 bar Druckluft gefüllt (Abb. 3.11). Um gleichmäßige Druckverteilung gewährleisten zu können wurde eine Gummimatte mit den Abmaßen des Zellstapels verwendet und zwischen Zelle und Druckkissen gelegt. Die so gebauten, verspannten Zellen (NCM_9Ah_9S; NCM_18Ah und LFP_20Ah) zeigen volle Funktionsfähigkeit und konnten für das Verfahren zur Temperaturbestimmung mittels FBG-Sensoren herangezogen werden.

4 Ladungsinduzierte Wellenlängenänderungen

Die doppelte Sensitivität der FBG-Sensoren hinsichtlich mechanischer Belastung einerseits und Temperaturänderungen andererseits ist die zentrale Problematik in der Anwendung dieses Sensortyps innerhalb von Lithium-Ionen-Pouchzellen. Das liegt daran, dass mit den Prozessen, welche in der Zelle stattfinden, beide Sensitivitäten zu einer Wellenlängenänderung führen und somit im gemessenen Wellenlängensignal einander überlagern. Die Trennung der reflektierten Wellenlängen in einen Temperatur-, sowie einen durch mechanische Verformung induzierten Anteil λ_ε soll einerseits ermöglichen Temperaturen präzise im Inneren der Pouchzellen zu ermitteln und andererseits qualitative Aussagen über den Einfluss der Lade- und Entladeprozesse auf das Wellenlängensignal ermöglichen. In den folgenden Abschnitten wird daher zunächst auf die mechanische Verformung der Faser eingegangen und mit möglichen Prozessen und Zuständen der Aktivmaterialien der Anode und Kathode während Lade-, Entlade- und Pauseschritte (OCV-Phase) verglichen.

4.1 Einfluss der Graphit-Anode auf λ_ε

Ein Blick in den Formationsablauf einer Zelle zeigt insbesondere für das initiale Laden den Einfluss von mechanischen Spannungen, welche zu einer Wellenlängenänderung des Messsignals führen. Hierbei treten mehrere Prozesse simultan auf. Dies sind zum einen irreversible Prozesse, wie die Entstehung der SEI und gasförmigen Komponenten, zum anderen dehnt sich der Zellstapel beim Laden aus und zieht sich während des Entladens wieder zusammen. Diese Ausdehnung ist sogar von außen messbar, da die verwendeten Pouchfolien zu einem gewissen Grad elastisch verformbar sind.^[84] Abb. 4.1 zeigt den Spannungsverlauf der Formation für Zelle NCM_18Ah und die zeitgleich aufgezeichneten Wellenlängen des Sensors FBG_05, welcher mittig im Zentrum der Zelle positioniert war. Die in hellem Gelb eingefärbten Bereiche zeigen hierbei den CC-Ladeprozess, die in kräftigem Gelb gefärbten Bereiche den CV-Schritt. Der nicht gefärbte Bereich zeigt CC-Entladen. Die Zelle wurde für die Formation mit 3 bar unter einem Druckkissen verspannt, damit entstehendes Gas aus dem Zellstapel gedrückt wurde. Der FBG-Sensors reagiert sofort auf den Operationsmodus der Zelle. Der Wechsel von Laden zu Entladen und umgekehrt löst einen sofortigen Wechsel der Richtung der Wellenlängenänderung aus. Besonders auffallend ist der erste Ladeschritt mit C/10. Der Wellenlängenunterschied zwischen Beginn und Ende des initialen Ladens ist fast doppelt so hoch wie die Wellenlängenunterschiede zwischen Beginn und Ende der Ladeschritte der

darauffolgenden zwei Zyklen. Dies lässt die Annahme zu, dass die irreversiblen Prozesse während der Formation in der Zelle deutlich zum Anstieg der gemessenen Wellenlänge beitragen, wobei sich jedoch quantitativ nicht bestimmen lässt, wieviel des Signals der Entstehung der SEI zugerechnet werden kann und wieviel der damit einhergehenden Gasentwicklung. Besonders, da entstehendes Gas durch die 3 bar Druck der Verspannung möglichst in die Gastasche fließen soll. Besonders ist der kurze Einbruch der Wellenlänge für ca. 4,8 V im ersten Ladevorgang. Dieses Verhalten (Abb. 4.1) wiederholt sich auch in den darauffolgenden Zyklen, ist dort allerdings nur in abgeschwächter Form zu sehen, da bei C/2 wieder Temperatureffekte mit in die Wellenlängenänderungen einspielen. Alle drei auffälligen Bereiche (mit Pfeilen markiert) finden im selben Spannungsbereich statt (ca. 3,8 V).

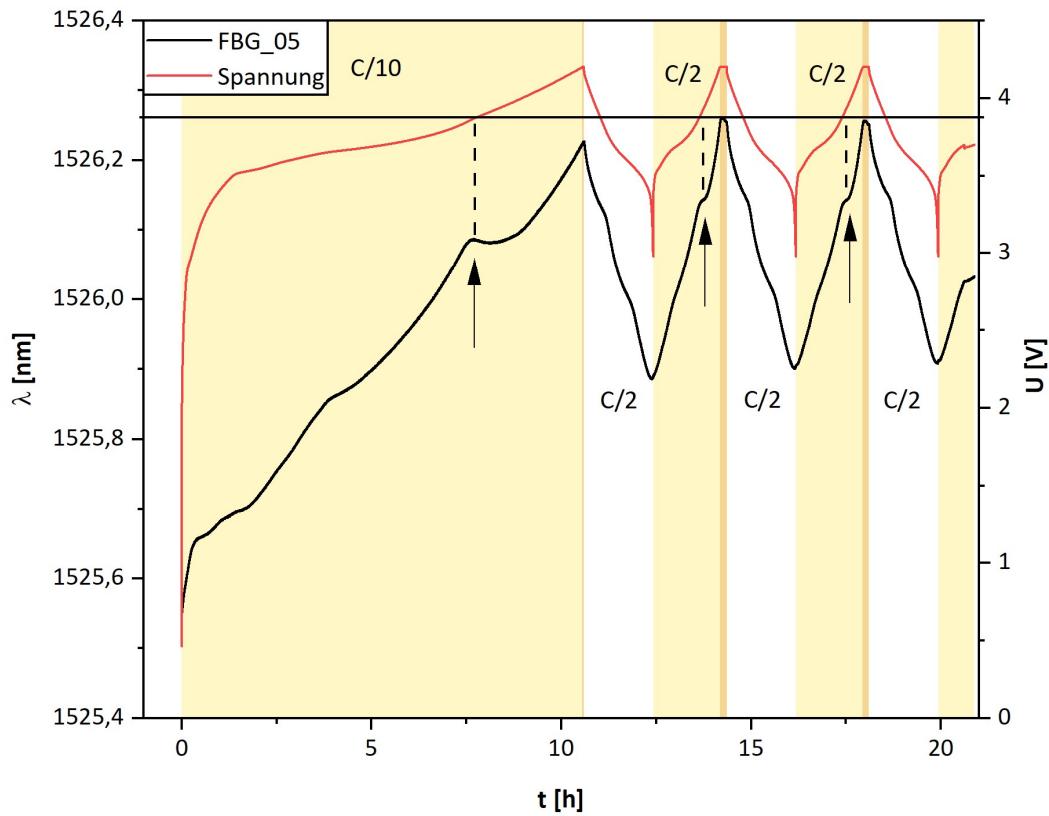


Abb. 4.1: Wellenlängen des mittig verbauten Sensors FBG_05 und Spannungsdaten der Zelle NCM_18Ah für die Formation. Mit Pfeilen markiert ist die Wellenlängenabnahme im initialen Laden sowie deren abgeschwächte Wiederholung in den darauffolgenden Zyklen, jeweils im selben Spannungsbereich bei ca. 3,8 V.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass dieses leichte Absinken der Wellenlängen das Resultat von reversiblen Prozessen in der Zelle ist. Da der Wellenlängenänderung eine mechanische Verformung des FBG-Sensors voraus geht muss auch der reversible Prozess in der Zelle eine mechanische Verformung ausführen, welche sich auf den FBG-Sensor überträgt. D.h. maßgeblich für das Verhalten der gemessenen Wellenlängen ist die reversible Volumenänderung der elektrochemisch aktiven Materialien über den Lade-Entladeprozess (s. Kap. 2.3).

Um diese Beobachtungen besser verstehen zu können wurde die Zelle mit langsamen C-Raten geladen und entladen. Dadurch soll die Wärmeentwicklung in der Zelle minimiert werden, sodass lediglich die Volumenänderung des Zellstapels in den gemessenen Wellenlängen dargestellt wird. Hierbei sei angemerkt, dass die Zelle für diese Aufzeichnung nicht mehr bei 3 bar verspannt, sondern frei liegend, war und bereits entgast wurde. Abb. 4.2 zeigt die Wellenlängen für C/40 Laden und Entladen gegen den Lithiierungsgrad der verwendeten Graphitelektrode (berechnet aus der Kapazität des C/40 Zyklus und dem Beladungsquotient der verwendeten NCM-Kathode und Graphit-Anode). Hierfür wurde vereinfacht angenommen, dass sämtliche Graphitschichten homogen lithiiert und delithiiert werden.

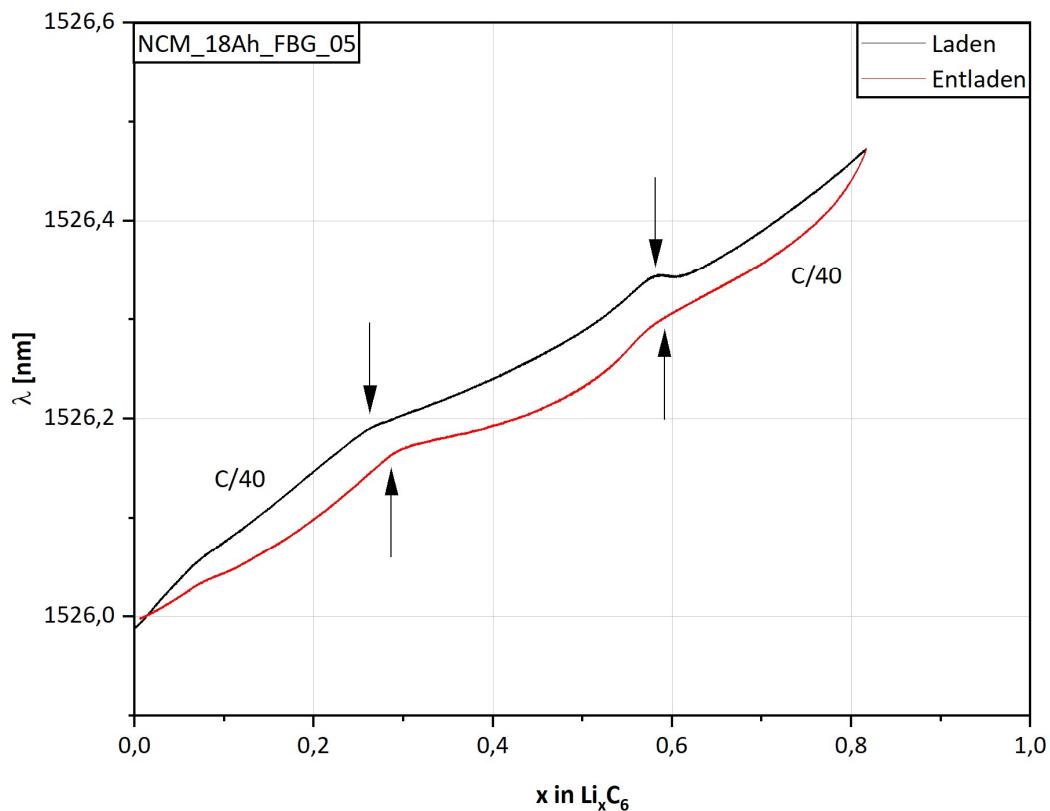


Abb. 4.2: Gegenüberstellung der Wellenlängen von Sensor FBG_05 für einen Lade- und Entladevorgang mit C/40 für Zelle NCM_18Ah gegen den Lithiierungsgrad der verwendeten Graphitelektrode. Mit Pfeilen markiert sind auffällige Krümmungen im Wellenlängenverhalten.

Wie in der Formation in Abb. 4.1 ist für den Ladeprozess der deutliche Einbruch für ca. $x = 0,6$ erkennbar. Zusätzlich sind sichtbare Änderungen der Steigung für ca. $x = 0,3$ zu finden. Diese Auffälligkeiten sind auch im Entladeschritt zu sehen, welche den reversiblen Charakter des Prozesses unterstreichen. Stellt man die Wellenlängen aus Abb. 4.2 als zweite Ableitung nach der Lademenge dar (um die Änderung der Steigung darzustellen) ergibt sich ein differenzierteres Bild. Die negativen Krümmungswerte der Wellenlängen erzeugen breite Signale, welche sich sowohl für den Lade- als auch den Entladeprozess in denselben Lithiierungsgraden des Graphits befinden. Hierbei liegen insbesonders im niedrigen Lithiierungsgrad für $x = 0,06$ und im Mittleren für $x = 0,58$ die Signale direkt aufeinander. Dazwischen liegen zwei Signale mit leichter Verschiebung zwischen Laden für $x = 0,25$ und Entladen für $x = 0,29$.

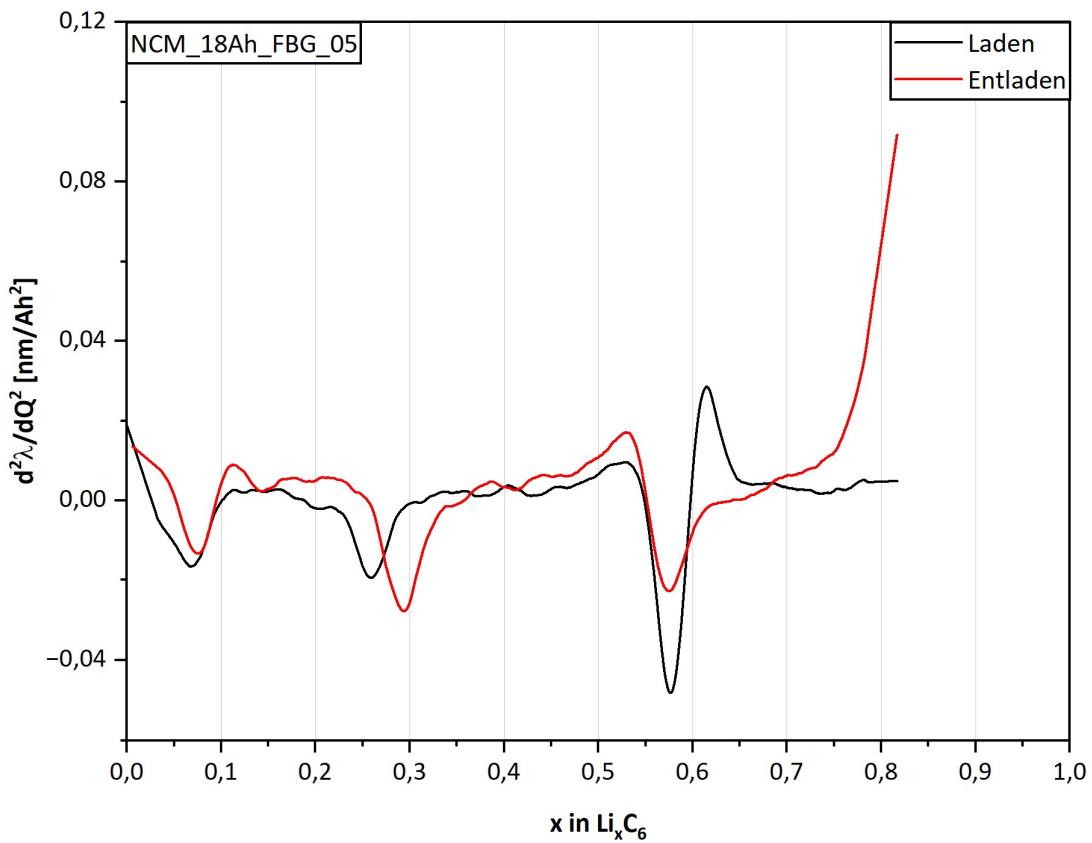


Abb. 4.3: Zweite Ableitung der Wellenlängen nach der Beladung aus Abb. 4.2 gegen den Lithiierungsgrad der Graphitelektroden.

Die Signale in Abb. 4.3 indizieren den Beginn von Phasenänderungen im Graphit, wobei das Signal für $x = 0,25$ den Beginn des Phasenüberganges in die LiC_{12} -Phase und das Signal für $x = 0,58$ den Beginn des Phasenüberganges zur LiC_6 -Phase beschreibt.^[53]

4.2 Einfluss des Kathodenmaterials auf λ_ε

Parallel zu den Beobachtungen für Zelle NCM_18Ah lassen sich ähnliche Rückschlüsse auch für das LFP vs. Graphit System ziehen. Hierzu wurden ebenso wie für Zelle NCM_18Ah die Wellenlängen für einen Zyklus mit einer Lade- und Entladegeschwindigkeit von C/40 aufgezeichnet und der Lithiierung des Graphits gegenübergestellt (Abb. 4.4).

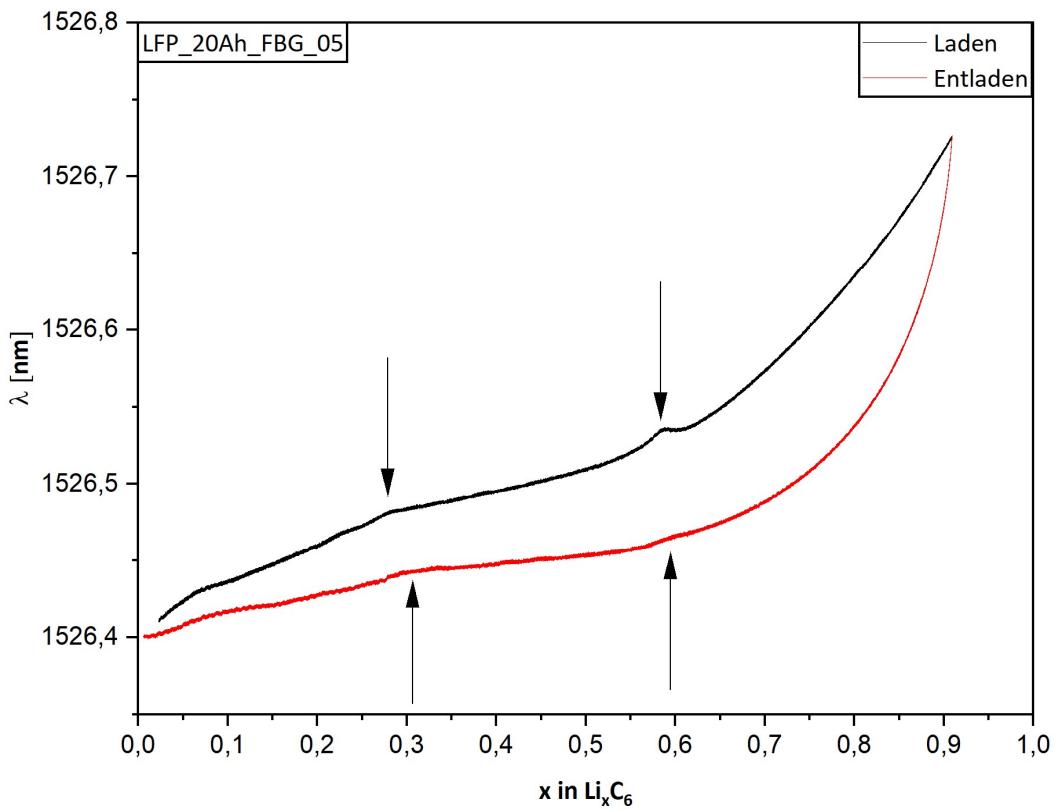


Abb. 4.4: Gegenüberstellung der Wellenlängen von Sensor FBG_05 für einen Lade- und Entladevorgang mit C/40 für Zelle LFP_20Ah gegen den Lithiierungsgrad der verwendeten Graphitelektrode. Mit Pfeilen markiert sind auffällige Krümmungen im Wellenlängenverhalten.

Die Wellenlängen für Sensor FBG_05 der Zelle LFP_20Ah, welcher an der gleichen Position im Zellstapel verbaut wurde wie in Zelle NCM_18Ah (mittig im Zentrum des Zellstabels), zeigen ebenso signifikante Änderungen in der Steigung der Messwerte. Ebenso wie in NCM_18Ah liegen die Änderungen bei einem Lithiierungsgrad von ca. $x = 0,3$ und $x = 0,6$. Allerdings unterscheiden sich beide Zellen hierbei in der Form der Kurve. Der relative Wellenlängenunterschied als Funktion des Lithiierungsgrads des Graphits zwischen Laden und Entladen ist für das LFP-System (Abb. 4.4) größer als für das NCM111-System (Abb. 4.2). Als Ursache hierfür kann das verwendete Aktivmaterial der Kathode und deren Volumenexpansion, da NCM111 selbst eine theoretische Volumenänderung über den Verlauf einer kompletten Lithiierung von ca. 2-3 % besitzt^[57], die theoretische Volumenänderung von LFP hingegen mit 6,8 %^[61] jedoch deutlich größer ist. Da der Volumenexpansion des Graphits beim Laden der Zelle die Volumenkontraktion des

Kathodenmaterials entgegenwirkt sind die Merkmale für die Phasenänderung von Graphit bei LFP abgeschwächter als bei NCM111.

Auch hier liefert die zweite Ableitung zusätzliche Informationen. Ebenso wie für die NCM_18Ah Zelle zeigt diese für LFP_20Ah in Abb. 4.5 zumindest für den Ladeschritt Signale bei ungefähr den gleichen Lithiierungsgraden für $x = 0,06$, $x = 0,28$ und $x = 0,58$. Im Entladeschritt sind diese Signale zwar vorhanden, jedoch stark abgeschwächt. Insgesamt betrachtet lässt sich durch die gezeigten Beobachtungen für beide Zelltypen schlussfolgern, dass die Volumenänderung der Aktivmaterialien beim Laden und Entladen maßgeblich verantwortlich für die Wellenlängenänderungen ist. Darüber hinaus erscheint die Graphitelektrode einen größeren Einfluss auszuüben, da sie eine größere Volumenausdehnung erfährt als die Aktivmaterialien der Kathode.

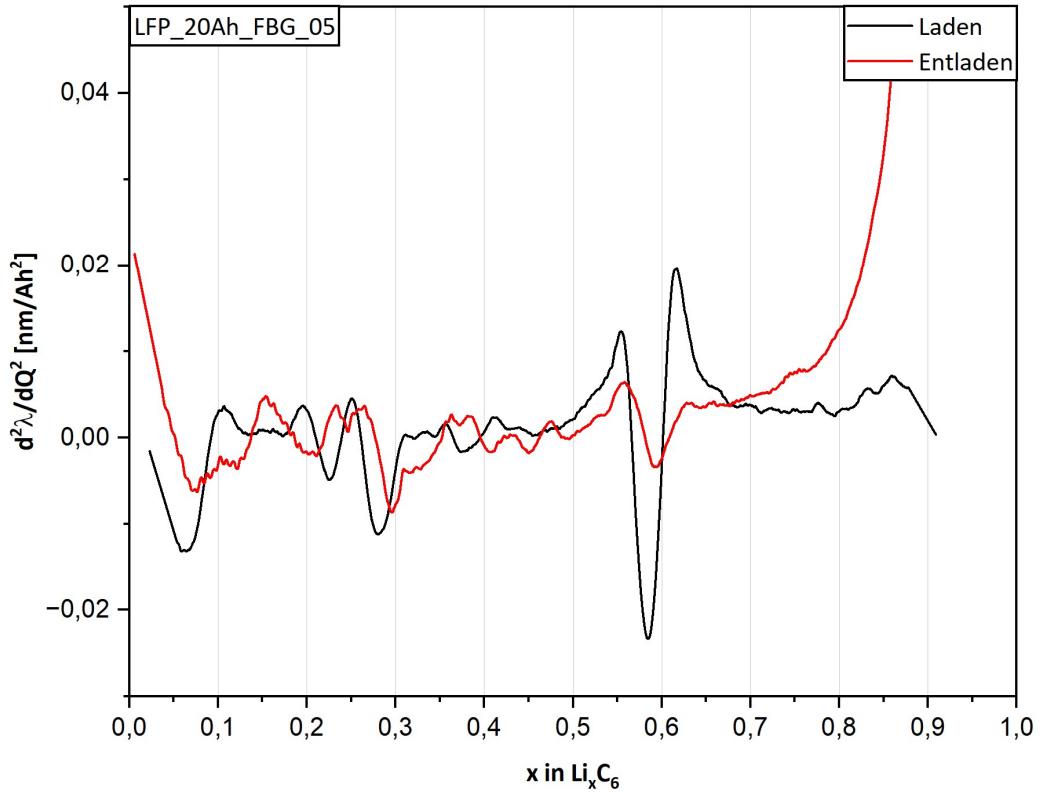


Abb. 4.5: Zweite Ableitung der Wellenlängen nach der Beladung aus Abb. 4.4
Abb. 4.2 gegen den Lithiierungsgrad der Graphitelektroden.

4.3 Einfluss von OCV-Schritte auf λ_e

Unter der Annahme, dass bei sehr langsamen C-Raten lediglich Volumenänderungen (und damit der Innendruck der Zelle) für das Wellenlängensignal verantwortlich sind, und da sich die gemessenen Wellenlängen zwischen Ladeprozess und Entladeprozess einer Zelle deutlich unterscheiden (Kap. 4.1 und Kap. 4.2), kann von einer Wellenlängenhysterese ähnlich einer Spannungshysterese ausgegangen werden. Für die erweiterte Untersuchung dieser Annahme wurde für Zelle NCM_18Ah ein Experiment durchgeführt, welches zwei Zyklen bei C/10 beinhaltet, wobei im zweiten Zyklus in 10 % SoC Schritten je vier Stunden Pauseschritte eingefügt und OCV gemessen wurde, um zu überprüfen, ob es einen Zusammenhang zwischen Überspannungen und den gemessenen Wellenlängen gibt.

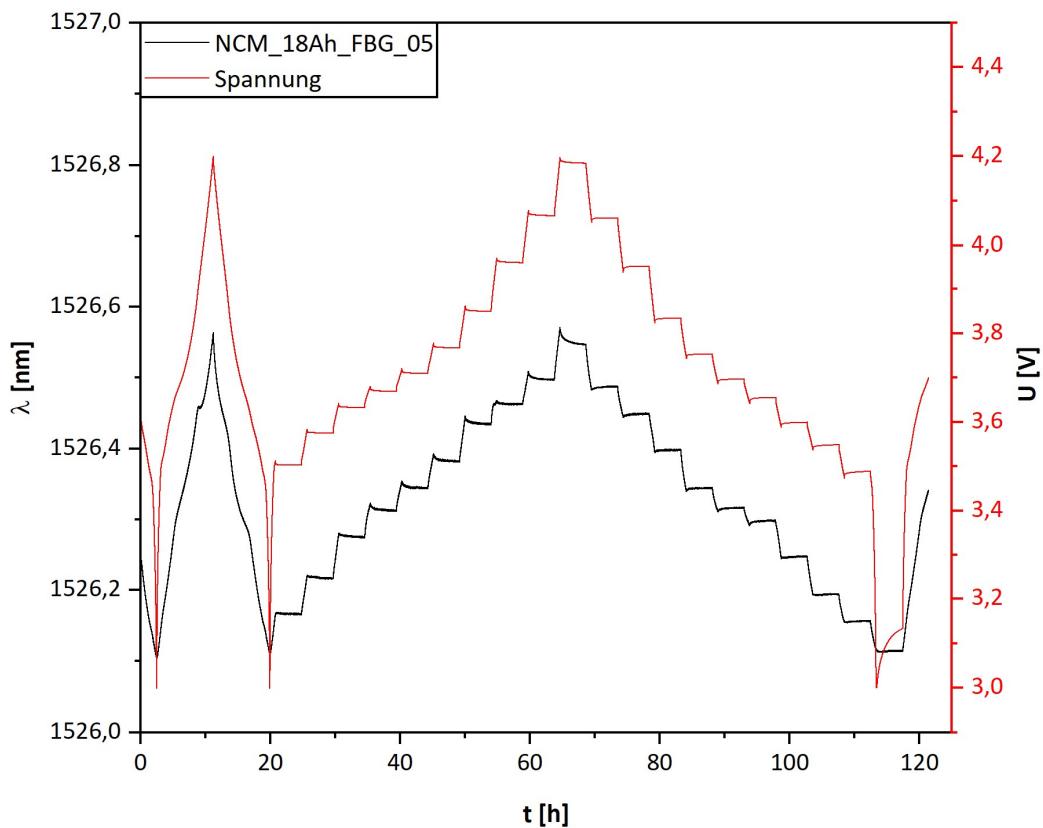


Abb. 4.6: Darstellung des Einflusses der Leerlaufspannung auf die Spannung der Zelle NCM_18Ah sowie den Wellenlängen des dazugehörigen FBG Sensors FBG_05 bei verschiedenen SoC in Lade- und Entladerichtung. Die Lade und Entladegeschwindigkeit betrug C/10. Die OCV-Phasen wurden auf 4h begrenzt.

In Abb. 4.6 sind die gemessenen Wellenlängen und der Spannungsverlauf von Zelle NCM_18Ah dargestellt. Hier ist das typische Verhalten der Spannung, welche sich mit dem Einsetzen der OCV-Phase entgegen der vorherigen Bestromung ändert, auffällig. Die gemessenen Wellenlängen von FBG_05 verhalten sich ähnlich. Besonders bei SoC 0 und 100 sind jedoch Spannung und Wellenlängen unterschiedlich stark in der Intensität der Wertabnahme. So ist die Wellenlängenabnahme bei 4,2 V im Vergleich zum Spannungsabfall sehr stark, während bei 3,0 V beim Entladen die Wellenlängen deutlich weniger relaxieren. Außerdem auffällig ist die Richtungsabhängigkeit der Wellenlängenänderung in der OCV-Phase. Ebenso wie die Spannung sinkt auch die Wellenlängen im Übergang von Laden zu OCV. Beim Entladen sind beide Prozesse umgekehrt. Betrachtet man nun die Auftragung der Wellenlängen und Spannungen gegen den Lithiierungsgrad der verwendeten Graphitanode bekommt man ein besseres Bild von der Ähnlichkeit im Verhalten beider Messgrößen (Abb. 4.7).

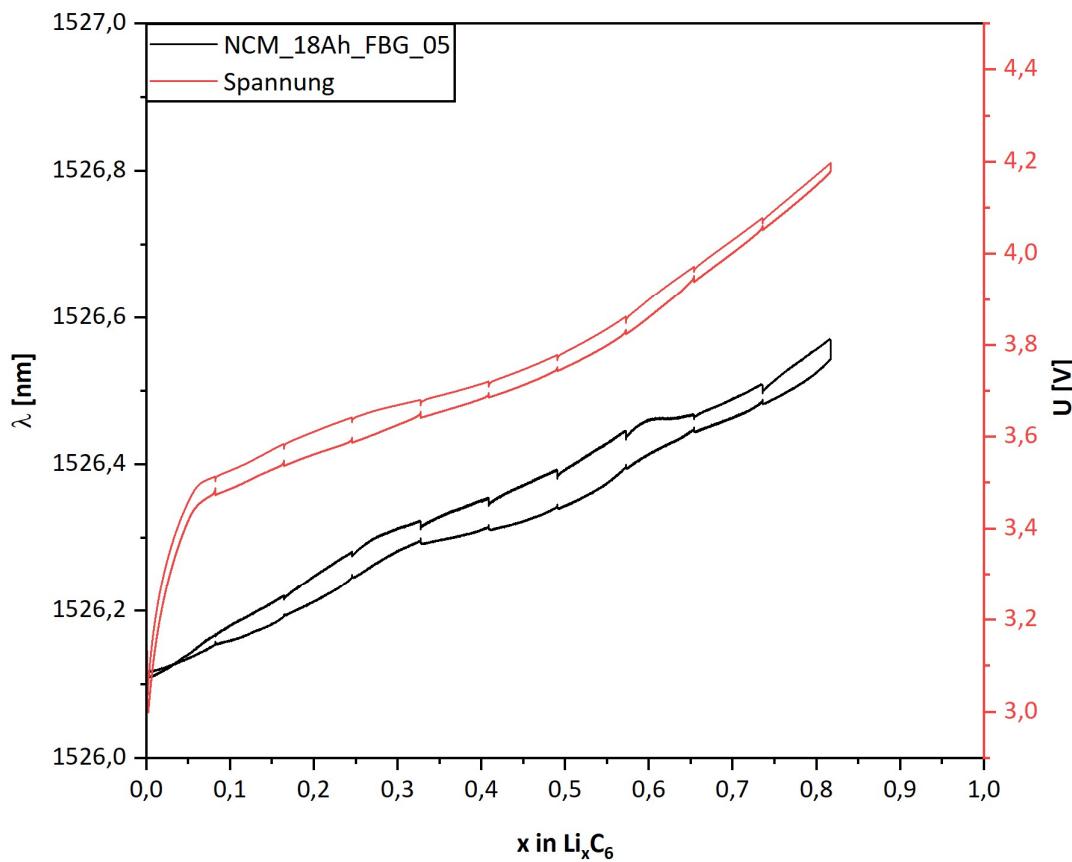


Abb. 4.7: Verlauf der Wellenlängen von Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah sowie die Spannung.

Hier kann man die Richtungsabhängigkeit im direkten Vergleich beider Messgrößen erkennen. Dass Spannungshysteresen vom Lithiierungsgrad der verwendeten Materialien abhängig sind und sich unterscheiden, je nachdem ob eine Lithiierung oder Delithiierung stattfindet ist bereits gut untersucht.^{[85], [86]} Dies unterstreicht die Annahme, dass das Verhalten der Wellenlängen ebenfalls vom Lithiierungsgrad abhängt und somit die gemessenen Wellenlängen als vereinfachter Substitutionsparameter für die Volumenausdehnung der Aktivmaterialien angesehen werden kann.

5 Methode zur Temperaturmessung in Lithium-Ionen Zellen

In diesem Kapitel werden die für die Temperaturberechnungen notwendigen Kalibrationen der FBG-Sensoren beschrieben. Durch die Sensitivität des Messsignals der FBG-Sensoren für Temperaturänderungen sowie mechanischen Verformungen, hervorgerufen durch Volumenänderungen der Elektroden im Lade- und Entladeprozess, sind zwei Kalibrationen notwendig um das gemessene Wellenlängensignal in Temperaturen umzurechnen. Für die Kalibration der gemessenen Wellenlängen λ_{roh} gegen die Temperatur wird das Wellenlängensignal der FBG-Sensoren verschiedenen Temperaturen zugeordnet, welche sich innerhalb der für eine Lithiumionenzelle typischen Betriebstemperatur ($20 - 40^{\circ}\text{C}$) bewegen. Dies ermöglicht, nach Abzug der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_e$, eine direkte Übersetzung sämtlicher gemessenen Wellenlängen. Für die Kalibration von $\Delta\lambda_e$ wird sich der SoC der Zelle zunutze gemacht. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben steigt und sinkt die gemessenen Wellenlänge mit dem Lithiierungsgrad der Aktivmaterialien. Im Folgenden wird auf die einzelnen Kalibrationen am Beispiel einer 9 Ah Zelle mit zwei verbauten FBG-Sensoren (Position III, s. Kap. 3.4) im Detail eingegangen (Zelle NCM_9Ah), sowie zusätzliche Annahmen anhand weiterer Zellen aufgezeigt, die zu einer Verfeinerung der Methode sowie qualitativ besseren Messergebnissen führen. Darunter fallen eine 9 Ah Zelle mit neun verbauten FBG-Sensoren auf der Oberfläche des Zellstapels (NCM_9Ah_9S), sowie eine 18 Ah Zelle mit neun verbauten Sensoren, welche mittig zwischen den Zellstapel verbaut wurden. Zuletzt wird eine LFP vs. Graphit Zelle beschrieben in welche neun FBG-Sensoren, baugleich wie in NCM_18Ah, mittig zwischen den Zellstapel installiert wurden (LFP_20Ah).

5.1 Temperaturkalibration

Vorausegehend zur eigentlichen Temperaturkalibration wurden einige Vorbereitungen getroffen. Sämtliche Zellen wurden nach einem Entladeschritt (C/20 für Zelle NCM_9Ah und Zelle NCM_9Ah_9S, C/40 für NCM_18Ah und LFP_20Ah) mit 1 C auf die Nennspannung U_N von 3,6 V (3,2 V für LFP_20Ah) gebracht und anschließend in OCV ruhen gelassen. Wärme, welche während des Ladens auf U_N entsteht wird während der OCV-Phase an die Umgebung abgegeben. Dabei treten zwei signifikante Effekte auf, welche Abb. 5.1 visualisiert sind.

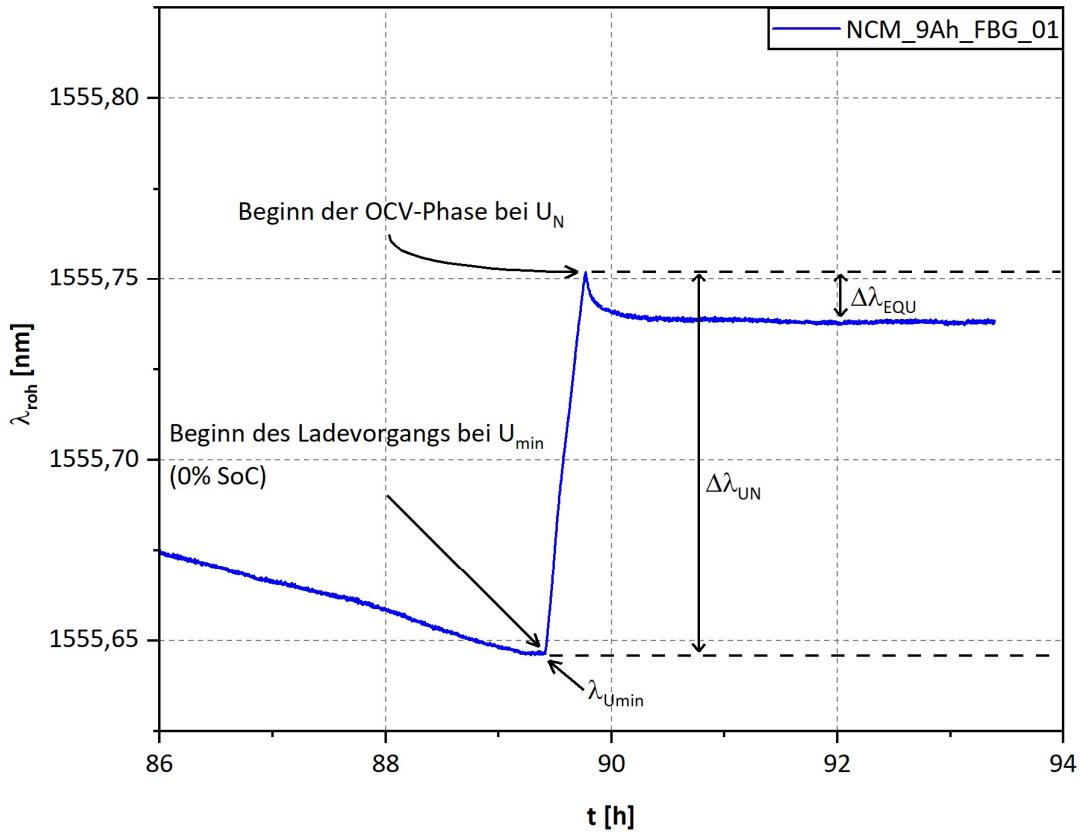


Abb. 5.1: Rohdaten des Sensors NCM_9Ah_FBG_01 gegen die Zeit t der Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderung. Die Zelle wird zunächst langsam gegen U_{min} entladen und im Anschluss mit 1 C auf U_N geladen. Mit dem Eintritt in die OCV-Phase beginnt die gemessene Wellenlänge zu sinken, bis ein Gleichgewicht erreicht wurde.

Mit dem Ladevorgang auf U_N wird die Zelle in einen bestimmten SoC gehoben. Dieser muss beachtet werden, da mit einer Änderung des SoC eine Volumenänderung des Zellstapels und somit eine Änderung der gemessenen Wellenlänge einhergeht. Darum muss der genaue Ladezustand der Zelle vor der Temperaturkalibration bekannt sein, um die SoC-abhängige Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_{UN}$ errechnen zu können. $\Delta\lambda_{UN}$ setzt sich zusammen aus der Differenz zwischen λ_{Umin} , der Wellenlänge der unteren Spannungsgrenze, sowie λ_{UN} , der gemessenen Wellenlänge bei unmittelbaren Erreichen der Nennspannung.

$$\Delta\lambda_{UN} = \lambda_{UN} - \lambda_{Umin} \text{ [nm]} \quad [5.1]$$

Die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_{UN}$ setzt sich aus drei Beträgen zusammen. Zum einen ein Wellenlängenbetrag $\Delta\lambda_Q$ erzeugt durch die Erwärmung der Li-Ionen Zelle während des Ladens mit 1 C auf U_N . Des Weiteren die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_d$, welche durch das Erhöhen des SoC und somit durch die Volumenänderungen im Zellstapel hervorgerufen wird. Zuletzt die Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_{Li-Di}$, die durch eine Diffusion des Lithiums innerhalb des Graphits auftritt. Die gesamte Wellenlängenänderung eines Ladeschrittes setzt sich daher nach Gleichung [5.2] zusammen:

$$\Delta\lambda_{UN} = \Delta\lambda_Q + \Delta\lambda_d + \Delta\lambda_{Li-Di} \quad [nm] \quad [5.2]$$

Mit Beginn der OCV-Phase sinkt die Wellenlänge bis nach ca. einer Stunde ein Gleichgewicht λ_{EQU} erreicht wurde. Die Abnahme der Wellenlänge $\Delta\lambda_{EQU}$ setzt sich zusammen aus der Differenz von der Wellenlänge im Gleichgewicht λ_{EQU} und λ_{UN} zusammen.

$$\Delta\lambda_{EQU} = \lambda_{EQU} - \lambda_{UN} \quad [nm] \quad [5.3]$$

Während der Relaxation des Wellenlängensignals $\Delta\lambda_{EQU}$ treten zwei Prozesse auf. Einerseits entsteht eine Temperaturänderung der Zelle, welche der Wärmeentwicklung der 1 C Lade Rate zuvor entgegenwirkt, andererseits nimmt die Wellenlänge durch Li-Ionen Diffusion innerhalb des Elektrodenmaterials ab. Das heißt $\Delta\lambda_{EQU}$ setzt sich aus $\Delta\lambda_Q$ und $\Delta\lambda_{Li-Diff}$ zusammen.

$$\Delta\lambda_{EQU} = \Delta\lambda_Q + \Delta\lambda_{Li-Di} \quad [nm] \quad [5.4]$$

Die anschließende Temperaturkalibration wurde während der OCV-Phase in einer Klimakammer durchgeführt. Hierfür wurden zwei Annahmen getroffen. Die erste Annahme besteht darin, dass während der OCV-Phasen der SoC konstant bleibt, d.h. es findet keinerlei Selbstentladung der Zelle statt. Die zweite Annahme ist, dass temperaturinduzierten Volumenausdehnungen vernachlässigbar gering sind. Durchgeführt wurden Wellenlängenaufzeichnungen von einer Stunde pro Temperaturschritt. Sämtliche Wellenlängen wurden im Temperaturbereich von 20 °C bis

38 °C in Schritten von 2 K gemessen. Die Wellenlänge der Datensätze für jeden Temperaturwert wurden anschließend gemittelt. Daraufhin wurden $\Delta\lambda_{EQU}$ und $\Delta\lambda_{UN}$ von den Mittelwerten $\lambda_{Mittelwert}$ subtrahiert um die Konditionen der Zellen bei 0 % SoC zu simulieren (Ohne Wellenlängenänderungen aufgrund der SoC-bedingten Volumenausdehnung der Aktivmaterialien). Damit erhält man mit Gleichung [5.5]

$$\lambda_T = \lambda_{Mittelwert} - \Delta\lambda_{UN} - \Delta\lambda_{EQU} \quad [nm] \quad [5.5]$$

die vom Einfluss der Volumenänderung befreite Wellenlängen λ_T in Referenz zu 0 % SoC.

Abb. 5.2 zeigt die Werte für λ_T , sowie die Kalibrationsgeraden für Sensor FBG_01 und FBG_02 der 9 Ah Li-Ionen Zelle NCM_9Ah. Die errechneten Temperaturen T erhält man mithilfe der Geradengleichung [5.6]

$$T = \frac{\lambda_T - \lambda_{0^\circ C}}{k} \quad [^\circ C] \quad (5.6)$$

wobei k die Steigung der Regressionsgeraden und $\lambda_{0^\circ C}$ die Wellenlänge bei 0 °C darstellt.

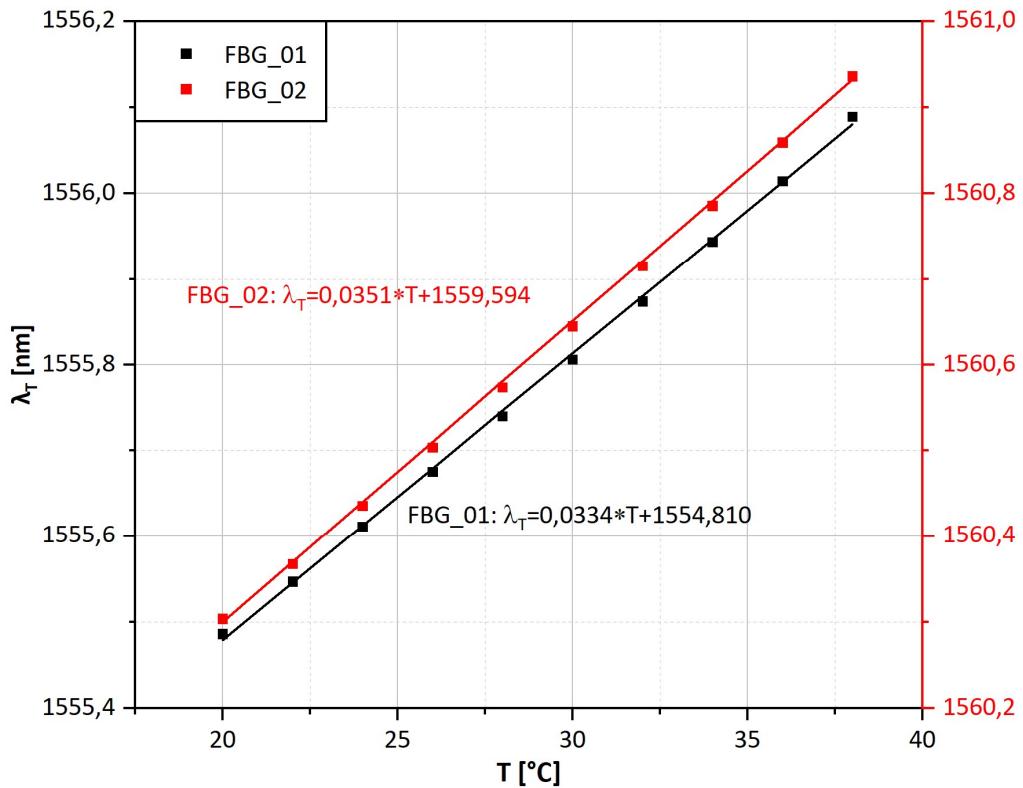


Abb. 5.2: Temperaturkalibrationsgeraden für FBG_01 (schwarz) und FBG_02 (rot) mit den jeweiligen Geradengleichungen der Zelle NCM_9Ah.

5.2 Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen gegen den SoC

Im zweiten Teil der Kalibrationsmethode wurden die gemessenen Wellenlängen dem SoC gegenübergestellt. Der SoC dient hierfür als Substitutionsparameter für die Volumenänderungen der Aktivmaterialien. Da sämtliche Temperaturänderungen hierfür stören wurden die Zellen sehr langsamen Lade Raten ausgesetzt (C/20 für die 9 Ah Li-Ionen Zelle, sowie C/40 für die 18 und 20 Ah Li-Ionen Zellen). Die so beinahe statische Temperatur soll garantieren, dass sämtliche Änderungen in der Wellenlänge einem bestimmten SoC zugeordnet werden können. Eine initiale Kapazitätsbestimmung bei C/20 (C/40) liefert die maximale Ladungsgrenze in welcher die Zelle operiert. Diese wurde in gleichgroße Inkremente aufgeteilt, wobei innerhalb dieser lineares Steigen der Wellenlängen angenommen wurde. Mit den dadurch hergeleiteten Steigungsparametern lässt sich der Wellenlängenanteil der Volumenänderung des Zellstapels für jeden

beliebigen SoC berechnen. Diese Berechnung wird im Nachfolgenden anhand der Kalibration der Zelle NCM_9Ah, sowie der Zellen NCM_9Ah_9S, NCM_20Ah und LFP_20Ah im Detail erläutert.

Zwei Effekte sind für die Anwendung der Kalibration von entscheidender Bedeutung. Degradation der Zellperformance im Laufe der Zeit, z.B. durch Lagerung oder einer großen Anzahl an durchlaufenen Zyklen können zu einer Verringerung der durch die Zelle verfügbaren Kapazität führen. Gleichzeitig erhöht sich durch die steigende Degradation die Dicke der SEI.^[87] Insgesamt erzeugt dies bei Langzeitzyklierung eine Verringerung der maximalen Wellenlängenänderung innerhalb des Spannungsfensters, während gleichzeitig durch die Steigerung der Dicke der SEI der Innendruck in der Zelle und somit das Wellenlängensignal im Mittel stetig steigt. Für diese Methode wurden diese genannten Effekte aufgrund der nötigen Vielzahl an Zyklen oder der Dauer der Lagerung für die Evaluierung der Ergebnisse nicht herangezogen. Dies bedeutet allerdings, dass für etwaige Langzeittemperaturmessungen innerhalb Li-Ionen Zellen mit dieser Methode Neukalibrationen erforderlich sind.

Zusätzlich wird angenommen, dass durch die gewählte Lade- und Entladerate von C/20 (C/40) keinerlei Temperaturänderung in der Li-Ionen Zelle auftritt. Jedoch werden gerade durch diese langsamen Entladeraten im Bereich sehr tiefer SoCs Entropieeffekte ausgelöst, welche zu einer fehlerhaften Übersetzung der Wellenlängen auf Temperaturwerte führen kann. Hierauf wird an entsprechender Stelle im Detail eingegangen.^{[49], [50]}

5.2.1 NCM_9Ah

Zu Beginn des Ablaufs der Kalibration wurde Zelle NCM_9Ah vollständig formiert, entgast und in eine bei 25 °C konstant gehaltene Klimakammer gegeben und mit einem Potentiostaten verbunden. Abb. 5.3b zeigt die Rohdaten der gemessenen Wellenlängen für beide in Zelle NCM_9Ah verbauten FBG-Sensoren, sowie die dazugehörigen elektrochemischen Daten in Abb. 5.3a. Zu Beginn der Kalibration wird die Zelle mit C/20 CC auf U_{\min} entladen. Dieser initiale Entladungsschritt ist notwendig, da die Zelle sich zu Beginn der Kalibration in einem Gleichgewichtszustand (λ_{EQU}) befindet. Die Anwendung der Methode führt zu fehlerhaften $\Delta\lambda_e$ für diesen initialen Entladeschritt (s. u. Abb. 5.4). Anschließend wird mit C/20 CC ein Zyklus zur Kapazitätsbestimmung durchgeführt.

Durch die langsamen Laderaten konnte auf eine CV Phase bei U_{\max} verzichtet werden. Danach wurde für die Kalibration ein weiter Zyklus mit C/20 CC durchgeführt. Dabei wurde

für eine einfachere Dateninterpretation der gesamte SoC-Bereich in Inkremente von 2,5 % unterteilt.

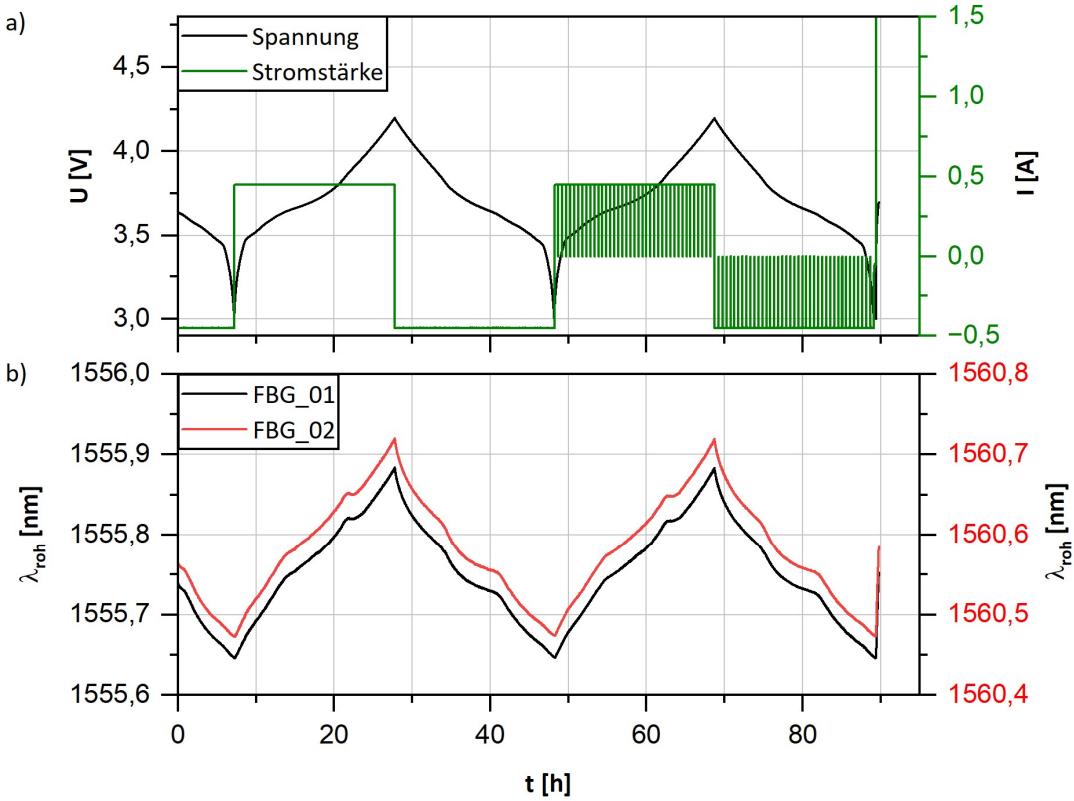


Abb. 5.3: Rohdaten für den Ablauf der Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen der Zelle NCM_10Ah. a) zeigt hierbei Spannung und Stromstärken der mit C/20 zyklisierten Zelle, wobei die Zelle im terminalen Ladeabschnitt mit 1C auf U_N gebracht wurde. Die dazu gehörigen Rohdaten beider verbauten Sensoren sind in b) dargestellt.

Die beiden gezeigten Zyklen, welche die Zelle durchläuft, zeigen gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse der FBG-Sensoren. Tief- und Hochpunkte liegen jeweils auf fast derselben Höhe. Dies ist die Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode und die Auf trennung des Fasersignals in $\Delta\lambda_e$ und λ_T .

Das Verhalten der Faser wird in den kleinen Inkrementen vereinfacht als linear angenommen. Dies ermöglicht mithilfe der linearen Regression die Errechnung von 82 Parameterwerten, je die Hälfte für Laden und Entladen, welche die Steigungen der Wellenlängen gegen die Änderung im SoC darstellen. Sämtliche so errechneten Steigungen sind für jeden Sensor jeder Zelle im Anhang zu finden. Die Steigungen wurden berechnet

als Quotient m_{soc} der Änderung der Wellenlänge $\Delta\lambda_{inc}$ innerhalb eines SoC Inkrements dividiert durch die Änderung im SoC ΔSoC_{inc} , welche als Differenz des Ladezustands in Amperestunden innerhalb des Inkrements dargestellt wird. Daraus ergibt sich:

$$m_{soc} = \frac{\Delta\lambda_{inc}}{\Delta SoC_{inc}} \quad [nm/Ah] \quad (5.7)$$

Die Berechnung der ladungsinduzierten Auslenkung $\Delta\lambda_\varepsilon$ des Messsignals der FBG-Sensoren für jeden beliebigen SoC während der Bestromung setzt sich nun zusammen als Summe zweier Differenzen. Zum einen die Wellenlängenänderung zwischen dem Referenzpunkt für 0 % SoC λ_{Umin} bis zum Beginn desjenigen Inkrement Bereiches in welchem sich der entsprechende SoC befindet λ_{inc_begin} , und zum anderen die Differenz der Wellenlängen zu Beginn des Inkrements und der Wellenlänge des gewünschten beliebigen SoC, welche sich mithilfe der Steigungsparameter herleiten lassen.

$$\Delta\lambda_\varepsilon = (\lambda_{inc_begin} - \lambda_{Umin}) + m_{soc} \times (\lambda_{inc_begin} - \lambda_{soc}) \quad [\text{nm}] \quad (5.8)$$

Abb. 5.4a zeigt den auf diese Weise errechneten ladungsinduzierten Wellenlängenanteil für beide verbauten FBG-Sensoren zu jedem Zeitpunkt t während der Kalibration. Hier sei noch einmal auf das stark ähnliche Verhalten beider Sensoren in den Rohdaten der Abb. 5.3 in Zelle NCM_9Ah verwiesen. Im direkten Vergleich liegen trotz separater, unabhängiger Kalibration die Wellenlängen nahezu identisch aufeinander.

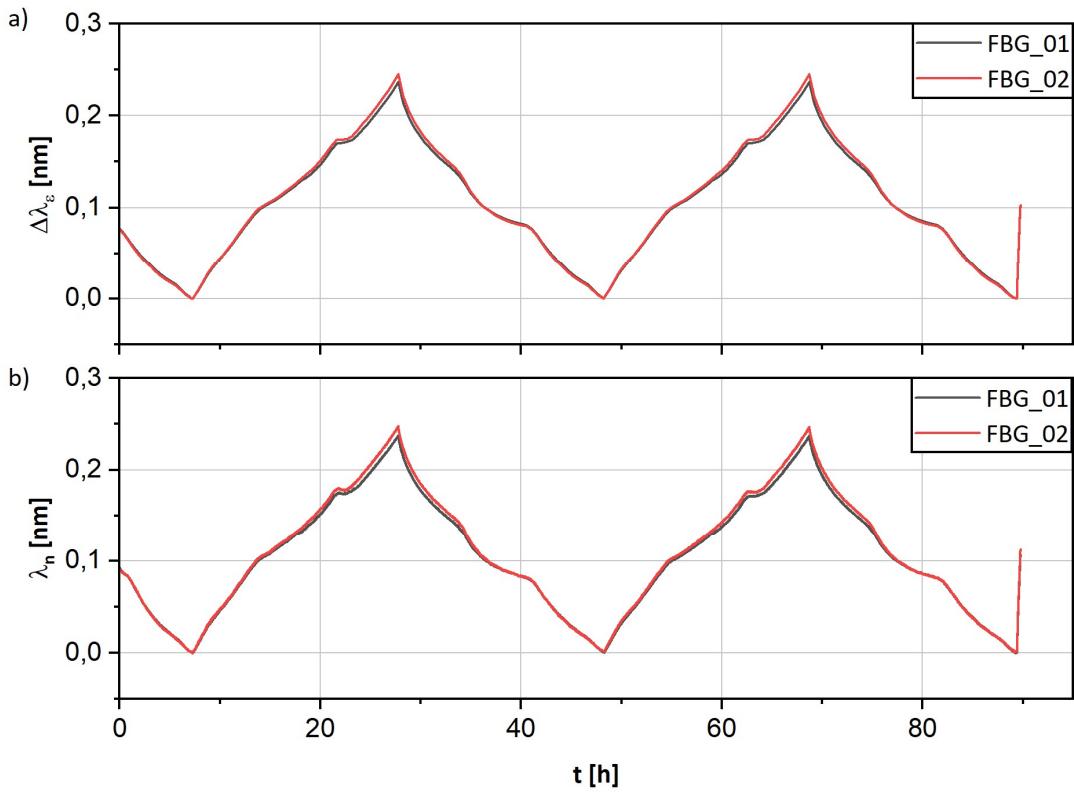


Abb. 5.4: Gegenüberstellung der für beide Sensoren FBG_01 und FBG_02 in Zelle NCM_9Ah errechneten Werte für den Wellenlängenanteil anhand der Lademenge zum Zeitpunkt t in a) und die gegen $\lambda_{U\min}$ normierten Wellenlängenänderung beider Sensoren in b).

Besonders im Bereich unter 50 % SoC, zwischen 0,00 nm und 0,125 nm, lässt sich kaum ein Unterschied erkennen. Erst oberhalb von 0,125 nm erkennt man eine leichte Verzerrung der errechneten Wellenlängen für Sensor NCM_9Ah_FBG_02 im Vergleich zu Sensor NCM_9Ah_FBG_02 entlang der Y-Achse. Abb. 5.4b zeigt die gegen $\lambda_{U\min}$ normierten Wellenlängen λ_n der Rohdaten. Da die Verzerrungen der Wellenlängen für NCM_9Ah_FBG_02 auch hier beobachtbar sind, können die Kalibrationsparameter als Begründung für die Ungleichheit ausgeschlossen werden. Vielmehr kann die Ursache in einer mechanischen Unförmigkeit in der Messumgebung gesucht werden. Zum einen könnte eine Unebenheit in der ummantelnde Folie infrage kommen, was einen stärkeren Druck entstehen ließ. Andererseits können unterschiedliche Dicken der Ummantelung der Glasfaser an den Orten der Sensoren oder wiederum der Zellstapel selbst Ursache dieser Beobachtung sein. Auffällig sind die Wellenlängen direkt zu Beginn der Messung sowie am Ende. Die Zelle startet bei ca. U_N in einem Gleichgewichtszustand ähnlich dem in Abb. 5.1 dargestellten Fall. Die Wellenlängen λ_ϵ in diesem ersten

Entladeschritt wurden mit den Entladeparametern berechnet. Dies ergibt geringere Wellenlängen als sie im Gleichgewichtszustand der Fall sind. Am Ende dieses Experiments wurde die Zelle mit 1 C auf U_N geladen. Die normierten Wellenlängen λ_n zeigen einen größeren Wert als die berechnete Wellenlängen λ_ϵ . Beide Sensorsignale befinden sich nicht in einem Gleichgewichtszustand, sind also von diesem gleichartig ausgelenkt. Jedoch wird in der Berechnung der Wellenlängen λ_ϵ die Temperaturentwicklung nicht berücksichtigt, worin sich die Unterschiede der gezeigten Wellenlängen im letzten Ladevorgang begründen.

Abseits dieser Phänomene wird durch die Berechnung des ladungsinduzierten Wellenlängenanteils die signifikanten Änderungen in der Steigung der Wellenlängen der Rohdaten übernommen und entsprechend dargestellt. Nutzt man nun diese errechneten Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_\epsilon$ und subtrahiert sie von den Rohdaten λ_{raw} erhält man ein annähernd von sämtlichen mechanischen Einflüssen befreites Wellenlängensignal λ_T , welches lediglich der Temperatur zuzuordnen ist.

$$\lambda_T = \lambda_{raw} - \Delta\lambda_\epsilon \quad [nm] \quad [5.9]$$

Abb. 5.5 zeigt diese Wellenlängen, sowie die, mithilfe der Temperaturkalibration, umgerechneten Temperaturen im Vergleich zu einem außerhalb der Zelle auf der Pouchfolie angebrachten Temperatursensor. Auffällig hierbei ist im initialen Entladen die starke Abweichung zwischen errechneten und gemessenen Temperaturen. Bei Abzug der Beträge der errechneten Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_\epsilon$ von den Rohdaten λ_{raw} erhält man hierbei nach Umrechnung auf Temperaturwerte eine abklingende Abweichung in positiver Richtung. Dieser Effekt tritt immer auf, wenn die Zelle aus einer OCV-Phase heraus lädt oder entlädt. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die hier gewählte und dargestellte Methode zur Temperaturmessung großformatiger Lithium-Ionen Pouchzellen immer erst nach einem initialen Entladeschritt auf U_N anwendbar ist.

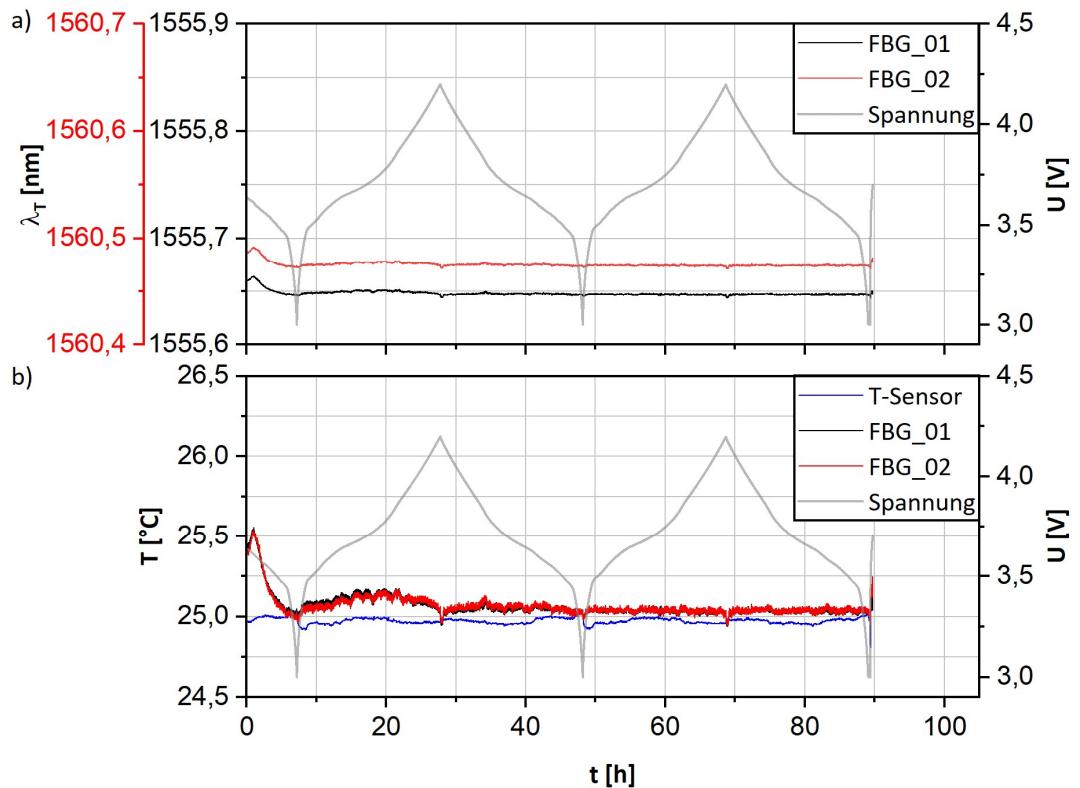


Abb. 5.5: Darstellung der errechneten Wellenlängen für den Kalibrationsvorgang der Zelle NCM_9Ah abzüglich der ladungsabhängigen Wellenlängenänderung λ_e für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt.

Ebenfalls Abweichend von einem konstanten Temperaturverlauf sind gewisse Abschnitte, deren Berechnung nicht die korrekt die ladungsinduzierte Wellenlängenänderung aus den Rohdaten wiederspiegelt. Insbesondere die Punkte um 100% SoC erzeugen einen leichten Einbruch der Temperatur. Außerdem erzeugen starke Wendepunkte innerhalb des Lade- oder Entladeprozesses sofern sich diese Wendepunkte innerhalb eines 2.5 % SoC Schritts befinden. Die angenommene lineare Steigung führt zu Abweichungen in der Berechnung der Temperatur. Hierbei gilt, dass bei einer zu hohen berechneten Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_e$ für die ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen die berechnete Temperatur zu tief ist, wie bei den Werten um 100 % SoC zu sehen. Ebenso gilt im Umkehrschluss, dass zu tief berechnete Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_e$ zu einem höheren Temperaturbetrag führen als es den real gemessenen Temperaturen entspricht. Die im Vergleich zu anderen Abschnitten des Lade- und Entladevorgangs hohe Abweichung der errechneten Temperaturen im ersten Ladevorgang im Vergleich zu den gemessenen

Außentemperaturen ist den leichten Unterschieden zwischen den Rohdaten der Wellenlängen in beiden Ladeabschnitten des ersten und zweiten Zyklus zuzuordnen. Die leichte Erhöhung im ersten Ladeabschnitt ist bereits bei in Abb. 5.5a leicht zu erkennen, sodass Fehler diesbezüglich in der Temperaturkalibration ausgeschlossen sind. Darüber hinaus tritt dieser Effekt für beide FBG-Sensoren gleichermaßen auf, die unabhängig voneinander kalibriert wurden. Jedoch haben beide Sensoren dieselbe Zelle gemein, was heißt, dass sich beide Zyklen was die Volumenausdehnung des Zellstapels angeht leicht unterschiedlich verhalten. Der Grund für dieses Verhalten lässt sich jedoch lediglich anhand der zur Verfügung stehenden Daten nicht abschließend klären.

Da die Zelle selbst bei einer langsamen Laderate von C/20 Temperaturschwankungen aufweist und für die Kalibration eine statische Temperatur angenommen wird, werden unvermeidlich Abweichungen der idealen Temperaturrechnung übernommen, sodass Abweichungen von bis zu ca. 0,2 K möglich sind. Diese können sich allerdings leicht mit der Aufzeichnungsgenauigkeit der Wellenlängen vermischen, deren umgerechneten Temperaturen selbst um ca. 0,1 K schwanken.

5.2.2 NCM_9Ah_9S

Aufbauend auf den Ergebnissen und den Schlussfolgerungen für Zelle NCM_9Ah wurde eine zweite Zelle NCM_9Ah_9S mit einer theoretischen Kapazität von 9 Ah gebaut. In dieser wurden anstelle von zwei FBG-Sensoren insgesamt neun FBG-Sensoren, welche sich entlang einer Glasfaser befinden, S-förmig auf dem Zellstapel befestigt. Eine detaillierte Beschreibung der Positionen lassen sich Kap. 8 entnehmen. Einhergehend mit der veränderten Zahl der Sensoren wurde der Formationsprozess angepasst, indem man auf das Walzen der Pouchzelle verzichtete um Faserbruch zu vermeiden. Stattdessen wurde ein Druckkissen verwendet, das zwischen Zelle und dem Deckel der Stahlbox, in denen die Zelle formiert wurde, positioniert war. Dadurch konnten 3 bar Druck gleichmäßig auf die Zelloberfläche verteilt werden und Gas, welches bei der Formation entsteht in die dafür vorgesehene Gastasche gedrückt werden. Hier wurde jedoch die Annahme getroffen, dass durch diese neue Formationsmethode kombiniert mit dem, auf den Walzprozess zugeschnittenen, etablierten Formationsprotokoll eine vollständige Formation der Zelle, und somit die Ausbildung der SEI, eventuell nicht erreicht wird. Für die gemessenen Wellenlängen der FBG-Sensoren würde dies über den Verlauf der Kalibration und des Ratentests eine Verschiebung des Signals hin zu höheren Wellenlängen bedeuten. Diese Verschiebung ist das Resultat der wachsenden SEI und Gasbildung, welche die Dicke des Zellstapels steigen lässt.

Der Lösungsansatz hierfür beinhaltet die Notwendigkeit, dass alle Tiefpunkte (der Umschaltpunkt von Entladen zu Laden) der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ möglichst auf einer Wellenlänge liegen. Zusätzlich wurde angenommen, dass die irreversiblen Prozesse, welche zu einem SEI-Wachstum und Gasentwicklung beitragen gleichmäßig ablaufen während an der Zelle ein Strom angelegt ist. Mit den drei Tiefpunkten aus der Druckkalibration wurde nun eine lineare Regression für jeden FBG-Sensor durchgeführt, wodurch sich die gemessenen Wellenlängen λ_{roh} durch Subtraktion der Steigung m_{korr} multipliziert mit der Zeit t in die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} umrechnen lassen.

$$\lambda_{korr} = \lambda_{roh} - m_{korr} * t \quad [5.10]$$

Für Zelle NCM_9Ah_9S sind die Ergebnisse dieser Behandlung in Abb. 5.6 gezeigt. Auffallend ist, dass sich die korrigierten Wellenlängen für alle 9 verbauten Sensoren kaum von den gemessenen Wellenlängen unterscheiden, ganz im Gegensatz zu Zelle NCM_18Ah, welche im Anschluss an dieses Kapitel diskutiert wird. Diese Art der Betrachtung lässt einen Rückschluss auf die Qualität der Formation zu, wobei gilt, dass je näher die Steigung der Regressionsgeraden m_{korr} am Wert 0 ist, desto abgeschlossener war der Ablauf der Formation. Ist der Wert für m_{korr} jedoch relativ hoch, muss der Fehler nicht in der Formation liegen. Sämtliche Nebenreaktionen, welche mechanischen Einfluss auf die FBG-Sensoren wirken, wie bspw. Gasentwicklung, können Grundlage für den Anstieg der Wellenlänge sein. Das bedeutet, das bei der Verwendung dieser Methode in Zellsystemen mit bekannter, starker Degradation oder anderen Abweichungen vom idealen Verhalten von Zellen besonderes Augenmerk auf die Verwertbarkeit der erhaltenen Informationen gelegt werden muss.

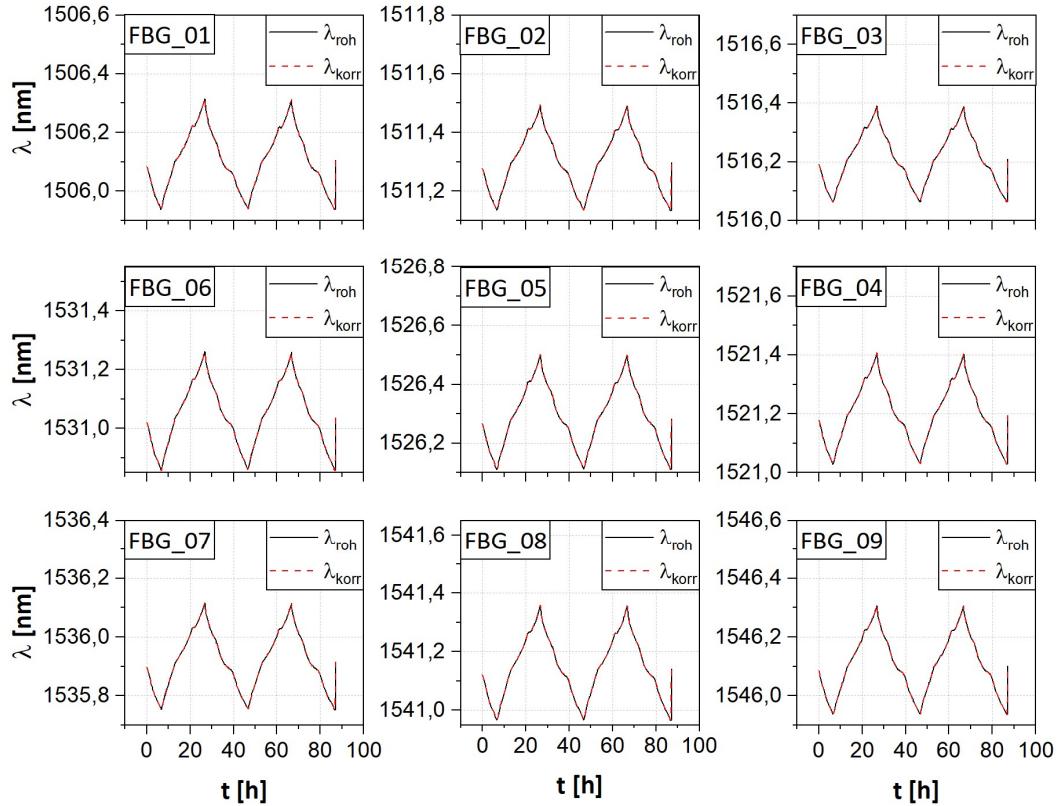


Abb. 5.6: Aufgezeichnete Wellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Pouchzelle NCM_9Ah_9S sowie die korrigierten Datensätze für jeden Sensor. Die Reihenfolge der Sensoren ist an die Positionen in der Pouchzelle angelehnt.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass Zellalterung und mit ihr SEI-Wachstum zu einem Anstieg der Wellenlängen über den Verlauf der zum Teil hunderten von Zyklen führt. Gleichzeitig führt die Abnahme des für den Lade-/Entladeprozess zu Verfügung stehendes Lithium in der Pouchzelle bei der Zellalterung zu einer Abnahme der maximalen Wellenlängen. Diese Art der Zellalterung wurde für diese Arbeit allerdings nicht betrachtet und ist für die eben beschriebene Herangehensweise kaum von Bedeutung.

Für die Druckkalibration wird für Zelle NCM_9Ah_9S Sensor FBG_05 im Detail besprochen, welcher sich mittig auf dem Zellstapel direkt unter der Pouchfolie befindet. Die Abbildungen der restlichen Sensoren sind im Anhang abgebildet. Sie unterscheiden sich bis auf den Wellenlängenbereich in dem sie arbeiten kaum vom gezeigten Sensor. Die Bestromung der Zelle hierzu lief identisch zur Kalibration von NCM_9Ah ab. Allerdings wurden in diesem Fall die einzelnen Wellenlängenansteige anstatt für 2,5 % Intervalle für 1 % Intervalle berechnet. Diese Reduktion der Schrittänge soll eine genauere Kalibration

der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen garantieren, was subsequent auch eine realitätsnähere Temperaturmessung ermöglichen soll.

Das Ergebnis dieser angepassten Kalibration ist in Abb. 5.7 gezeigt. In dieser vergrößerten Graphik kann man erkennen, wie wenig Einfluss die Anwendung der Korrektur der gemessenen Wellenlängen auf die Rohdaten für Sensor FBG_05 hat. Die gemessenen Wellenlängen von FBG_05 sowie den anderen acht FBG-Sensoren unterscheiden sich im Verhalten der Messwerte über den Verlauf der beiden C/20 Zyklen außerdem kaum von den in Zelle NCM_9Ah gemessenen Wellenlängen, abgesehen vom Wellenlängenbereich, in denen jeder Sensor das eingehende Licht reflektiert. Diese Reproduzierbarkeit der Messwerte, nicht nur von Zyklus zu Zyklus innerhalb Zelle und zwischen den verschiedenen Sensoren, welche in einer Zelle verbaut sind, sondern zwischen zwei Zellen desselben Typs zeigt außerdem das enorme Potential von FBG-Sensoren für die Temperaturüberwachung großformatiger Pouchzellen.

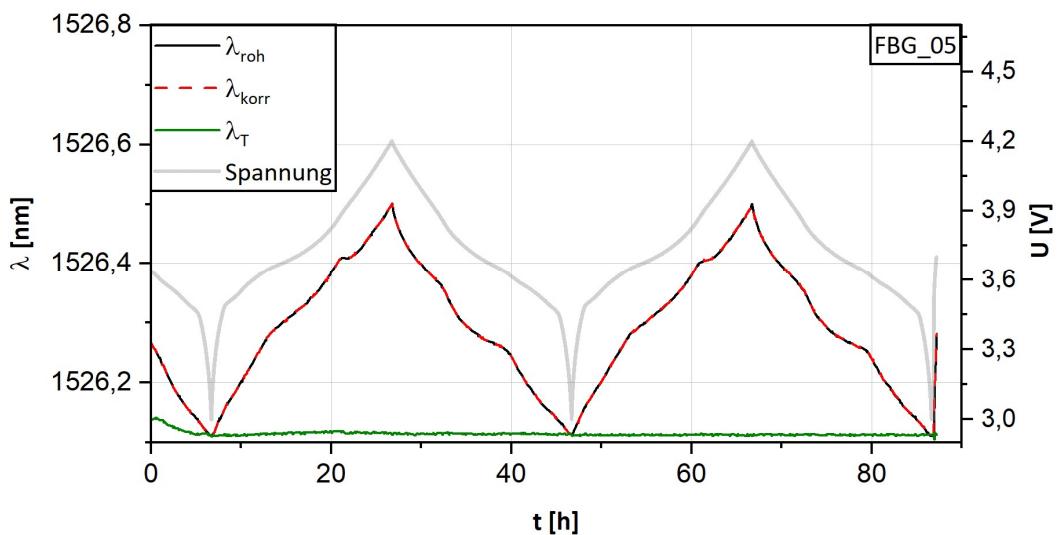


Abb. 5.7: Gegenüberstellung der gemessenen Wellenlänge $\lambda_{\text{röh}}$ gegen die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} und die von den ladungsinduzierten Wellenlängen λ_{ϵ} befreiten Temperaturabhängigen Wellenlängen λ_{T} für den Sensor FBG_05 der Zelle NCM_9Ah_9S. Sensor FBG_05 befand sich mittig auf dem Zellstapel innerhalb der Pouchtasche.

Nach erfolgter Kalibration sowie dem Abzug der ladungsinduzierten Wellenlängen $\Delta\lambda_{\epsilon}$ verbleibt die Betrachtung des druckbefreiten Wellenlängensignals $\Delta\lambda_{\text{T}}$. Ebenso wie in Zelle NCM_9Ah zeigen die umgerechneten Wellenlängen eine leichte Erhebung im initialen Entladen, welcher sich auf den Gleichgewichtszustand zurückführen lässt den die Zelle zu Beginn der Kalibration innehatte. Für den weiteren Verlauf von $\Delta\lambda_{\text{T}}$ gilt die Geradlinigkeit

der Kurve als Maß für die Qualität der Kalibration. Die Berechnungen wurden auf den zweiten Zyklus ausgeführt, $\Delta\lambda_T$ zeigt daher eine perfekte Gerade. Der erste Zyklus, welcher zur Kapazitätsbestimmung herangezogen wurde, zeigt für $\Delta\lambda_T$ eine leichte Erhebung im Bereich um die 20 h. Diese minimale Schwankung in der Wellenlänge überträgt sich auf die errechneten Temperaturen, welche für alle Sensoren im Vergleich zum Außensensor in Abb. 5.8 gezeigt sind.

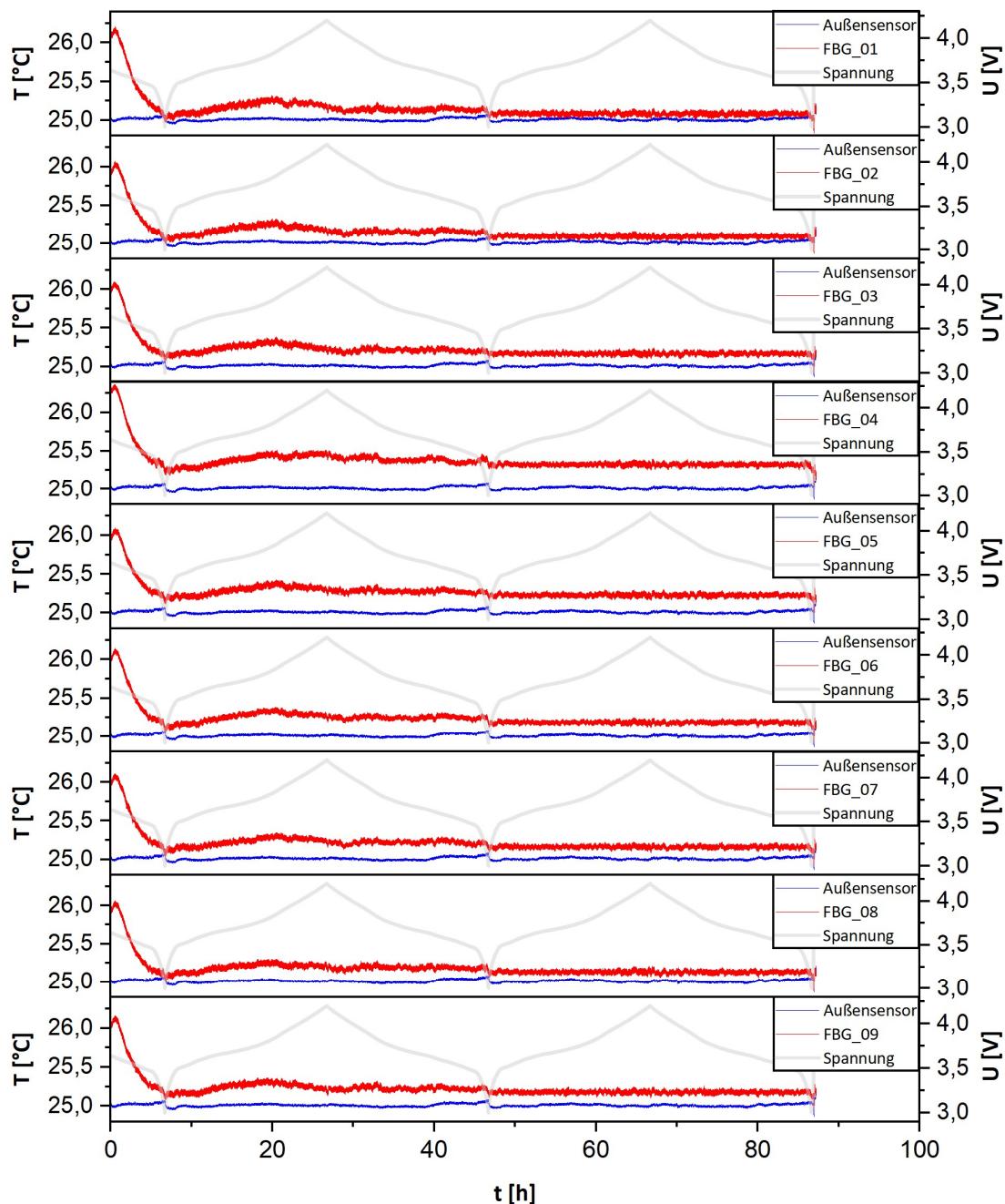


Abb. 5.8: Gegenüberstellung aller errechneter Temperaturen für sämtliche Sensoren in Zelle NCM_9Ah_9S mit den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Zur Orientierung entlang des Kalibrationstests ist die Spannung im Hintergrund jedes Graphen gezeigt.

Der Temperaturabfall im initialen Entladen jedes Sensors ist wie bereits erwähnt auf die OCV Phase vor Beginn der Bestromung zurückzuführen und erzeugt den Eindruck einer Starttemperatur von über 26 °C, die es bei Betrachtung der Außentemperatur nicht gegeben hat. In den Bereichen rund um 3 V, wenn die Zelle vom Entladen in die Ladephase wechselt ist beim Außensensor zunächst ein ganz leichter Anstieg der Temperatur kurz vor Beginn des Ladens zu verzeichnen, sowie ein Temperaturabfall danach. Dies liegt an der Entladungstiefe, welche durch die langsame C-Rate so hoch ist, dass eine entropiebedingte Temperaturänderung bei der De- und Interkalation von Lithium in Graphit zustande kommt.^[50] Insgesamt zeigen die einzelnen Sensoren unterschiedlich große Abweichungen von der gemessenen Außentemperatur. So zeigt Sensor FBG_04 Abweichungen bis zu 0,4 K, während die Abweichungen von FBG_01 und FBG_02 deutlich geringer sind.

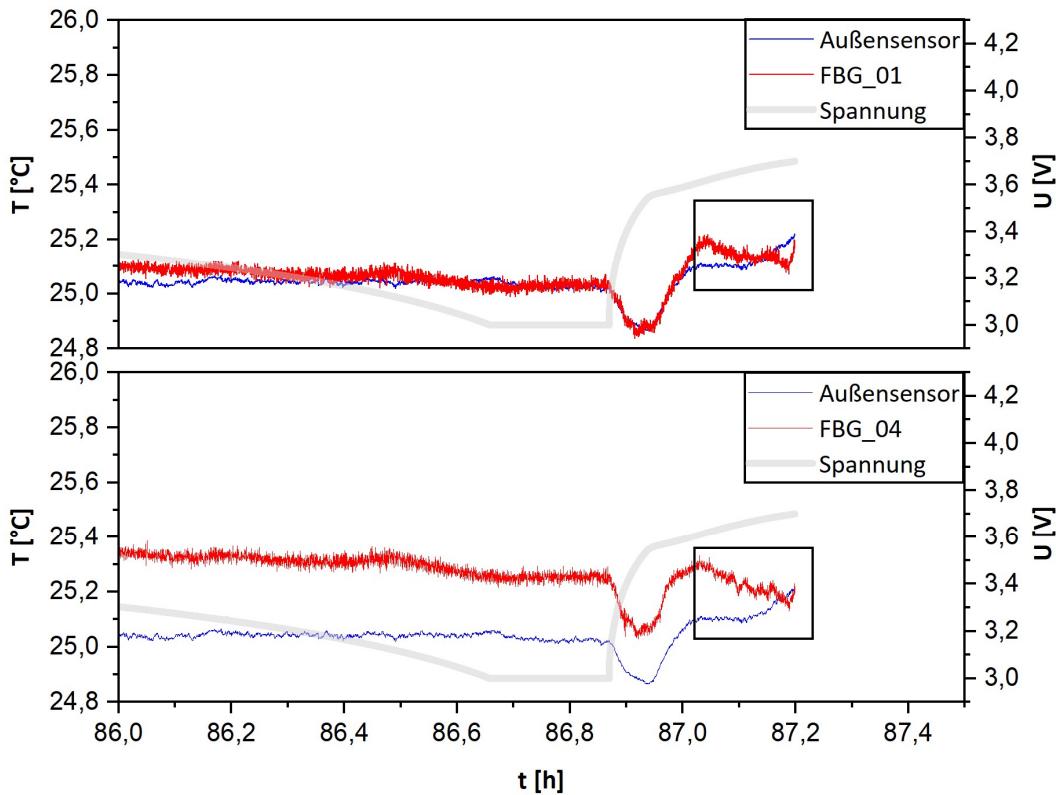


Abb. 5.9: Vergrößerte Darstellung des Endbereichs der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ mit den umgerechneten Temperaturen von FBG_01 und FBG_04, sowie den gemessenen Temperaturen des Außensensors.

Ein Blick auf das Ende der Temperaturwerte für die Kalibration zeigt den Grund für die Temperaturabweichungen gegenüber dem Außensensor und zwischen den FBG-Sensoren

untereinander. Zeitlich wurde die Temperaturkalibration nach der Kalibration für λ_e durchgeführt. Das heißt der SoC, den die Zelle zu Beginn der OCV-Phase innehatte, und die daraus resultierende Relaxation der Wellenlänge der unbehandelten Wellenlänge wurden korrekt in Betracht gezogen. Zwischen 87,0 h und 87,2 h sinken jedoch die umgerechneten Temperaturen für FBG_01 und FBG_04. Bei FBG_01 steigt die Temperatur ganz am Ende leicht an, was zu einer Angleichung der Temperaturwerte von FBG_01 und dem Außensensor führt. Dieser leichte Anstieg ist bei FBG_04, dem Sensor mit der größten Abweichung zur Außentemperatur, nicht zu erkennen. Insgesamt zeigen alle Sensoren in diesem Zeitabschnitt ein ähnliches Verhalten, so dass auch alle Sensoren erhöhte Temperaturwerte aufweisen. Diese Wellenlängenänderung kann nicht durch Temperaturänderungen in der Zelle erklärt werden, da diese entgegengesetzt zu denen des Außensensors sind. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ausdehnung des Zellstapels in diesem Zeitraum zu einem geringeren Druck als während des Kalibrierzyklus geführt hat. Abgesehen von dieser Abweichung im Verhalten am Ende des Versuchs, die bei allen FBG-Sensoren zu falschen absoluten Temperaturwerten führt, kann man um den Zeitpunkt 86,9 h erkennen, dass es möglich ist, mit den FBG-Sensoren kleinste Temperaturänderungen sehr genau darzustellen.

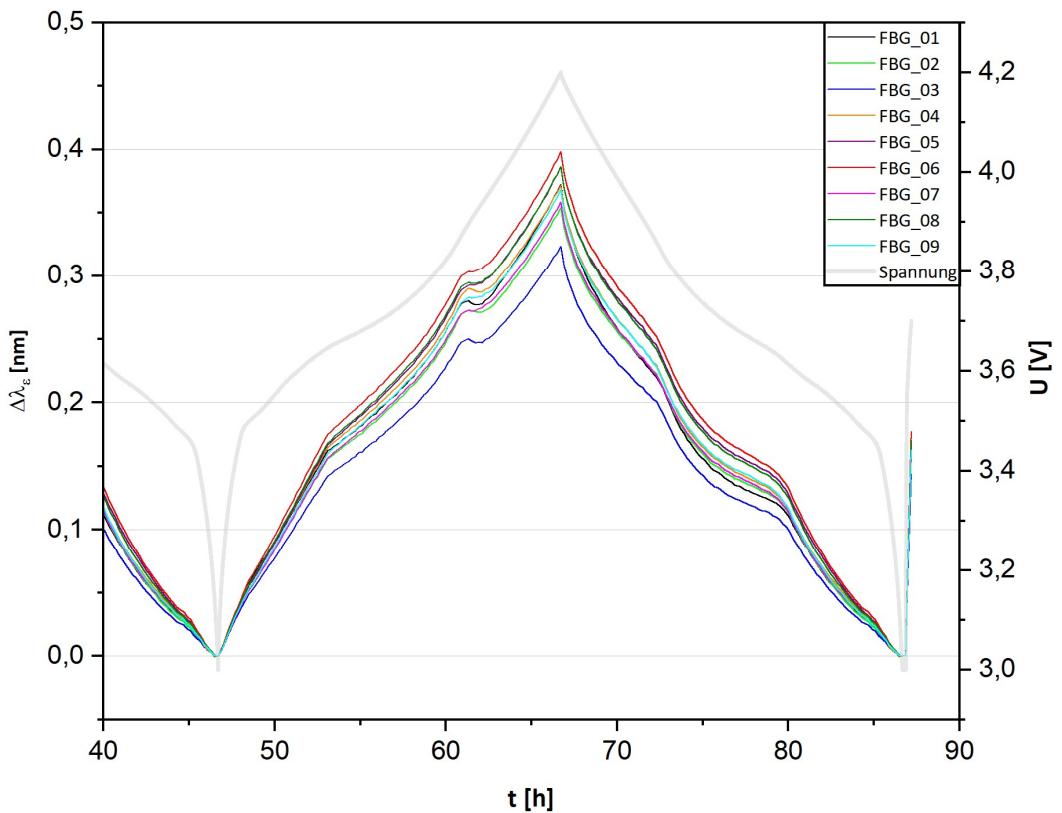


Abb. 5.10: Errechnete ladungsinduzierte Wellenlängen $\Delta\lambda_\epsilon$ für den zweiten Zyklus der Druckkalibration für jeden verbauten Sensor in NCM_9Ah_9S.

Zusätzlich zu den Temperaturwerten können aus den ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_\epsilon$ Rückschlüsse auf die mechanische Spannung der Sensoren innerhalb der Zelle gezogen werden. Unter der Annahme, dass die maximale Volumenänderung des Zellstapels gleichmäßig über die Zellfläche verteilt ist und alle FBG-Sensoren bei gleicher Volumenänderung die gleiche Wellenlängenänderung aufweisen sollten, müssten alle Werte von $\Delta\lambda_\epsilon$ für alle Sensoren gleich sein. Jedoch zeigen die Werte für alle Sensoren, wie in Abb. 5.10 dargestellt, Maximalwerte zwischen 0,32 nm und 0,4 nm, wobei FBG_06 die größte und FBG_03 die kleinste Wellenlängenänderung aufweist. Daraus kann geschlossen werden, dass einige FBG-Sensoren stärker gespannt sind als andere, wobei die Verteilung der FBG-Sensoren über die Zellfläche hier keinen Einfluss auf die Wellenlängentrends zeigt. Etwaige Einflüsse, die in diese Werte mit einbezogen werden können sind Aufbau und Qualität der Pouchfolie, die unter anderem beim Versiegeln der Zelle Zugkräften ausgesetzt sind die zu derartiger Verteilung führen, bzw. der gesamte Prozess des Zellbaus selbst, der mehrfaches Bewegen der Zelle mit sich

zieht. Zu guter Letzt sei das Anbringen und Entfernen des Außensensors genannt, welcher mit Klebestreifen befestigt ist. Letzteres kann ebenfalls einen Einfluss auf die elastische Pouchfolie haben.

5.2.3 NCM_18Ah

Nach der Etablierung der Kalibrationsmethode allgemein anhand Zelle NCM_9Ah und die Erweiterung der Sensoranzahl, sowie Anpassung des Formationsablaufs, in Zelle NCM_9Ah_9S im Besonderen wurde für Zelle NCM_18Ah die Glasfaser mittig zwischen zwei Zellstapel verbaut. Einhergehend mit der Erhöhung der Grundkapazität der Zelle auf 18 Ah wurden die Lade/Entladeraten von C/20 auf C/40 gesenkt, um Wärmeentwicklung erneut so gering wie möglich zu halten. Die Verteilung der FBG-Sensoren ist angelehnt an die Verteilung in NCM_9Ah_9S. Abb. 5.11 zeigt die gemessenen Wellenlängen, sowie deren korrigierte Werte für alle neun verbauten FBG-Sensoren.

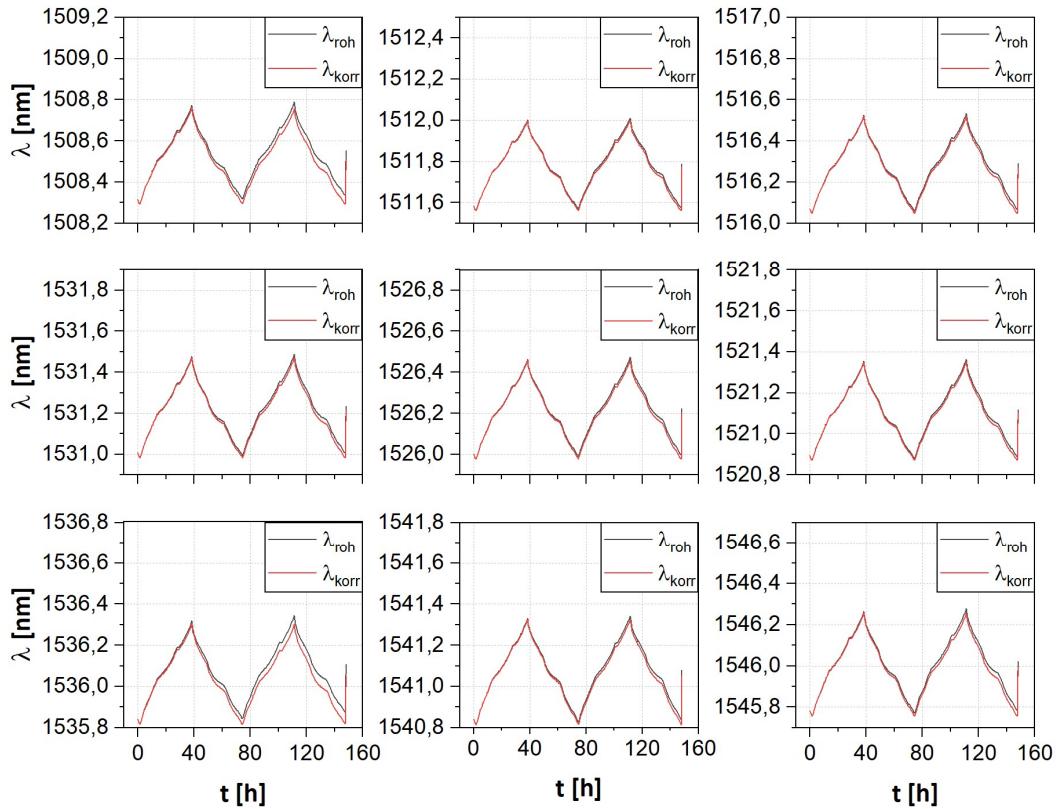


Abb. 5.11: Aufgezeichnete Wellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Pouchzelle NCM_18Ah sowie die korrigierten Datensätze für jeden Sensor. Die Reihenfolge der Sensoren ist an die Positionen in der Pouchzelle angelehnt.

Der Wellenlängenverlauf der gemessenen Wellenlängen deckt sich mit den beiden bereits diskutierten Zellen des NCM vs. Graphit Systems. Anders als in NCM_9Ah_9S erfahren die Wellenlängen aller FBG-Sensoren eine langsame Erhöhung über die beiden Zyklen. Die Korrektur der Wellenlängen nach der in Kap. 5.2.2 beschriebenen Vorgehensweise hat für Zelle NCM_18Ah somit eine wichtige Funktion um die Temperaturbestimmung zu ermöglichen. Die größten Unterschiede zwischen Rohdaten und korrigierten Wellenlängen haben FBG_07 und FBG_01 gefolgt von FBG_09. Allerdings lässt sich kein allgemeiner Trend erkennen, welche Areale der Zelle im Besonderen von der Wellenlängenzunahme über den Verlauf der Kalibration betroffen sind. Ebenfalls sind Aussagen zur Ursache dieser Wellenlängenerhöhungen erschwert. Neben einem unvollständigen Formationsprozess können Nebenreaktionen durch die tiefere, invasivere Position der FBG-Sensoren infrage kommen.

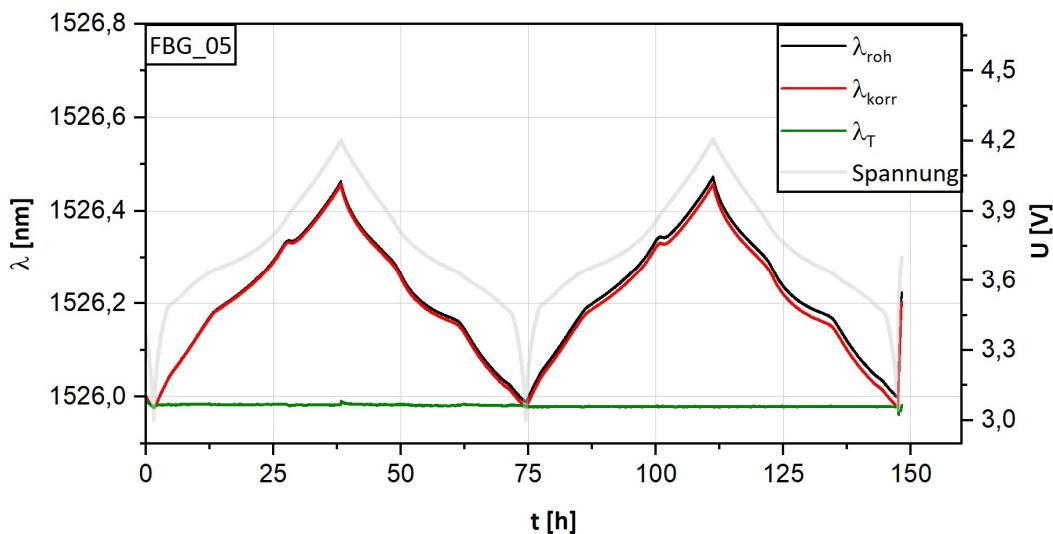


Abb. 5.12: Gegenüberstellung der gemessenen Wellenlänge $\lambda_{\text{röh}}$ gegen die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} und die von den ladungsinduzierten Wellenlängen λ_e befreiten Temperaturabhängigen Wellenlängen λ_T für den Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah. Sensor FBG_05 befand sich mittig auf dem Zellstapel innerhalb der Pouchtasche.

Ebenso wie für NCM_9Ah_9S wird Sensor FBG_05 von Zelle NCM_18Ah zur Überprüfung der Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen herangezogen. Hier kann man deutlich die Wellenlängenunterschiede zwischen gemessenen Rohdaten und korrigierten Wellenlängen gegen Ende der Druckkalibration erkennen. Die Korrektur der Wellenlängen ermöglicht die Herangehensweise mathematisch. Wichtig für die korrekten

Umrechnungen in weiteren Zelltets ist, dass der maximale Wellenlängenunterschied zwischen Roh- und korrigierten Daten am letzten Punkt der Kalibration übertragen wird auf den Ratentest (s. Kap. 6.3). Dies ermöglicht überhaupt erst realistische Temperaturen aus den Wellenlängensignalen sämtlicher Sensoren zu errechnen.

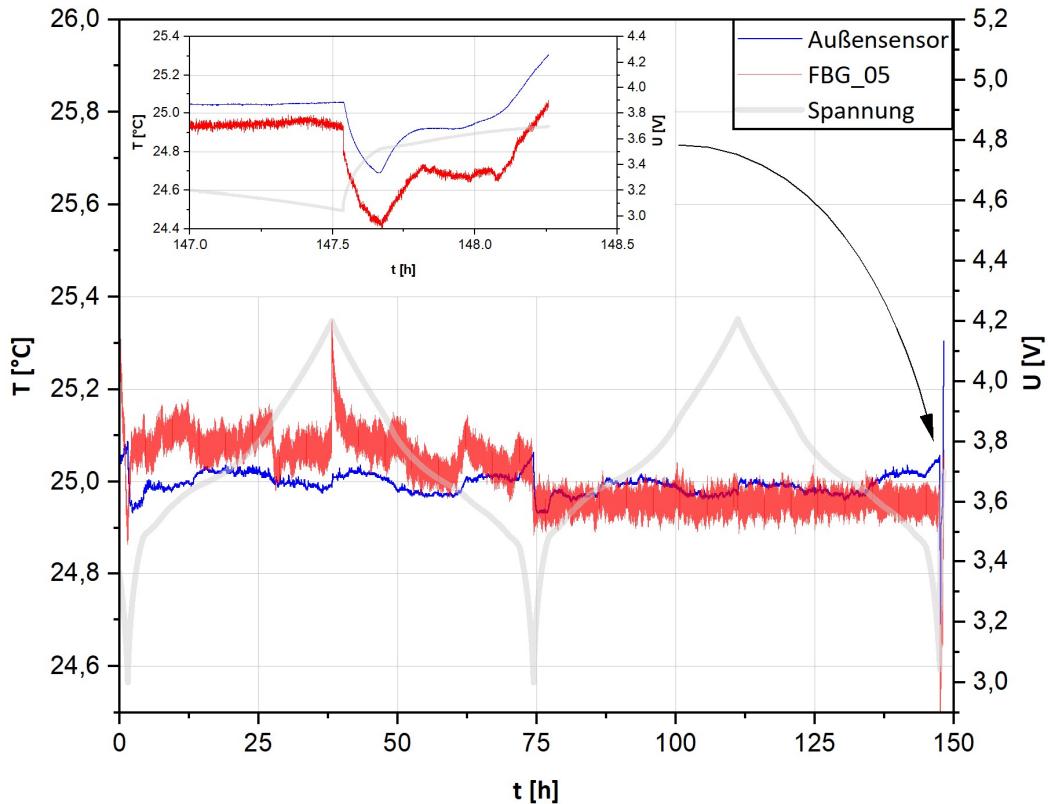


Abb. 5.13: Errechnete Temperaturen des Sensor FBG_05 in Zelle NCM_18Ah, sowie die gemessene Temperatur des Außensensors.

Eine detaillierte Evaluierung des gesamten Kalibrationsprozesses wird durch die errechneten Temperaturen von FBG_05 ermöglicht. Die ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen wurden auf die Lademenge des zweiten dargestellten Zyklus kalibriert. Folglich erscheinen die Temperaturwerte dieses Zyklus nach erfolgten Umrechnungen als durchgehende Gerade. Der erste Zyklus jedoch zeigt deutliche Abweichungen in den Temperaturwerten im Vergleich zum Kalibrationszyklus. Es besteht nicht nur ein positiver Temperaturversatz, wie im Temperatursprung bei ca. 75 h zu erkennen ist, sondern auch ein Temperatursprung mit Erreichen des vollgeladenen

Zustands bei ca. 38 h. Anders als in NCM_9Ah wurde nicht derart kalibriert, dass die Temperaturen am Ende des Tests übereinstimmen (s. Abb. 5.9). Für Zelle NCM_9Ah_9S wurde die Temperatur bei ca. 75 h verwendet, der Zeitpunkt, an dem die Zelle 0 % SoC aufweist (minimale ladungsinduzierte Wellenlängenänderung). Durch den entropiebedingten Temperatursprung an dieser Stelle, deutlich erkennbar durch das Verhalten des Außensensors, wird ein Temperaturversatz bei der Errechnung für den ersten Zyklus induziert. Daneben erzeugt die Umrechnung am ersten Zyklus ein leicht Wellenförmiges Verhalten, welches von den erwarteten Ergebnissen (einem Verhalten wie im zweiten Zyklus) abweicht. Bei 100 % SoC der Zelle im ersten Zyklus wird durch die Berechnungen eine Temperaturspitze erzeugt, welche so nicht im Signal des Außensensors zu sehen ist. Diese Betrachtungen sind für die Diskussion der Ratenteste wichtig, da sie zu Ungenauigkeiten bei der Berechnung von Temperaturen bei höheren C-Raten führen.

5.2.4 LFP_20Ah

In der letzten betrachteten Zelle wurde LFP als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial verwendet. Ansonsten unterscheidet sich die Zelle LFP_20Ah baulich nicht von der Zelle NCM_18Ah. Alle neun Sensoren sind mittig des Zellstapels positioniert und auch die Anzahl der Separatoren-, Anoden- und Kathodenblätter ist unverändert. Abb. 5.14 zeigt die gemessenen Wellenlängen sowie deren korrigierte Werte aller installierten FBG-Sensoren.

Wie bei den zuvor diskutierten Wellenlängensignalen der anderen Lithium-Ionen-Zellen unterscheiden sich die Wellenlängenverläufe der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 kaum voneinander. Da das Wellensignal zu Beginn und zum Ende eines vollständigen Lade- und Entladeprozesses nahezu identisch ist, erfährt die Zelle kaum signifikante irreversible Volumenänderung, wie aus der Überlagerung der Wellenlängensignale λ_{roh} und λ_{korr} für sämtliche FBG-Sensoren ersichtlich ist. Lediglich Sensor FBG_01 zeigt eine kleine Abweichung dieser Werte über einen zeitlichen Verlauf von ca. 200 h. Der veränderte Verlauf im Vergleich zur vorherig besprochenen Zelle NCM_18Ah (s. Abb. 5.11) liegt im verwendeten Kathodenmaterial begründet. Komplementär hierzu spielt der Quotient der Beladung der Anodenschicht gegen die Beladung der Kathodenschicht eine Rolle, welche bspw. zu einem unterschiedlichen Lithiierungsgrad der Graphitanode im Fall der vollständig geladenen Zelle führt.

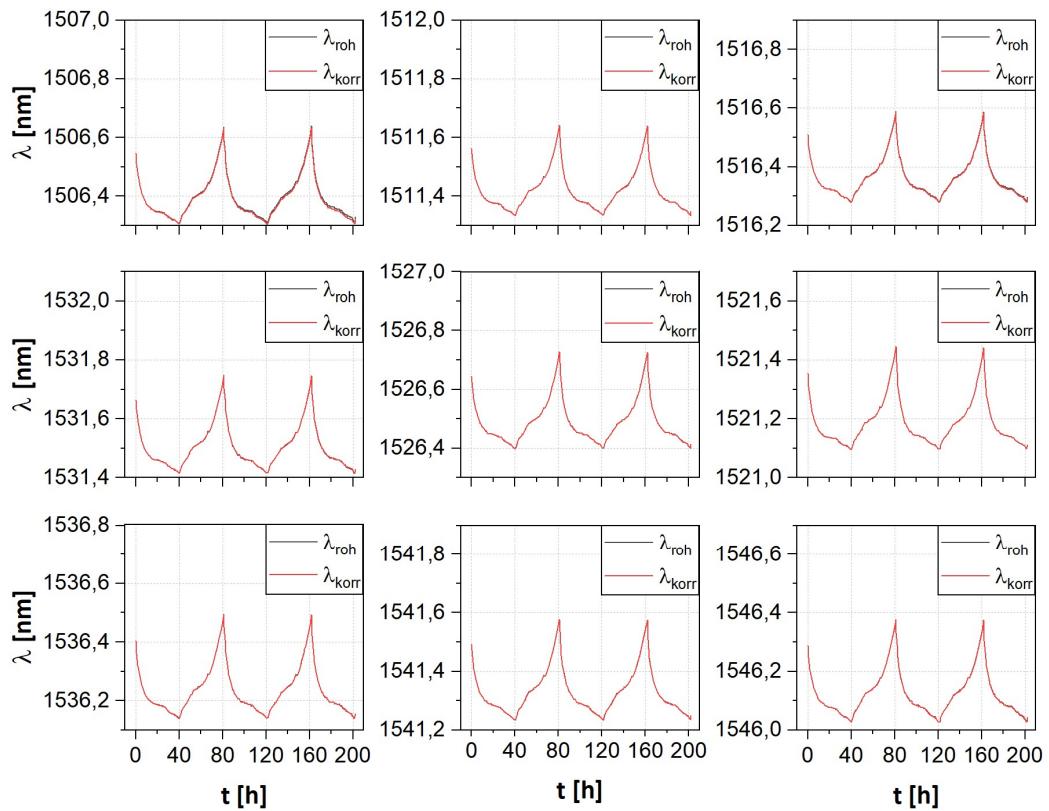


Abb. 5.14: Aufgezeichnete Wellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Pouchzelle LFP_20Ah sowie die korrigierten Datensätze für jeden Sensor. Die Reihenfolge der Sensoren ist an die Positionen in der Pouchzelle angelehnt.

Eine genauere Betrachtung der Abläufe zeigt Abb. 5.15. Hier gegenübergestellt sind die gemessenen Wellenlängen λ_{roh} , deren korrigierten Werte λ_{korr} sowie durch die Kalibrationsmethode von den ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen befreiten Wellenlängen λ_T . Besonders auffallend im Fall der LFP vs. Graphit Zelle ist der Spannungsverlauf mit den typischen Spannungsplateaus, welche dem Graphit zugeordnet werden können. Hier sind im Gegensatz zu NCM vs. Graphit Zellen Phasenänderungen im Graphit erkennbar wie in Kap. 4.1 erläutert. Dem Spannungssprung bei ca. 3,3 V steht hier ein Peak in der Wellenlänge für λ_{roh} gegenüber. Auch bei den anderen Spannungssprüngen ist die Änderung der Steigung in der Wellenlänge gut zu erkennen.

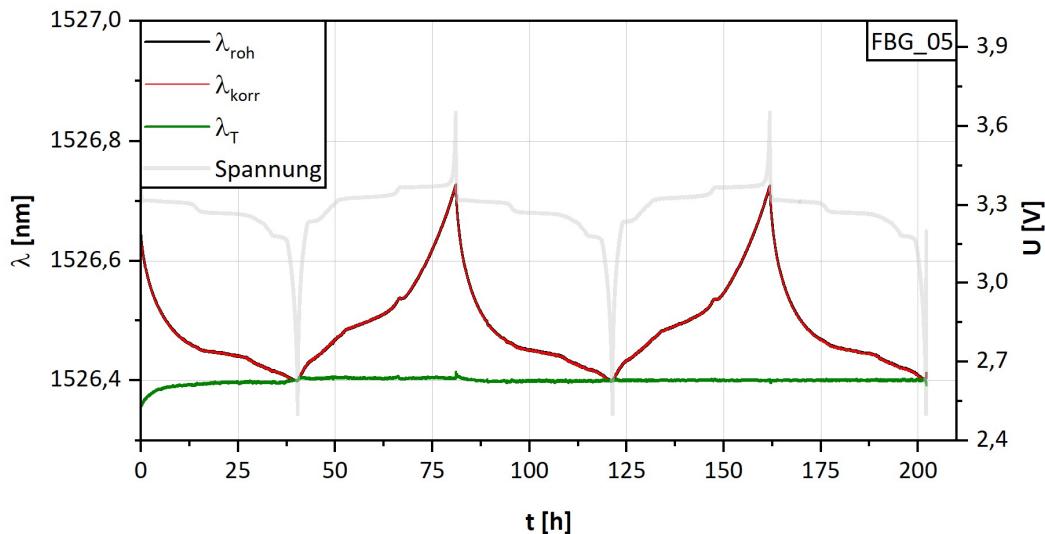


Abb. 5.15: Gegenüberstellung der gemessenen Wellenlänge λ_{roh} gegen die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} und die von den ladungsinduzierten Wellenlängen λ_e befreiten Temperaturabhängigen Wellenlängen λ_T für den Sensor FBG_05 der Zelle LFP_20Ah. Sensor FBG_05 befand sich mittig auf dem Zellstapel innerhalb der Pouchtasche.

Für die Anwendung der Kalibrationsmethode und somit das Subtrahieren der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen zeigen die Werte für λ_T einen relativ geradlinigen Verlauf. Die Wellenlängen während dem initialen Entladen müssen, wie auch bei den vorherigen Zellen, vernachlässigt werden, da sich die Zelle zu Beginn der Bestromung in einem Gleichgewichtszustand befand, welcher durch diese Art der Kalibrierung nicht berücksichtigt werden kann (s. Kap. 5.2.1). Da auch hier auf den zweiten Lade- und Entladezyklus kalibriert wurde zeigt insbesondere Ersterer einige Auffälligkeiten. So ist zum einen eine Wellenlängenspitze bei ca. 79 h zu erkennen. Außerdem weicht der erste Ladezyklus (zwischen 28 h und 79 h) von den errechneten Werten im zweiten Zyklus ab, was zu einer deutlichen Abweichung in den im weiteren Verlauf der Kalibration errechneten Temperaturwerten führt.

Diese Abweichung wird sichtbarer, indem man die errechneten Wellenlängen in Temperaturen umrechnet und mit dem Außensensor vergleicht. Abb. 5.16 zeigt für Sensor FBG_05 eine Differenz von ca. 0,2 K im Vergleich zum Außensensor. Darüber hinaus ist der Ladeabschnitt im ersten Zyklus um weitere 0,1 K verschoben. Weitere Auffälligkeiten ist die vermeintliche Temperaturspitze für FBG_05 bei ca. 77,5 h. Diese deckt sich mit den Temperaturspitzen welche auch in Zelle NCM_18Ah beobachtbar waren. Dies lässt den Rückschluss zu, dass es sich hierbei um eine durch die Kalibration- und Rechenmethode erzeugte Ungenauigkeit handelt. Sämtliche Abweichungen der Temperaturwerte

übertragen sich in die Auswertung der Ratenteste und sorgen dort für ähnlich große Abweichungen.

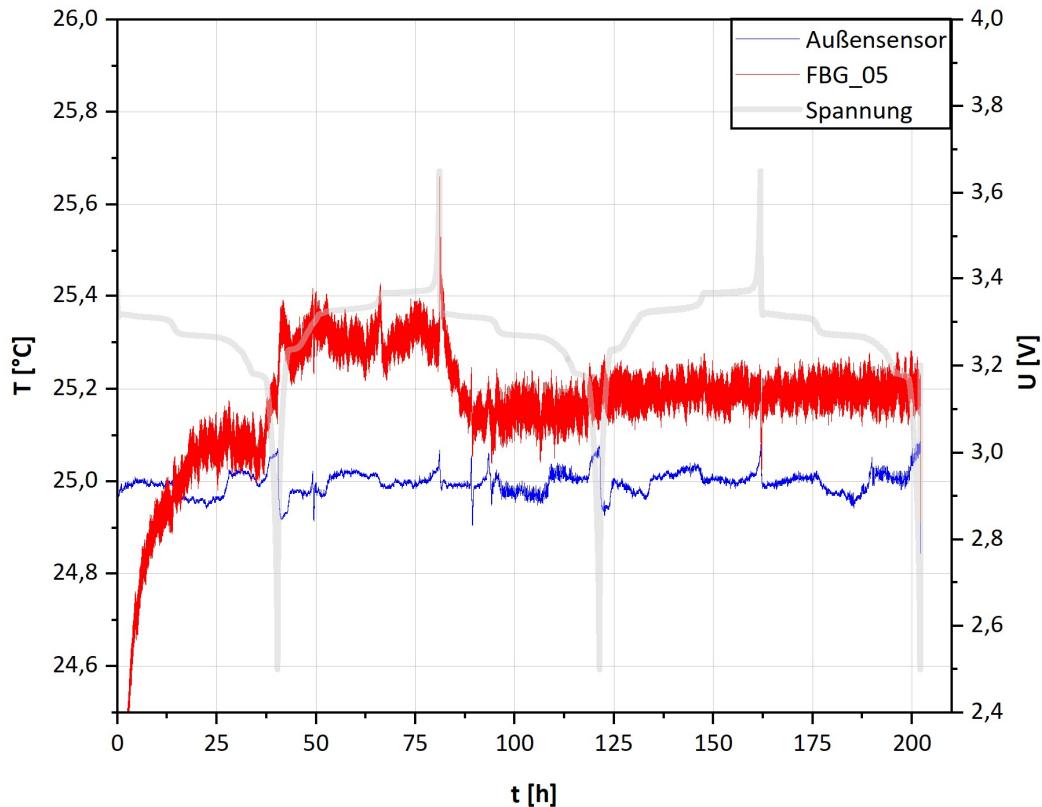


Abb. 5.16: Errechnete Temperaturen des Sensor FBG_05 in Zelle LFP_20Ah, sowie die gemessene Temperaturen des Außensensors.

Ein Vergleich von Sensor FBG_05 mit FBG_01 (s. Abb. 5.17) zeigt wie ähnlich die Verläufe der errechneten Temperaturen ist. Der Hauptunterschied in beiden Verläufen ist die absolute Abweichung von den Werten des Außensensors. Während für Sensor FBG_05 diese stark vom Außensensor abweichen liegen sie, mit Ausnahme des Ladeabschnitts des ersten Zyklus, für Sensor FBG_01 näher an den gemessenen Werten des Außensensors.

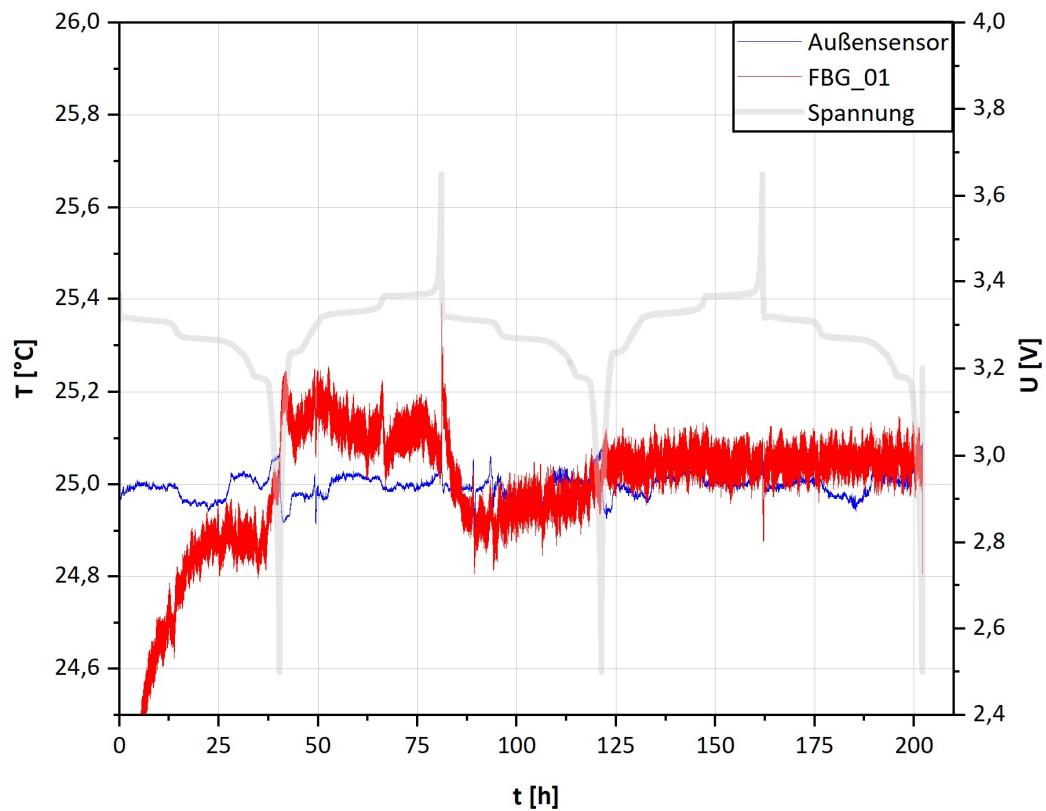


Abb. 5.17: Errechnete Temperaturen des Sensor FBG_01 in Zelle LFP_20Ah, sowie die gemessene Temperaturen des Außensensors.

Da die absoluten Abweichungen von Sensor zu Sensor unterschiedlich sind, sind die errechneten Temperaturen nur bedingt verlässlich für die Anwendung in Ratentests. Die Auswirkungen werden später in Kap. 6.4 im Detail besprochen. Vergleichswerte aller Sensoren finden sich im Anhang.

6 Errechnete Temperaturen in großformatigen Pouchzellen

Ausgehend von der in Kapitel 5 beschriebenen Methode zur Kalibration wurden für mehrere großformatige Li-Ionen Zellen Ratentests mit beschleunigten Entladeraten von 1 C bis zu 4 C durchgeführt. Die Wärmeentwicklung der Zellen wurde zum einen mit Hilfe der innen angebrachten FBG-Sensoren aus den Kalibrationsparametern berechnet und zum anderen mit einem separaten außen angebrachten Temperatursensor aufgezeichnet. Die untersuchten Zellen unterscheiden sich zum Teil in der Zellkapazität, der Anzahl und Position der FBG-Sensoren oder der Zellchemie, wodurch sich ein differenzierteres Bild der Methodik und deren Reproduzierbarkeit ergibt. In diesem Kapitel wird insbesondere auf die Ergebnisse der Temperaturmessungen eingegangen und die Stärken und Schwächen der Methodik aufgezeigt.

6.1 Ratentest der Zelle NCM_9Ah

Sämtliche Ratenteste aller mit FBG-Sensoren ausgerüsteten Zellen wurden nach der gleichen Systematik durchgeführt. Zwei vor-, sowie zwei nachgeschaltete C/2-Zyklen sollen Aufschluss darüber geben, ob die beschleunigten Entladeraten und die unter anderem daraus resultierenden Wärmeentwicklungen einen nachhaltigen Einfluss auf die Zelle ausgeübt haben. Die stufenweise Erhöhung der Entladeraten sorgt für steigende Temperaturen in der Zelle pro Zyklus und dient der vorhergehenden Druck- sowie Temperaturkalibration als Anwendung der vorgestellten Methode zur Temperaturmessung im Inneren einer Li-Ionen Pouchzelle mittels FBG-Sensoren. Ein wesentlicher Unterschied im Ratentest dieser Zelle ist jedoch, dass alle Ladeschritte nach der CC-Phase (C/2) eine angehängte CV-Phase erfuhrten (Wechsel zur Entladung bei $I < C/20$). Eine detaillierte Auflistung der Abläufe aller Ratentests sowie deren Rahmenbedingungen für alle Zellen findet sich im experimentellen Teil (Kap. 8).

In Abb. 6.1 sind die Spannung und Stromstärken, sowie die Rohdaten der aufgezeichneten Wellenlängen des Ratentestes für die beiden in der Zelle NCM_9Ah verbauten FBG-Sensoren als Funktion der Zeit dargestellt. Im direkten Vergleich verhalten sich beide Sensoren sehr ähnlich. Auch Änderungen in der Steigung treten über den Verlauf des Tests zur selben Zeit auf. Unterschiede sind jedoch in den ersten drei CV-Phasen zu erkennen. Da der Ladevorgang für jeden Zyklus identisch ist kann davon ausgegangen werden, dass

sich, sofern sich keine irreversible Volumenänderung bildet oder eine Temperaturschwankung vorliegt, die Peaks aller Zyklen, wenn die Zelle maximal geladen ist, auf derselben Wellenlänge befinden. FBG_01 zeigt jedoch im zweiten Peak ein höheres Wellenlängensignal als im ersten und im dritten Peak. Vergleicht man zusätzlich noch die ersten drei Peaks mit den restlichen CV-Phasen im Ratentest ist zu sehen, dass erst ab dem 4. Zyklus die Peaks aller Zyklen auf einer Ebene liegen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für FBG_02. Die Peaks der ersten 3 Zyklen haben eine leicht erhöhte Wellenlänge.

Im unteren Bereich des Spannungsfensters liegen bei einer Entladungsrate von C/2 alle Sensoren ungefähr auf einer Wellenlänge. Dies ist besonders wichtig, da es zeigt, dass die Zelle im entladenen Zustand stets die gleiche Temperatur hat.

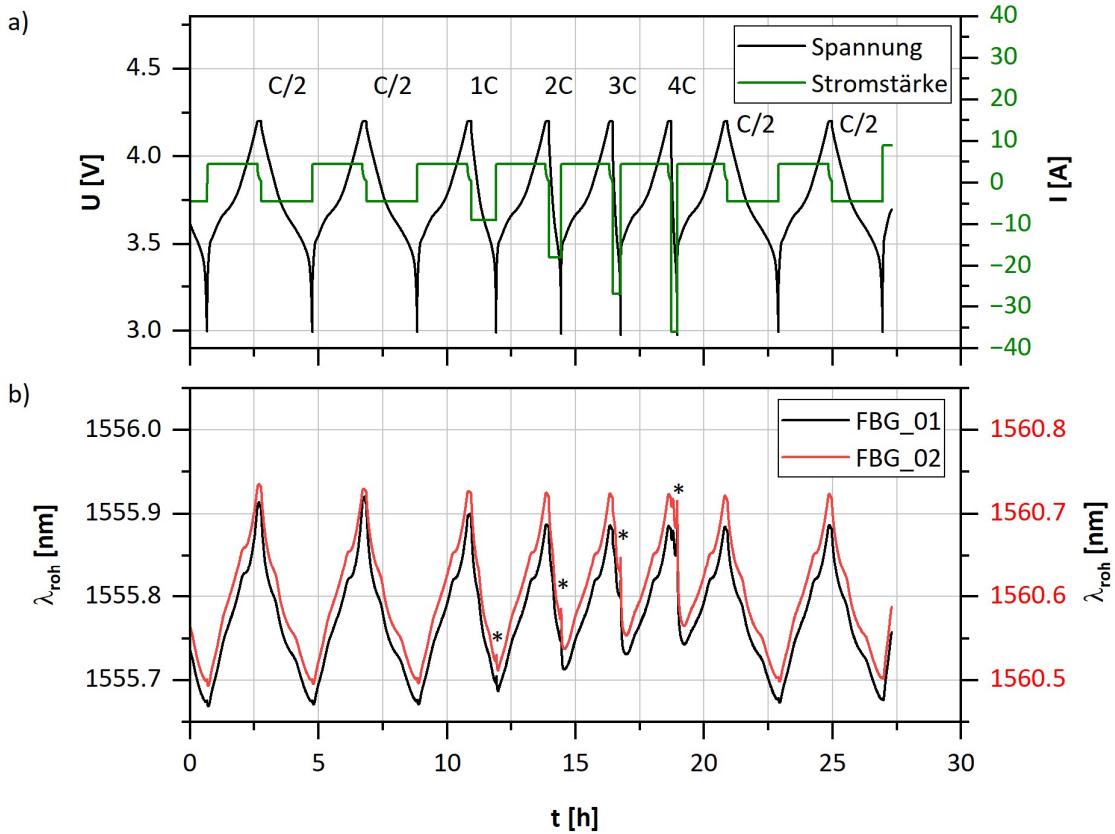


Abb. 6.1: Rohdaten des Ratentests für Zelle NCM_9Ah. Spannung und Stromstärken, sowie die jeweiligen Entladeraten sind in a) aufgetragen. Die Lade Rate ist für jeden Zyklus C/2. b) zeigt die Rohdaten der FBG-Sensoren. Die eingezeichneten Markierungen zeigen den sichtbaren Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängen.

Im mittleren Zeitabschnitt zwischen 10 und 20 Stunden des Ratentests sind jene Zyklen mit erhöhter Entladerate gezeigt. Durchgehend, beginnend bei 1 C, sind am Ende des Entladenvorgangs Peaks (siehe Markierungen in Abb. 6.1) steigender Intensität bis einschließlich 4 C zu beobachten. Diese Peaks sind das Resultat der steigenden Temperatur der Zelle. Vergleicht man zusätzlich noch die Tiefpunkte der Wellenlängen in diesen 4 Zyklen mit jenen Zyklen, welche lediglich eine Entladerate von C/2 besitzen, ist zu erkennen, dass sich die Tiefpunkte mit steigender Entladerate bei höheren Wellenlängen befinden. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen sorgt die erhöhte Temperatur in diesen Zuständen für eine Erhöhung der Wellenlängen, zum anderen sorgen die durch die hohen Entladeströme hervorgerufenen Überspannungen für ein vorzeitiges Erreichen der unteren Grenze des Spannungsfensters und damit für ein vorzeitiges Beenden des Entladenvorgangs.

Die Separation des Einflusses des SoCs auf die Wellenlängen erfordert nun den Ladezustand der Zelle im Verhältnis zum gewählten Referenzzustandes. Dieser wurde in der Druckkalibration als zweiter vollständiger Entladepunkt mit C/20 (Kap. 5.2.1) gewählt. Chronologisch erfuhr die Zelle den Ratentest nach der Druckkalibration mit einer OCV-Phase dazwischen. Durch die Annahme, dass die Zelle keine signifikante Selbstentladung erfährt, kann man die Ladung in der Zelle zu jedem Zeitpunkt t mithilfe der zuletzt gemessenen Ladung in der Druckkalibration sowie den Stromstärken des Ratentests errechnen. Daraus lassen sich mithilfe der errechneten Druckparameter die Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_e$ für den Ratentest berechnen. Abb. 6.2a zeigt diese errechneten Wellenlängenänderungen für den gesamten Ratentest. Ähnlich zu Abb. 5.4a zeigen beide Sensoren minimale Unterschiede der Art, dass FBG_02 eine leicht größere Wellenlängenänderung über den Verlauf eines Zyklus erfährt als FBG_01. Außerdem sieht in Abb. 6.2 man den Einfluss der Überspannung in den Tiefpunkten der Graphik. Da die Zelle mit Stromstärken größer als C/20 nicht so weit entladen wird wie im Referenzpunkt in der Kalibration wird die Wellenlängenänderung hierzu auch nicht einen Wert von 0 nm erreichen.

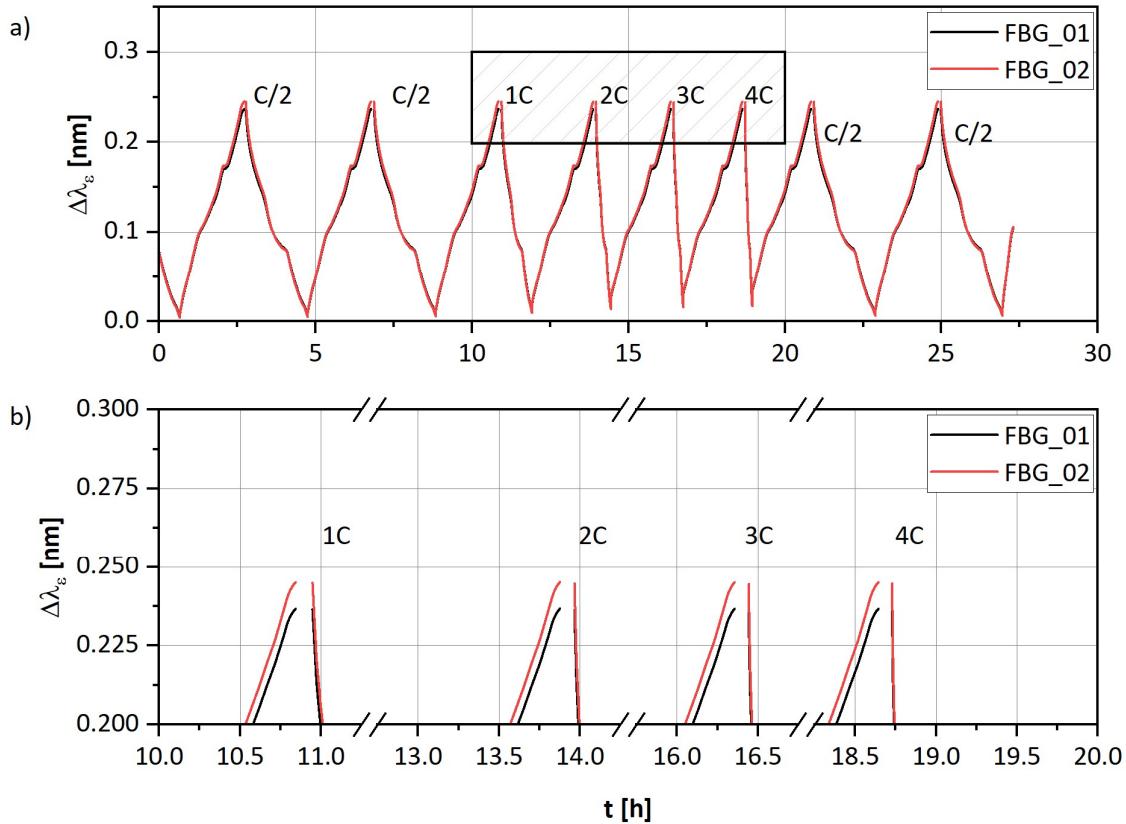


Abb. 6.2: Graphik a) zeigt die anhand der vorgehenden Kalibration errechneten ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen für den Ratentest gegen die Zeit für beide FBG-Sensoren der Zelle NCM_9Ah. Darunter ist in b) eine Vergrößerung des in a) angedeuteten Bereich zu sehen.

Abb. 6.2 Teilgraphik b zeigt die errechneten Wellenlängenänderungen $\Delta\lambda_e$ im oberen SoC Bereich für die Zyklen mit erhöhter Entladerrate. Die Lücken in den Datensätzen für beide Sensoren stammen aus der CV-Phase der Zelle. Sobald die Lademenge in der Zelle die zuvor in der Druckkalibration verwendete maximale Lademenge übersteigt gibt es keine zugehörigen Steigungsparameter, woraus sich die Wellenlängenänderung errechnen lässt. Bei den weiteren, in dieser Arbeit besprochenen, Zellen wurde auf die CV-Phase während des Ratentests verzichtet um einerseits eine Relaxation der Wellenlängen durch die variierende Stromstärke zu vermeiden und andererseits die Ladung in der Zelle innerhalb der in der Kalibration festgelegten Grenzen zu halten.

Im weiteren Verlauf der Auswertung werden, wie zuvor in der Kalibration, die errechneten Wellenlängenänderungen von den Rohdaten abgezogen. Die Ergebnisse hiervon, sowie von der Umrechnung in Temperaturen für beide in Zelle NCM_9Ah verbauten Sensoren sind in Abb. 6.3 gezeigt. In Teilbild a) sind die errechneten Wellenlängen für die

Temperaturen zu sehen. Im direkten Vergleich von FBG_01 mit FBG_02 ist das Verhalten über den gesamten abgebildeten Ratentest nahezu identisch. Insbesondere zeigen die CC Ladeabschnitte der 4 mittleren Zyklen mit erhöhter Entladerate bis zum Erreichen der CV-Phase das gleiche Verhalten für beide Sensoren. In der CV-Phase selbst sind wieder die zuvor besprochenen, der Errechnungsmethodik geschuldeten, Bereiche zu finden, welche aufgrund der zu großen Lademenge in der Zelle keine Lösung zeigen.

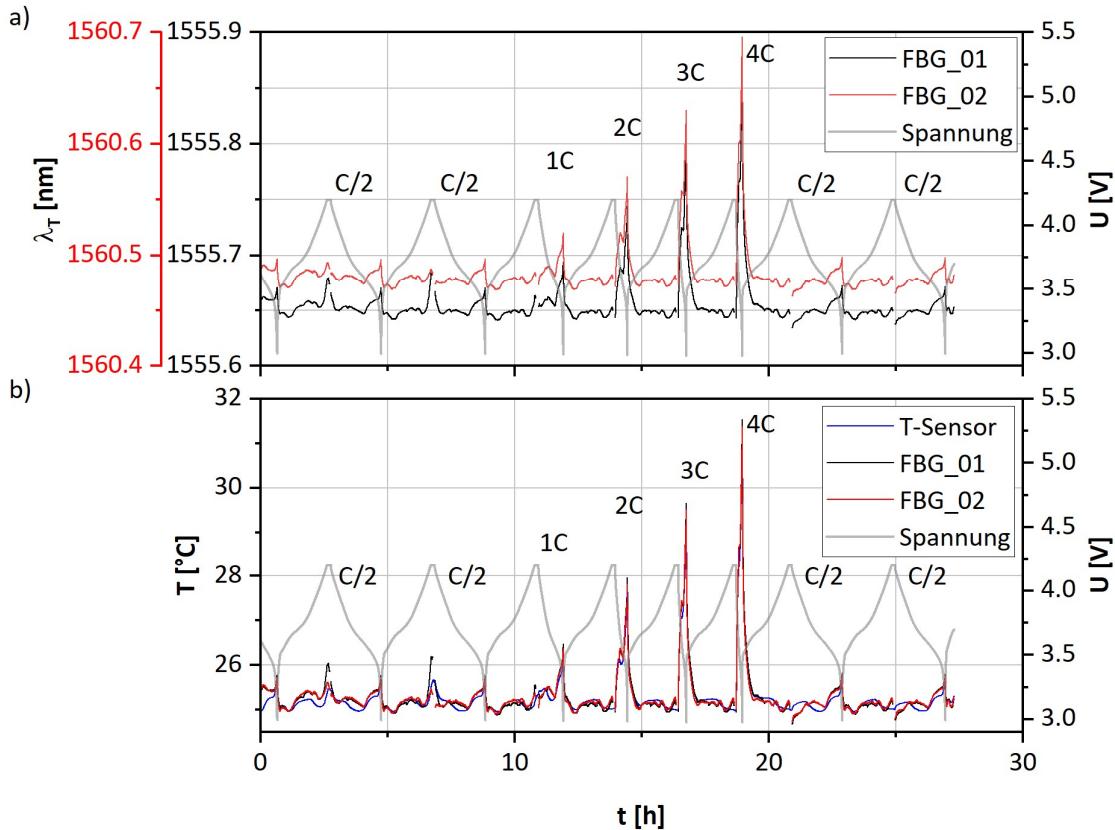


Abb. 6.3: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für den Ratentest der Zelle NCM_9Ah abzüglich der ladungsabhängigen Wellenlängenänderung λ_e für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die Entladeraten sind jeweils angegeben. Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.

In Teilbild b) sind die umgerechneten Wellenlängen als Temperaturen gemeinsam mit den gemessenen Temperaturen des außen auf der Pouchfolie angebrachten NTC5K-Sensors dargestellt. Im direkten Vergleich zeigen nicht nur beide FBG-Sensoren nach der Umrechnung ein ähnliches Verhalten, sämtliche Werte decken sich auch mit kleinen Abweichungen mit dem Außensensor. Diese leichten Abweichungen sind das Resultat

eines Zusammenspiels von Ungenauigkeiten in der Kalibration, Messungenauigkeiten während dem Ratentest, sowie dem Unterschied der Position der Sensoren, welche durch die Pouchfolie einen räumlichen Abstand besitzen.

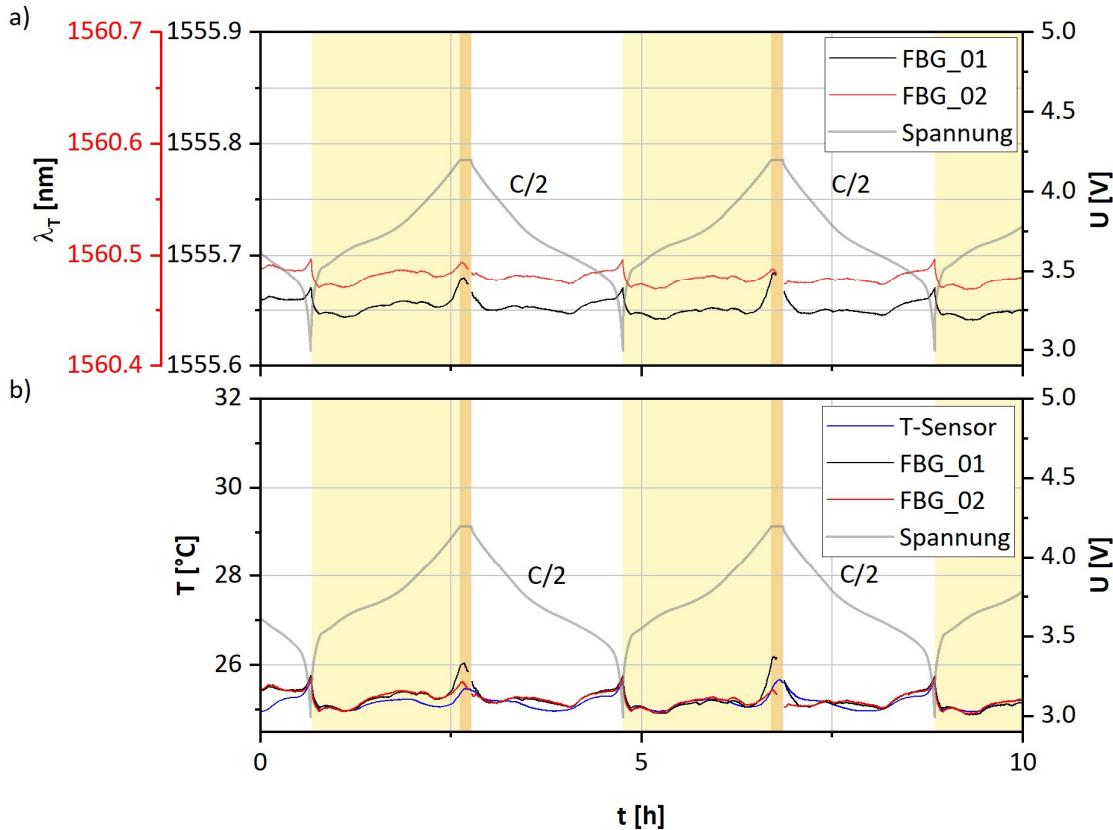


Abb. 6.4: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für die ersten zwei Zyklen des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die farblich unterlegten Abschnitte zeigen CC-Laden (hell) sowie CV-Laden (dunkel). Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.

Im Folgenden wird chronologisch auf Einzelabschnitte des Ratentests eingegangen. Die Aufteilung der Ergebnisse des Ratentests dient vorrangig der Übersichtlichkeit und der besseren Vergleichbarkeit der Innen- und Außensensoren. Abb. 6.4 zeigt die ersten zwei Zyklen des Ratentests, welche jeweils mit C/2 entladen wurde. Eine Betrachtung des Wellenlängenverlaufs zeigt hierbei noch deutlicher das nahezu identische Verhalten beider separat kalibrierter FBG-Sensoren. Kurz vor Beginn der CV-Phasen beider Zyklen beginnen die errechneten Werte für FBG_01 von FBG_02 abzuweichen. Dieser Unterschied zieht sich bis kurz nach Beginn der Entladephase. Da Sensor FBG_01 in CV-

Phasen anderer Zyklen des Ratentests keine derartige Abweichung zu FBG_02 zeigt kann gefolgert werden, dass dieser Unterschied einer Anomalie im Verhalten der Zelle zugrunde liegt. Darüber hinaus erscheint diese Anomalie an der Position für FBG_01, da die umgerechneten Temperaturen für FBG_02 im Vergleich zum Außensensor beinahe identisch sind. Derartige Anomalien können einerseits in einem über die Zellfläche inhomogenen Temperaturverlauf begründet sein, andererseits in einem inhomogenen Druckverlauf. Beide Prozesse sind hierbei eng verbunden, da eine irreguläre Temperaturerhöhung auf Nebenreaktionen in der Zelle zurückzuführen sind und Druckerhöhungen als Folge von Gasentwicklung ebenfalls.

Als ersten Anhaltspunkt ist die Temperaturentwicklung des Außensensors zu betrachten. Dieser zeigt für die CV-Phasen der ersten drei Zyklen eine leichte Temperaturerhöhung in ebenjener, welche in den CV-Phasen der darauffolgenden Zyklen nicht mehr zu sehen ist (vgl. hierzu Abb. 6.4b mit Abb. 6.5b und Abb. 6.6b). Das bedeutet, dass eine irreguläre Temperaturentwicklung zwar vorhanden ist, aber dies aus zweierlei Gründen schwer interpretierbar ist. Zum einen sind die Werte für Sensor FBG_01 im Vergleich zu FBG_02 erhöht, liefern allerdings keine Anhaltspunkte für die Art des abgelaufenen Prozesses, lediglich für die Position des Prozesses. Zum anderen ist die CV-Phase selbst problematisch. Die Kalibration auf den SoC ist nicht für variable Stromstärken ausgelegt und liefert keine Lösung für den Relaxationsprozess aufgrund der Lithiumdiffusion in der Zelle. Hinzu kommen die Lücken der Werte in der CV-Phase. Da rechnerisch durch das Übersteigen der Lademenge im Vergleich zum Kalibrationszyklus keine Lösung für die Anwendung möglich ist lässt die CV-Phase keine Interpretation zu.

Die folgenden beiden Lade-/Entladezyklen, dargestellt in Abb. 6.5, zeigen die Zyklen für die erhöhten Entladeraten mit 1C und 2C. Signifikante Stellen sind erneut die Datenlücken in der CV-Phase. Die soeben genannten irregulären Wellenlängen für Sensor FBG_01 sind im zweiten gezeigten Zyklus in der CV-Phase nicht mehr zu sehen. Vielmehr Verhalten sich beide verbauten, individuell kalibrierten, Sensoren wieder nahezu identisch und zwar derart, dass umgerechnete Temperaturwerte kaum zu unterscheiden sind. Mit den erhöhten Entladeraten zeigt sich auch die erhöhte Temperaturentwicklung. Während der Außensensor für beide C/2 Entladeprozesse am Endpunkt Temperaturen von 25,66 °C bzw. 25,63 °C aufweist belaufen sich die errechneten Werte für Sensor FBG_01 auf 25,77 °C bzw. 25,70 °C und Sensor FBG_02 auf 25,75 °C und 25,71 °C. Diese Unterschiede von ca. 0,1 K können wiederrum einer höheren Temperatur im Inneren der Pouchtasche zugesprochen werden, als auch Ungenauigkeiten in der Kalibration. Für den 1 C Zyklus belaufen sich diese Werte für den Außensensor auf 26,30 °C, für FBG_01 auf 26,46 °C und FBG_02 auf 26,38 °C. Während Sensor FBG_02 hierbei nur einen minimalen Temperaturunterschied von unter 0,1K aufweist, beginnt Sensor FBG_01 stärker

abzuweichen. Im 2C Entladebereich erhöht sich dieser Unterschied weiter, während FBG_02 lediglich konstante Abweichungswerte verzeichnet. Den 27,70 °C des Außensensors stehen hierbei 27,94 °C von FBG_01 und 27,79 °C von FBG_02 gegenüber.

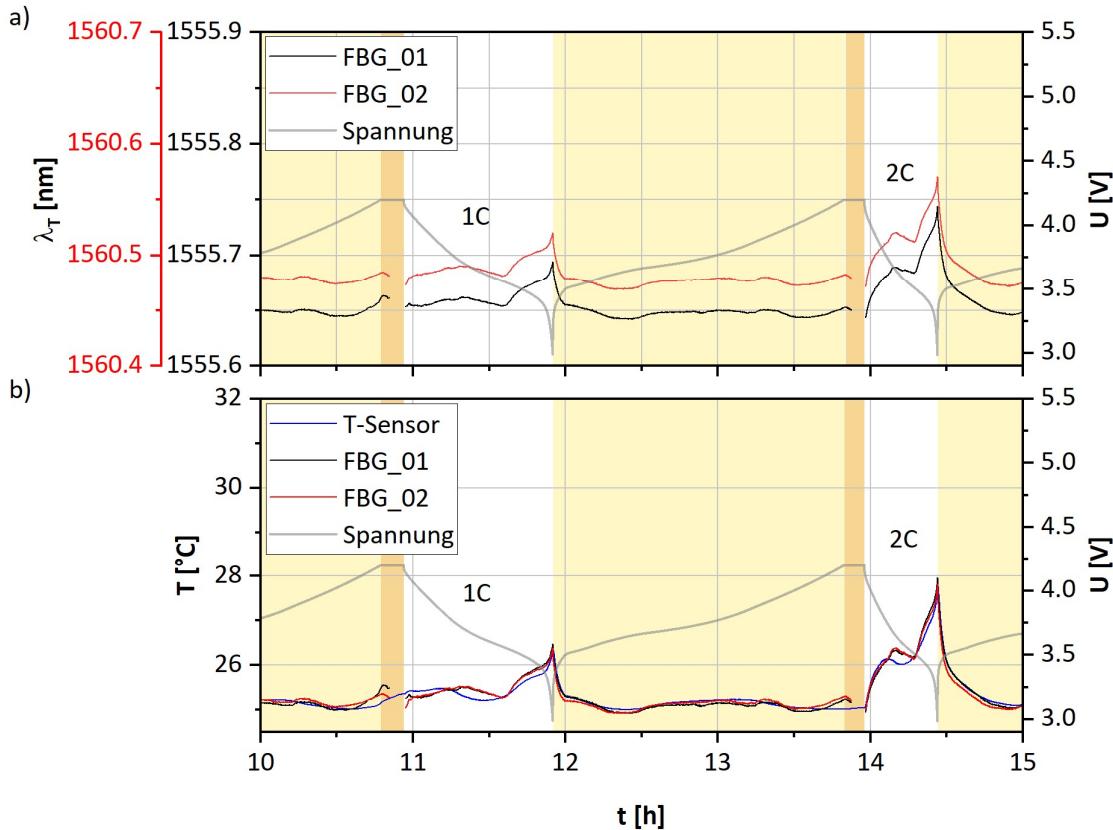


Abb. 6.5: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für die Zyklen mit 1C- und 2C-Entladerate des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die farblich unterlegten Abschnitte zeigen CC-Laden (hell) sowie CV-Laden (dunkel). Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.

Bei einer qualitativen Betrachtung des Temperaturverlaufs über Zeit zeigen die errechneten Werte der inneren Sensoren sowie die gemessenen Werte des äußeren Sensors für sämtliche C/2 Ladeprozesse sehr gute Übereinstimmungen, wobei die errechneten Temperaturwerte für FBG_01 und FBG_02 leicht wellenförmig um die gemessenen Temperaturwerte des Außensensor liegen. Dies liegt mit der Kalibration des Druckanteils in 2,5 % Schritten zusammen. Da in jener der Druckzuwachs auf 2,5 % SoC Zunahme als linear angenommen wurde werden sämtliche Abweichungen von diesem linearen Verhalten nicht in der Berechnung des ladungsinduzierten Wellenlängenanteils

berücksichtigt. Dies bedeutet wiederum, dass beim Abzug des ladungsinduzierten Wellenlängenanteils diese Abweichungen auf die Wellenlängen λ_T übertragen werden. Hierbei gilt nun, dass die Genauigkeit der errechneten Temperaturen der FBG-Sensoren von der Genauigkeit des linearen Fits in den einzelnen 2,5 % SoC Intervallen abhängt. Eine Reduktion der SoC Intervalle auf z.B. 1 % (wie an Zellbeispielen in den Folgekapiteln gezeigt) verbessert das Bestimmtheitsmaß und sorgt subsequent für eine genauere Abbildung der internen Temperaturen.

Die Entladezyklen mit den erhöhten C-Raten zeichnen daher ein ähnliches Bild. Jedoch zeigen diese auch leichte Unterschiede im allgemeinen Verhalten der Innen- wie Außensensoren, welche aufgrund der geringen Temperaturentwicklung bei lediglich C/2 nicht zur Geltung kommen. So liegen die errechneten Temperaturen der Innensensoren im ersten Drittel des 1 C Entladeprozesses leicht unter den gemessenen Temperaturen der Außensensoren und im zweiten sowie dritten Drittel darüber. Auffallend hierbei ist, dass im Übergang vom ersten zum zweiten Drittel zuerst die Außentemperatur sinkt und die Innentemperatur zeitlich versetzt danach abnimmt. Dieses Verhalten ist noch besser im 2 C Entladeschritt zu beobachten. Hier zeigen die Innensensoren sogar eine höhere Temperatur als der Außensensor, jedoch nimmt die Temperatur am Außensensor zuerst ab. Begründet werden kann die frühere Abnahme der Temperatur am Ort des Außensensors mit der stärkeren Kühlung außerhalb der Zelle. Der Beginn der Abnahme der Temperatur am Außensensor setzt ein sobald die Temperaturabnahme durch externe Kühlung größer ist als die Temperaturzunahme durch interne Zellprozesse. Da interne Sensoren weniger durch die externe Kühlung betroffen sind als der Außensensor erscheint die Temperaturabnahme für interne Sensoren als zeitlich versetzt. Die interne Temperaturentwicklung in Zellen wird neben den irreversiblen Prozessen, welche stets exotherm ablaufen, noch von reversiblen Prozessen gesteuert. Die Deinterkalation von Lithium aus dem Graphit sowie die Interkalation in das NCM -Material im Entladeprozess bestimmen hierbei durch ihre verschiedenen Entropien im jeweiligen SoC-Bereich die Temperaturentwicklung.^[88] Dies kombiniert mit der Außenkühlung, welche einen größeren Einfluss auf den Außensensor als den Innensensor hat, erzeugt die Temperaturabnahme der Zelle derart, dass insgesamt für die Zelle die Temperatur sinkt. Für das Gesamtsystem der Zelle kann damit geschlussfolgert werden, dass der Einsatz von Temperatursensoren im Inneren der Pouchtasche realistischere Werte für die Temperaturen der Zelle erzeugt, bzw. die Wärmeleitung der Pouchfolie einen limitierenden Faktor im Kühlprozess der Zelle darstellt.

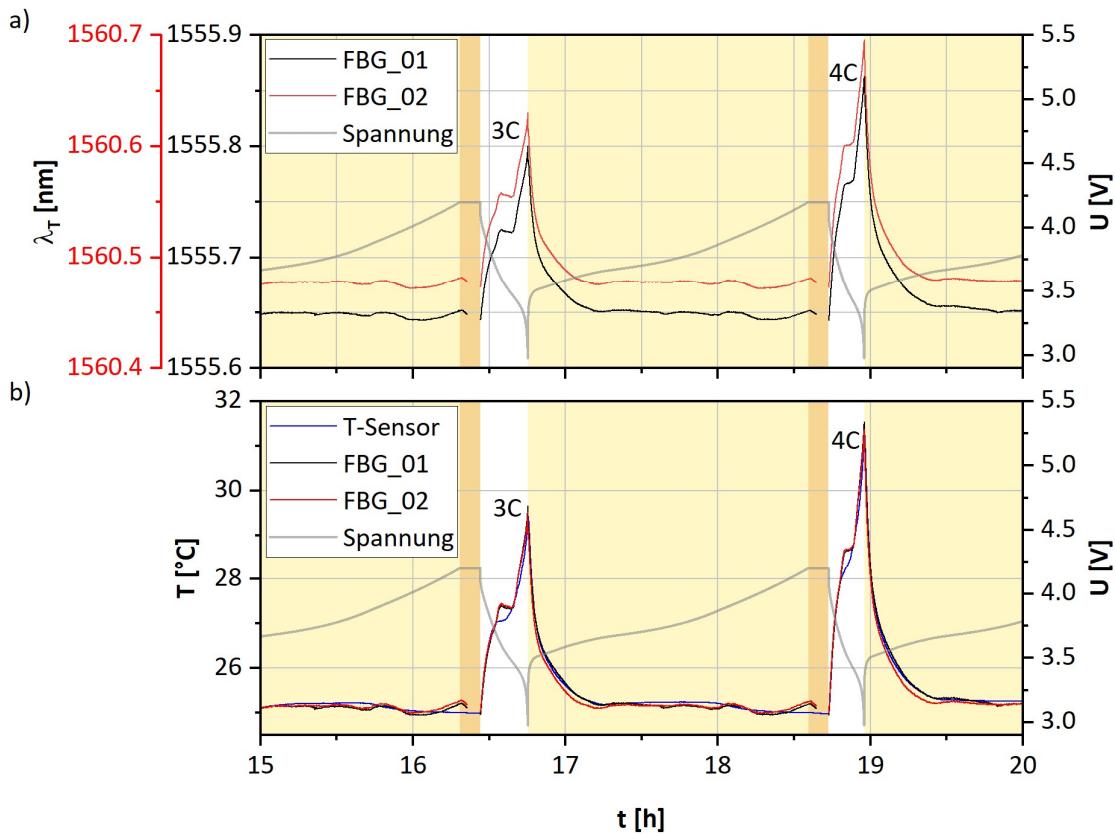


Abb. 6.6: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_r für die Zyklen mit 3C- und 4C-Entladerate des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die farblich unterlegten Abschnitte zeigen CC-Laden (hell) sowie CV-Laden (dunkel). Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.

Im Bereich der erhöhten Entladeraten von 3 C und 4 C zeichnet sich ein noch differenzierteres Bild ab. Die in Abb. 6.6b gezeigten errechneten Temperaturen für FBG_01 und FBG_02 zeigen für 3 C ebenso wie zuvor in den Entladeschritten mit 1 C und 2 C ein Absinken der Temperatur im mittleren SoC-Bereich. Im Gegensatz dazu zeigt der Außensensor dies nicht mehr an. Während die entropiebedingte Temperaturabnahme im Inneren der Zelle durch die FBG-Sensoren noch bestimmbar ist wird die Temperatur am Außensensor als stetig steigend aufgezeichnet. Ab 4C überwiegt die Temperaturzunahme aufgrund irreversibler Prozesse den entropiebedingten Wärmeverbrauch, derart, dass auch im Inneren keine Abnahme der Temperatur mehr zu verzeichnen ist.

Die Unterschiede zwischen den Maximaltemperaturen am Ende der Entladeschritte für die einzelnen FBG-Sensoren sind konstant gegenüber dem Außensensor. Für die Entladeraten bei 3 C liegen die Temperaturen bei 29,33 °C für den Außensensor und 29,62 °C bzw.

29,47 °C für FBG_01 und FBG_02. Für 4 C liegen diese bei 31,16 °C für den Außensensor und 31,48 °C und 31,32 °C für FBG_01 und FBG_02. Damit liegt der Unterschied zwischen FBG_01 und dem Außensensor bei 0,29 K für 3 C und 0,32 K für 4 C und zwischen FBG_02 und dem Außensensor bei 0,14 K für 3 C und 0,16 K für 4 C. Die leichte Erhöhung der Unterschiede von 3 C zu 4 C lassen sich auf den erhöhten Unterschied zwischen der Position der Sensoren innerhalb und außerhalb der Zelle erklären. Die derartig geringe Intensität der Unterschiede ist der Position der FBG-Sensoren auf der Oberfläche des Zellstapels geschuldet.

6.2 NCM_9Ah_9S

In den folgenden Abschnitten werden die errechneten Temperaturen einer Zelle mit einer nominalen Kapazität von 9 Ah diskutiert. Diese Zelle unterscheidet sich in der Zahl der FBG-Sensoren (9 Sensoren gleichmäßig verteilt über die Fläche des Zellstapels anstatt zwei FBG-Sensoren in der Nähe der Ableiter), sowie im Vorgang der Formation. Für die Durchführung des Ratentests wurden für diese und alle nachfolgend diskutierten Zellen die CV-Phasen in den Ladeschritten ausgelassen, damit die Zellen innerhalb der Ladungsgrenzen operieren, in denen auch die Kalibration zuvor stattfand. Dadurch entstehen bei der Errechnung der Temperaturen keine Bereiche für die Anwendung der Kalibration keine Lösung findet. Da die Messergebnisse, wie bereits in Kap. 5.2.2 diskutiert, für alle Sensoren sehr ähnlich sind wird nachfolgend Sensor FBG_05 im Detail betrachtet. Die Ergebnisse sämtlicher Sensoren finden sich als Graphiken dargestellt im Anhang.

Die gemessenen Wellenlängen für Sensor FBG_05, sowie die korrigierten Wellenlängen sind in Abb. 6.7b dargestellt. Da sich bis auf den Wegfall der CV-Phase der formale Ablauf des Ratentests nicht geändert hat ähnelt die Messung jener der Sensoren in Zelle NCM_9Ah. Die markierten signifikanten Peaks in der Abbildung repräsentieren erneut den Einfluss der Wärmeentwicklung auf die gemessene Wellenlänge, welche sich mit der Steigerung der Entladerate ebenfalls erhöhen. Die Korrektur der Wellenlängen λ_{roh} ist in der irreversiblen Steigerung der Wellenlänge über den gesamten Verlauf des Tests (s. Kap. 5.2.2) begründet. Diese Steigerung kann z.B. an einer unvollständigen Formation und damit einer unvollständigen SEI liegen. Damit die Methode anwendbar bleibt müssen diese irreversiblen Wellenlängenänderungen minimiert werden. Hierzu wurde dieselbe Methode zur Korrektur angewendet wie in der Kalibration. Zusätzlich wurde der maximale Wert der Korrektur aus der Kalibration abgezogen, damit Kalibration sowie Ratentest eine gemeinsame Basiswellenlänge für einen 0 % SoC Zustand besitzen.

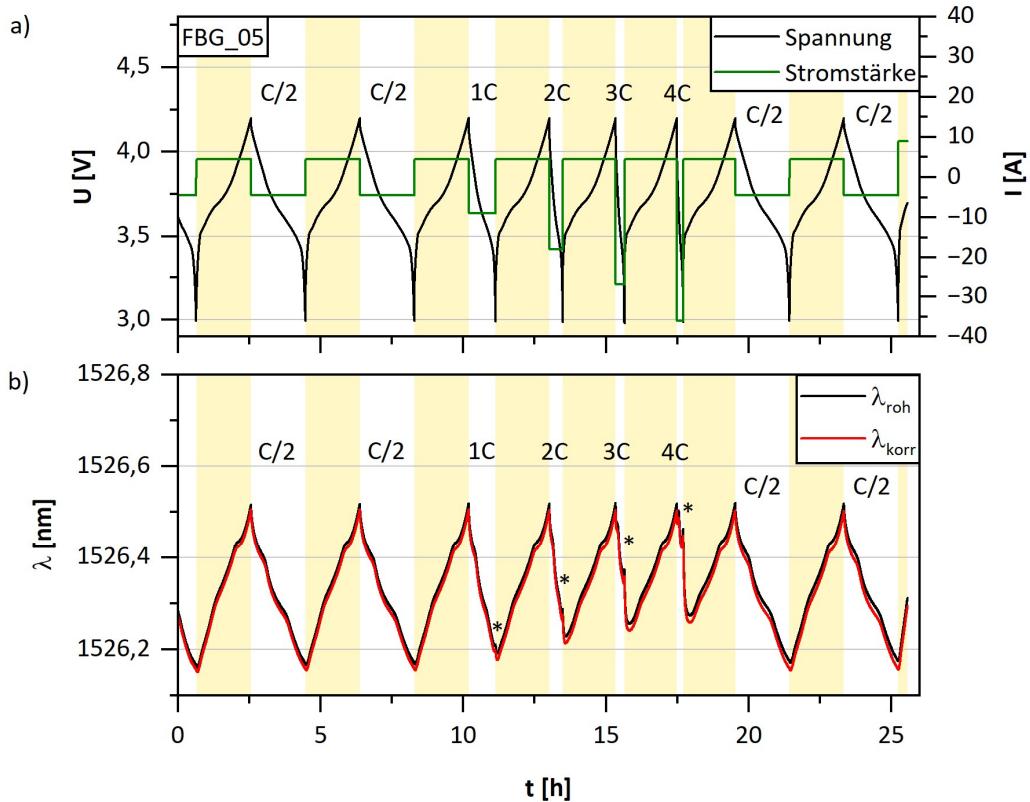


Abb. 6.7: Darstellung der Messwerte des Ratentests für Sensor FBG_05 aus Zelle NCM_9Ah_9S. Teilgraphik a) zeigt die Spannung und die verwendeten Stromstärken. Teilgraphik b) zeigt die gemessenen Wellenlängen $\lambda_{\text{röh}}$ und die errechneten Wellenlängen λ_{korr} . Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.

Diese Anpassung an irreversible Volumenänderungen sollen etwaige Abweichungen in der anschließenden Umrechnung der Wellenlänge in Temperaturen minimieren und für ein genaueres Ergebnis sorgen. Allerdings schließen diese Überlegungen einige Teilespekte des Zellverhaltens nicht mit ein. So bildet diese Herangehensweise die erhöhte Degradation aufgrund erhöhter Temperaturen in hohen Laderaten nicht realitätsgerecht ab. Ebenso wenig kann auf die unterschiedlich starke SEI Bildung innerhalb eines Lade-Entladezyklus eingegangen werden. Hierfür wären weitere Untersuchungen notwendig, die nicht Teil dieser Arbeit sind.

Eine Betrachtung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_01 und FBG_05 in Abb. 6.8 zeigt im direkten Vergleich die Abweichung von den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Beide Sensoren weichen in den C/2 Ladeabschnitten ca. 1 °C von den Außentemperaturen ab. Da sich beide Sensoren lediglich nur unter der Pouchfolie verbaut befinden und nicht tiefer im Zellstapel installiert sind kann von einem etwaigen starken

Temperaturgradienten zwischen Innen und Außen abgesehen werden. Dies bedeutet, dass die Ursache vermutlich in einer fehlerhaften Umrechnung der Rohdaten zu finden ist. Auffallend abseits dieser Beobachtung ist die starke Ähnlichkeit beider Temperaturkurven für die FBG-Sensoren. Sie zeigen in den Lade- sowie in den Entladephasen die gleichen signifikanten Punkte bei zusätzlich gleich großen Temperaturwerten. Ein guter Anhaltspunkt hierfür ist der Übergang von Laden zu Entladen. Durch die unterschiedlichen Wellenlängen bei Laden und Entladen im selben SoC, hervorgerufen durch Überspannungseffekte (s. Kap. 0), entstehen an den Wechselpunkten Sprünge in den Temperaturwerten.

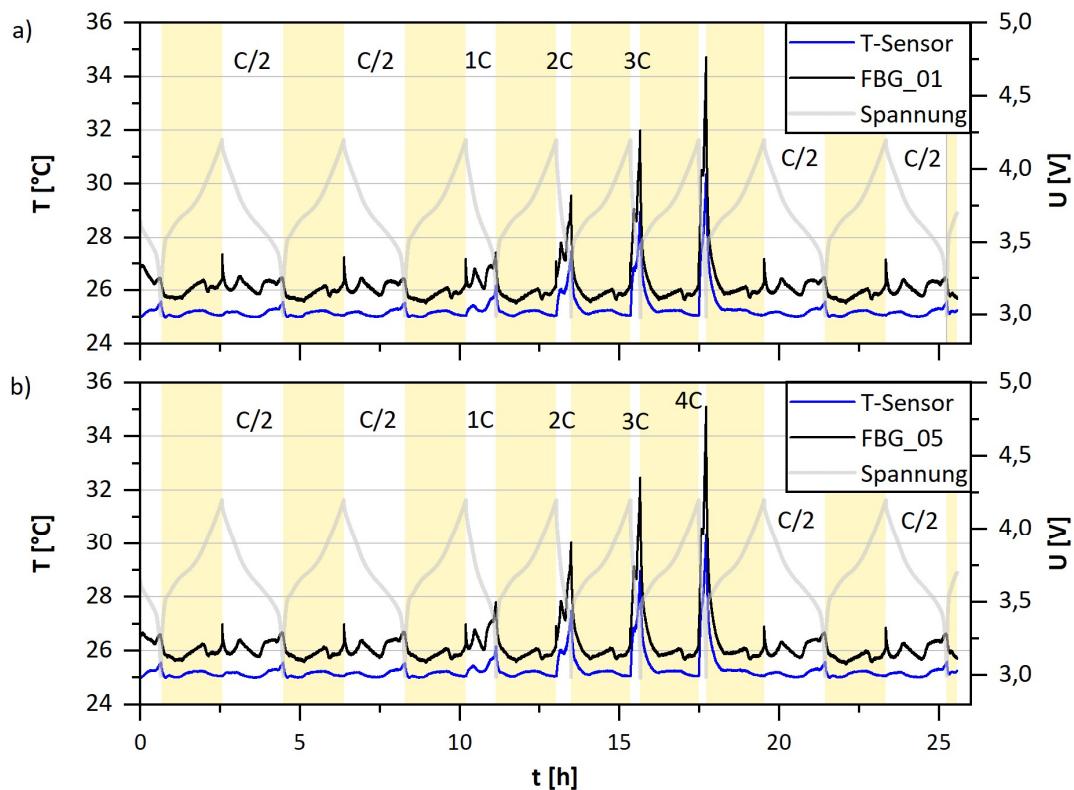


Abb. 6.8: Vergleich der errechneten Temperaturen für Sensoren FBG_01 in a) und FBG_05 in b) der Zelle NCM_9Ah_9S in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.

Abgesehen von der absoluten Temperaturabweichung zwischen FBG- und Außensensor verlaufen die Temperaturkurven recht ähnlich, wie die Vergrößerung der ersten und letzten beiden Zyklen in Abb. 6.9 zeigt. Am besten vergleichbar sind hierbei die Abschnitte kurz vor Ende des Entladens und der Beginn des Ladens. Hier verhält sich der FBG-Sensor identisch mit dem Außensensor. Größere Unterschiede finden sich bei ca. 33 % bzw. 66 % SoC sowohl beim Laden als auch Entladen. Die stärkere Krümmung der Temperaturkurve beim FBG-Sensor kann auf die Phasenänderungen im Graphit zurückgeführt werden (s. Kap. 0) und verzerrt die Temperaturwerte.

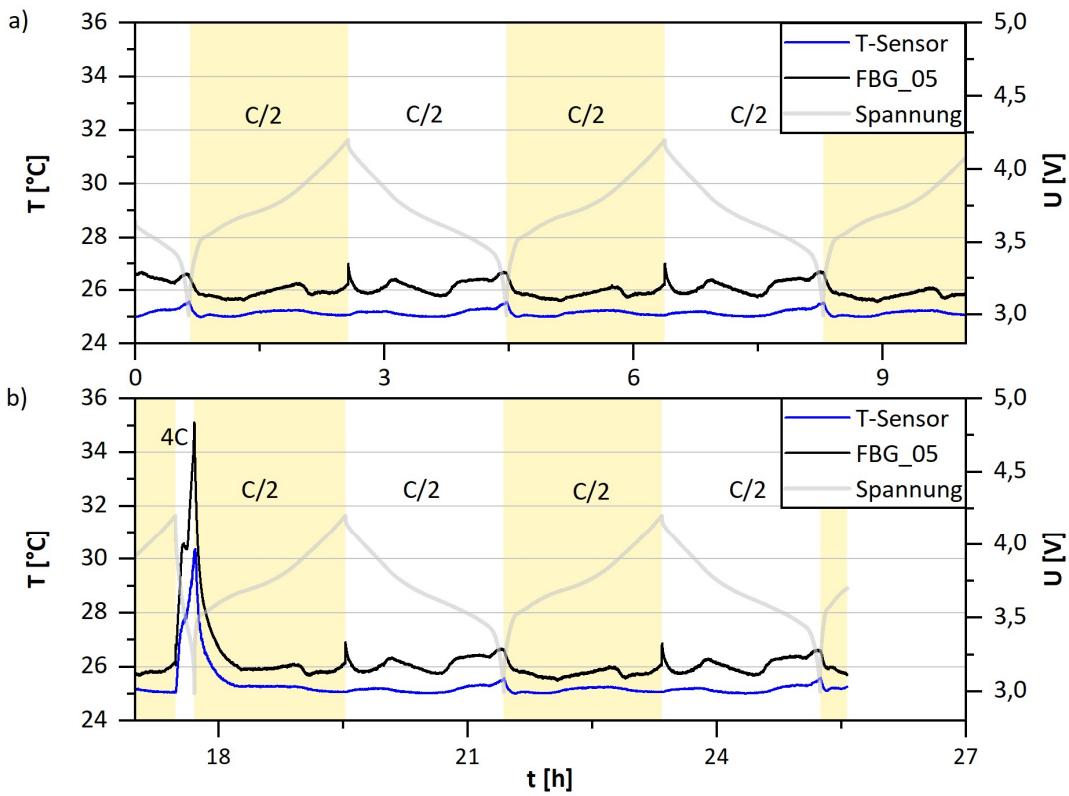


Abb. 6.9: Vergleich der errechneten Temperaturen zwischen den ersten beiden Zyklen in a) und den letzten beiden Zyklen in b) für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_9Ah_9S des Ratentests in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors.

Bei höheren Entladeraten zeigen die errechneten Temperaturwerte, bis auf den festen Versatz, dasselbe Verhalten wie in den Zyklen mit C/2 Entladerate. Man erkennt erneut den Sprung in den Temperaturwerten zu Beginn des Entladens. Die Temperaturabnahme zwischen 33 % und 66 % des Entladens ist für den FBG-Sensor stark ausgeprägt, während

die gemessenen Temperaturen des Außensensors keine derart große Schwankung aufzeigen. Allerdings nimmt trotz konstanter Entladerate die Außentemperatur im Fall von 1 C leicht ab, während sie bei 2 C konstant bleibt. Abgesehen von dieser Übersteuerung in der Berechnung der Temperaturen für die FBG-Sensoren zeigen die inneren Sensoren erhöhte Temperaturen gegenüber dem Außensensor.

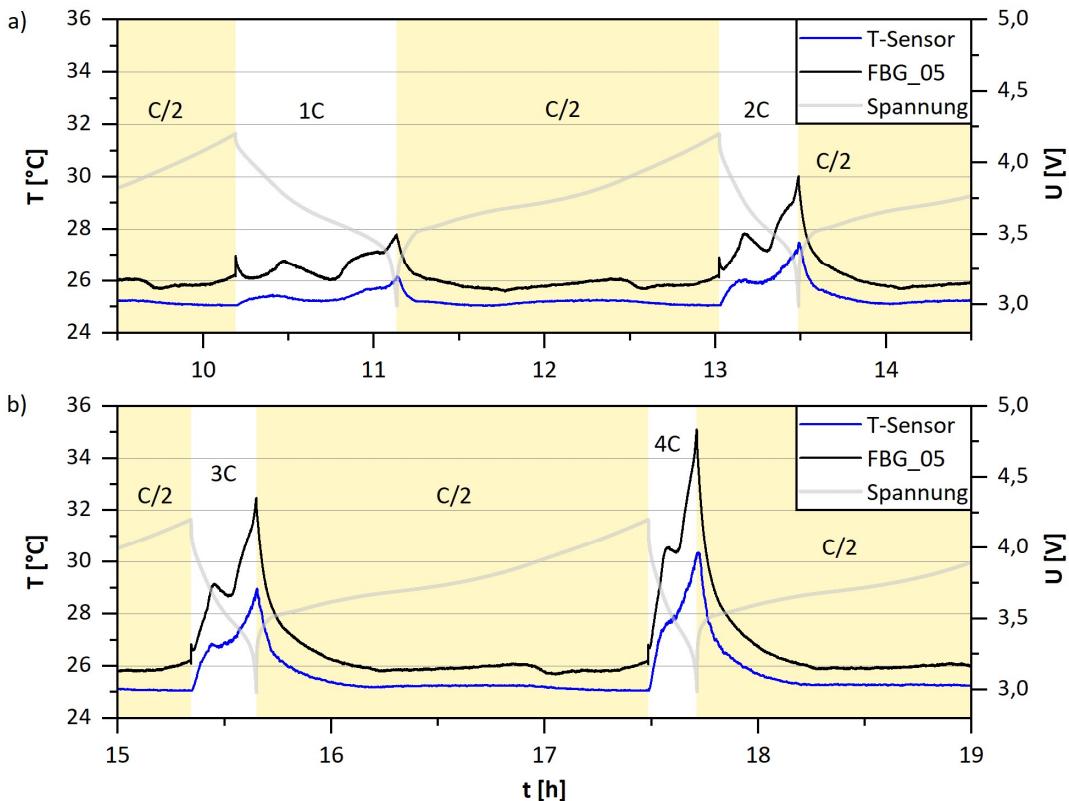


Abb. 6.10: Darstellung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_9Ah_9S im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors für die beiden Zyklen mit den erhöhten Entladeraten von 1 C und 2 C in a), und den erhöhten Entladeraten 3 C und 4 C in b).

Die Entladeraten für 3 C und 4 C zeigen das bereits diskutierte Verhalten erneut. Insbesondere bei 4 C steigt die Temperatur, welche vom Außensensor aufgezeichnet wurde, kontinuierlich, während die errechneten Temperaturen erneut einen leichten Einbruch über den Verlauf des Entladens zeigen. Überaus deutlich sind die Unterschiede in den maximalen Temperaturen. Abb. 6.11 zeigt die Differenz zwischen errechneten und gemessenen Temperaturen. Die erzeugte Mindestabweichung beträgt ca. 0,5 °C, die

durchschnittliche Abweichung im Ladeschritt ca. 1 °C. Mit steigender Entladerate erhöht sich auch der Temperaturunterschied, der sich im Fall der stärksten Entladerate von 4 C auf fast 5 °C erhöht. Da Sensor FBG_05 und Außensensor lediglich durch die Pouchfolie getrennt sind ist ein derart großes Temperaturgefälle äußerst unwahrscheinlich.

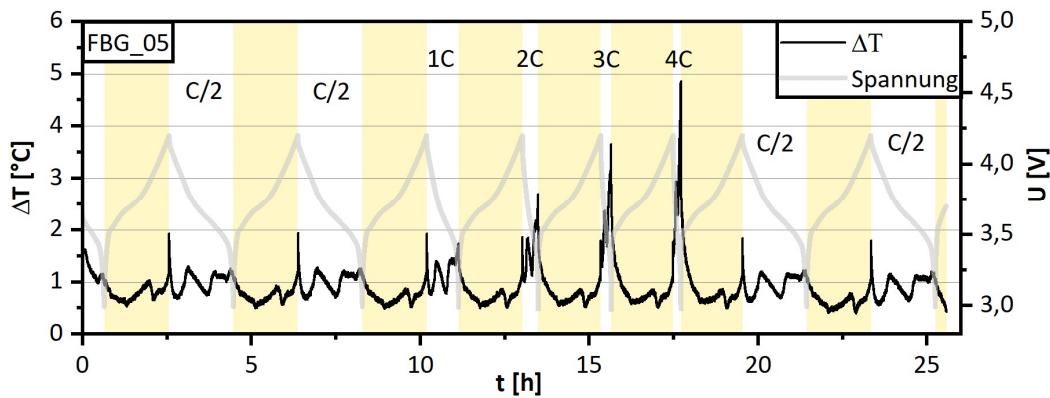


Abb. 6.11: Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen den errechneten Temperaturen von Sensor FBG_05 und den gemessenen Temperaturen des Außensensors der Zelle NCM_9Ah_9S.

Dies in Kombination mit dem ohnehin absoluten Unterschied in den Temperaturen zeigt, dass die Kalibrationen der Wellenlängenänderungen auf den SoC für diese Zelle qualitativ die Wärmeentwicklungen sehr gut abbildet. Die Umrechnung von Wellenlängen in Temperaturen jedoch erscheint problematisch, insbesondere hinsichtlich des großen absoluten Temperaturunterschieds.

Insgesamt zeigt die angewandte Methode für Zelle NCM_9Ah_9S das Potential Temperaturmessungen über FBG-Sensoren durchführen zu können. Diese lässt sich daraus ableiten, dass sich qualitativ die errechneten Temperaturen gemäß den gemessenen verhält. Jedoch zeigen die hohen absoluten Temperaturunterscheide von min. 0,5 °C zwischen FBG- und Außensensor, dass die Messung dieser Zelle nicht dem tatsächlichen thermischen Zustand der Zelle entspricht. Insbesondere die errechneten 5 °C Unterschied im 4 C Entladeschritt unterstreicht diese Annahme. Diese wird durch die Positionen der Sensoren, lediglich lokal getrennt durch die Pouchfolie, (FBG_05 auf dem Zellstapel unter innerhalb der Pouchtasche und der Außensensor direkt auf der Zelloberfläche außerhalb der Pouchtasche) verstärkt.

6.3 NCM_18Ah

Durch Erhöhung der Zellkapazität, welche die Verwendung von zusätzlichen Elektrodenblättern und darum einen höheren Zellstapel bedingt sollten für den auf den folgenden Seiten diskutierten Ratentest für Zelle NCM_18Ah die Signifikanz der Messposition für Temperaturen herausgearbeitet werden. Dabei sollte die Verwendung der doppelten Kapazität die Positionierung der Glasfaser zwischen zwei Zellstapeln und somit eine Signalerfassung im schwer erreichbaren Zellkern ermöglichen. Außerdem sollte durch die erhöhten angelegten Stromstärken bei gleichbleibenden C-Raten, wie in den vorherigen Tests, die Wärmeentwicklung verstärkt werden und Temperaturdifferenzen zwischen Zellkern und Außentemperatur aufgezeigt werden.

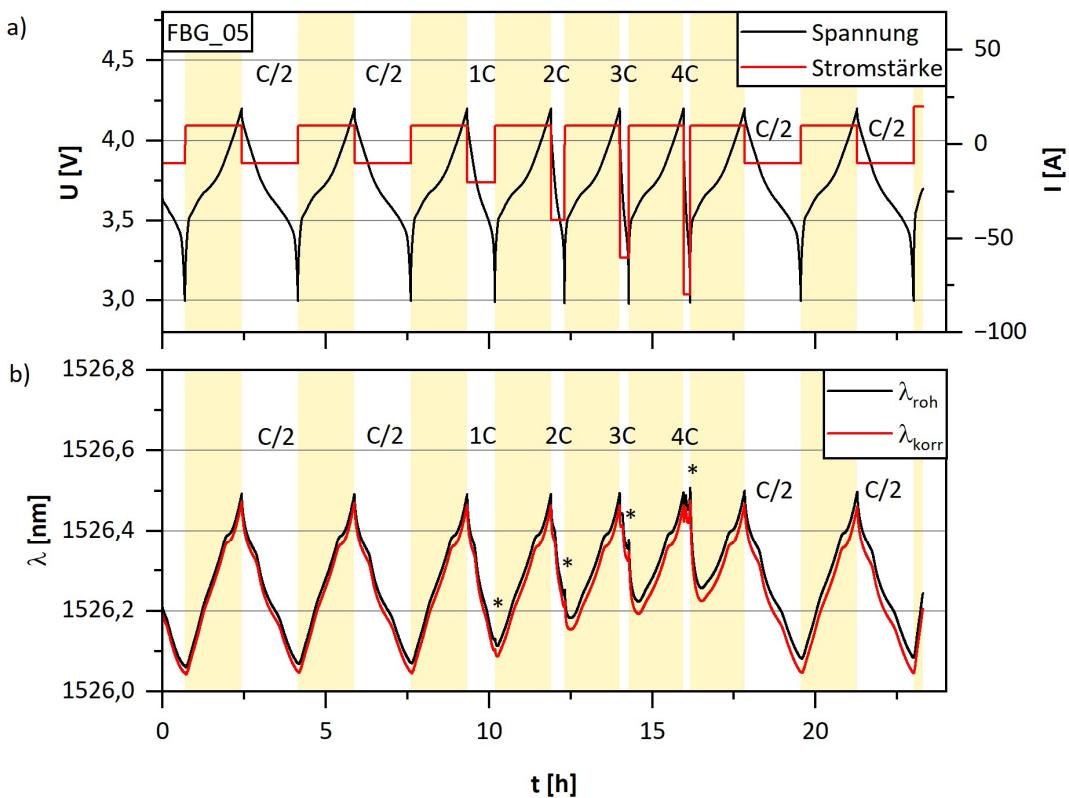


Abb. 6.12: Darstellung der Messwerte des Ratentests für Sensor FBG_05 aus Zelle NCM_18Ah. Teilgraphik a) zeigt die Spannung und die verwendeten Stromstärken. Teilgraphik b) zeigt die gemessenen Wellenlängen λ_{roh} und die errechneten Wellenlängen λ_{korr} . Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.

Der hierfür durchgeführte Ratentest verlief identisch wie für Zelle NCM_9Ah_9S. Die Korrektur der gemessenen Wellenlänge um die Anwendung der Kalibration zu gewährleisten ebenfalls. Dass diese Zellen eine Korrektur benötigen liegt vermutlich an der Formationsmethode mit Druckkissen, sowie der Kalibration und Anwendung der Kalibration frisch nach dem Zellbau, was auf eine Unvollständige SEI schließen lässt. Der Verlauf der Wellenlängen ähnelt aufgrund der Verwendung des gleichen Materials denen der Zelle NMC_10Ah und NMC_10Ah_9S. Gut zu erkennen sind erneut die Wärmeentwicklungen bei hohen Entladeraten (in Abb. 6.12b markiert).

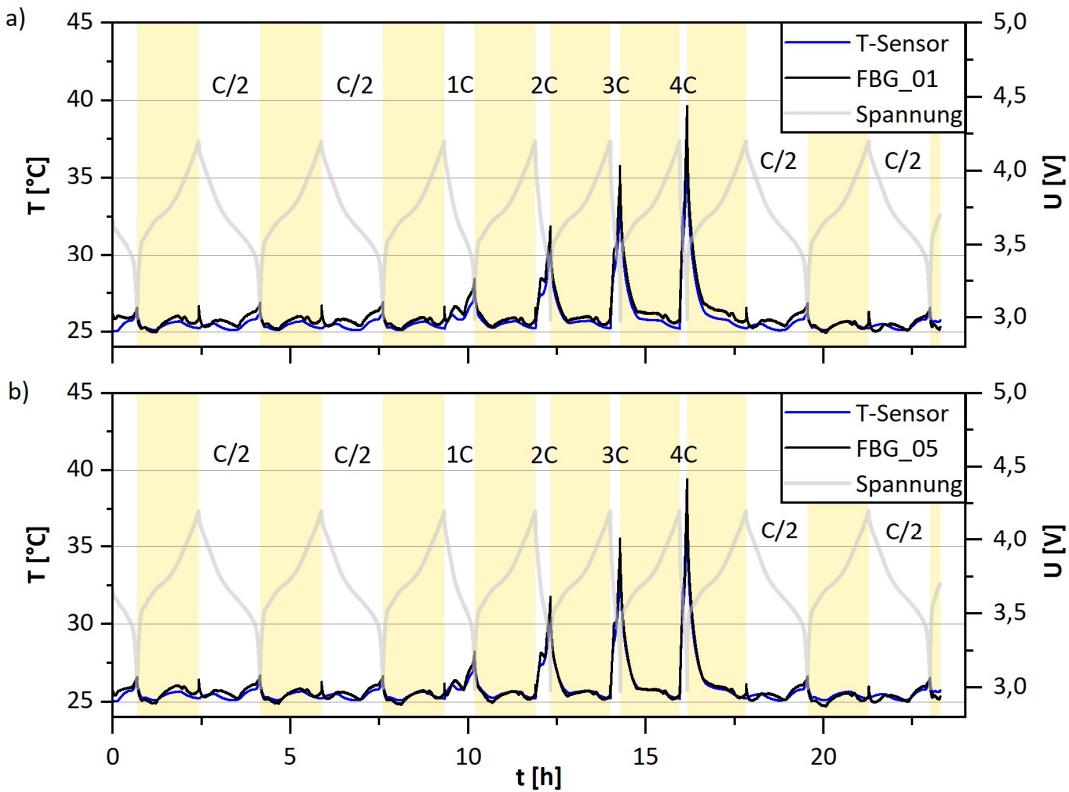


Abb. 6.13: Vergleich der errechneten Temperaturen für Sensoren FBG_01 in a) und FBG_05 in b) der Zelle NCM_18Ah in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.

Die in Temperaturen umgerechneten Wellenlängen nach Abzug der SoC-abhängigen Wellenlängenänderungen sind in Abb. 6.13 zu sehen. Auch hier werden FBG_01 und FBG_05 miteinander verglichen. Während FBG_01 stärkere Abweichungen zum Außensensor zeigen, zeigt FBG_05 in weiten Teilen eine qualitativ hochwertige Spiegelung

der Temperaturen wieder, welche auch der Außensensor misst. Insbesondere während den C/2 Ladeschritten erscheinen die errechneten Temperaturen für FBG_05 deckungsgleich mit den gemessenen Außentemperaturen. Ebenso wie in der zuvor behandelten Zelle NMC_10Ah_9S sind Temperatursprünge beim Übergang vom Laden zum Entladen zu beobachten für die Innensensoren zu beobachten.

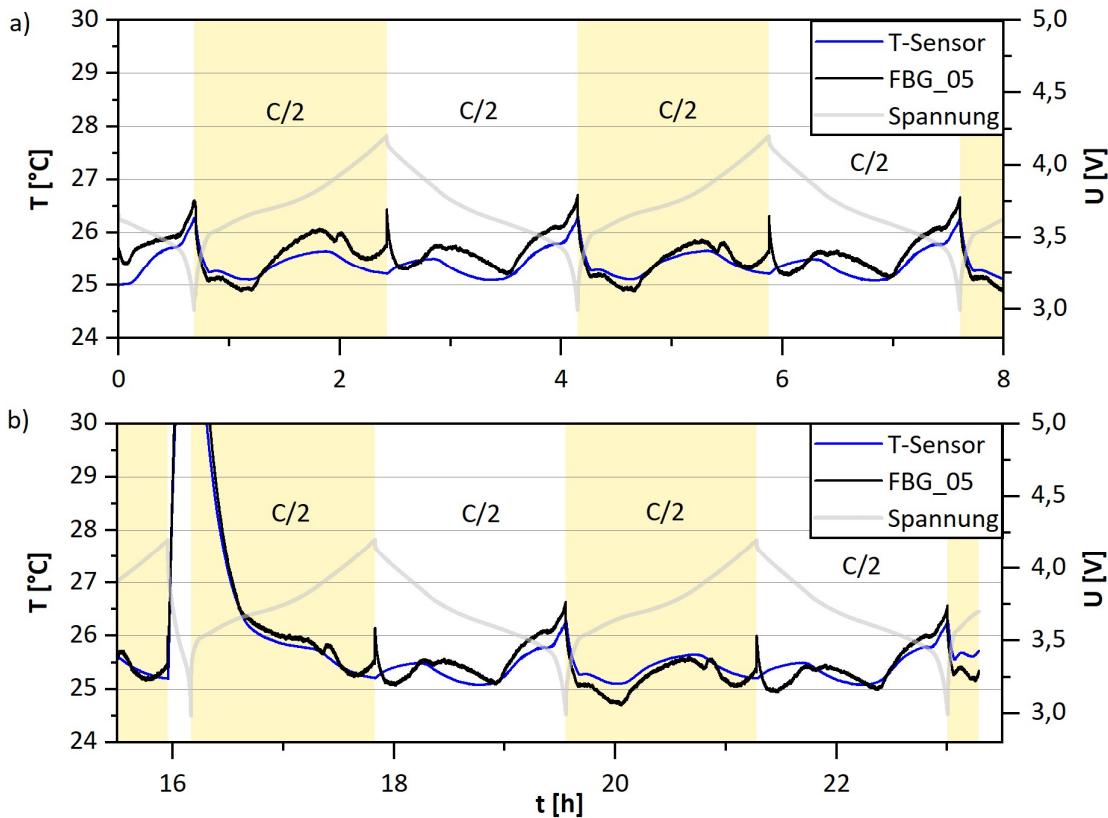


Abb. 6.14: Vergleich der errechneten Temperaturen zwischen den ersten beiden Zyklen in a) und den letzten beiden Zyklen in b) für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah des Ratentests in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors.

Eine Betrachtung der zu den hohen Entladeraten vor- und nachgeschalteten Zyklen mit einer Lade- und Entladerate von C/2 zeigen die Unterschiede zwischen errechneten und gemessenen Temperaturen im Detail (Abb. 6.14). Der Temperaturabfall zu Beginn des ersten Ladeschritts in Teilgraphik a) verhält sich noch annähernd deckungsgleich zum Außensensor. Ab dem ersten Drittel dieser Ladephase beginnt die Wärmeentwicklung wie anhand des Außensensors beobachtbar. Dabei zeigt der innen verbauten FBG-Sensor eine

leicht stärkere Wärmeentwicklung und im Höhepunkt auch eine um 0,5 °C höhere Temperatur. Dies klingt plausibel, da die Wärmeentwicklung innerhalb der Zelle größer sein sollte als außen. Ein Blick auf den direkt danach stattfindenden Entladeschritt mit C/2 zeigt jedoch, dass sich die Außentemperatur zuerst erhöht, während der FBG-Sensor nachträglich reagiert und sich anpasst.

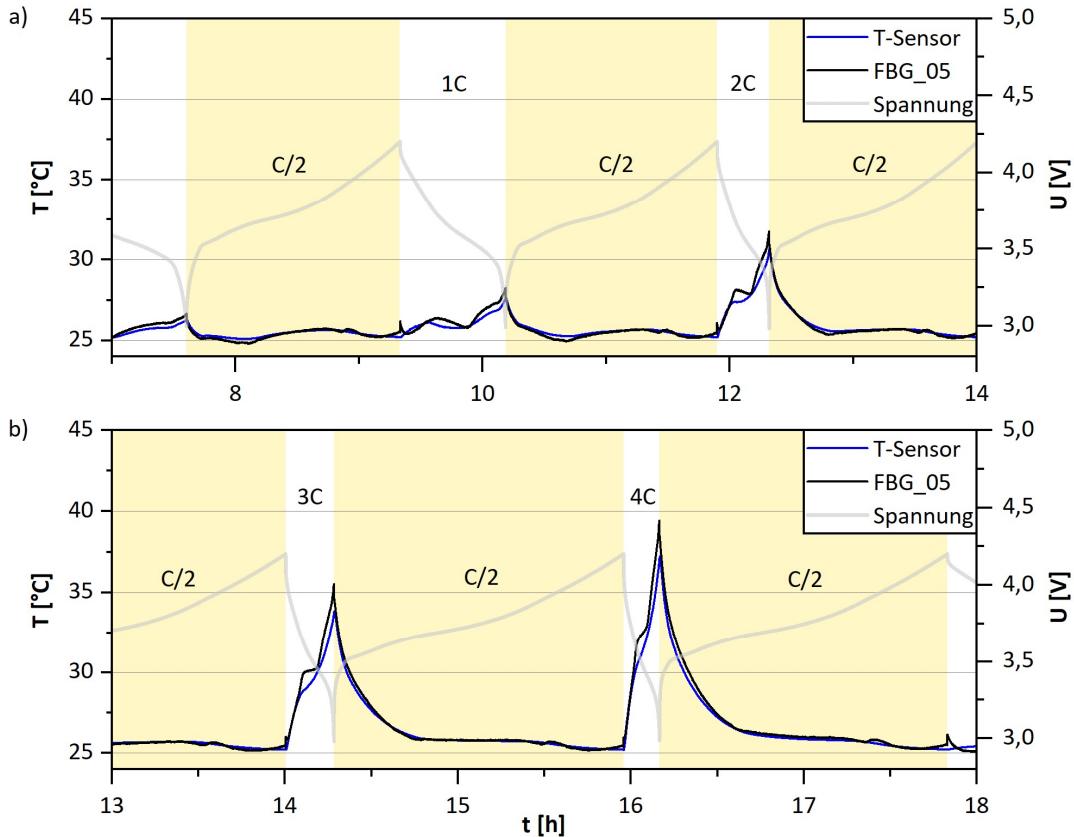


Abb. 6.15: Darstellung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors für die beiden Zyklen mit den erhöhten Entladeraten von 1 C und 2 C in a) und 3 C und 4 C in b).

Dies spricht mehr für systematische Messungenauigkeiten in der Kalibration und erschwert eine Interpretation der gesamten Ergebnisse. Im zweiten Ladeschritt mit C/2 liegen die Werte für Innen- und Außensensor noch näher beieinander, während im zweiten Entladeschritt erneut das Temperaturverhalten leicht versetzt ist. Dieses Verhalten ist auch in den letzten beiden C/2 Zyklen zu beobachten. Als eindeutig fehlerhaft übersetzt sind die Temperatursprünge am Ende jedes Ladeschritts zu verstehen, sowie der leichte

Temperaturabfall bei ca. 66 % SoC in jedem Ladeschritt. Erstere werden wie bereits diskutiert durch den Wechsel von Laden und Entladen selbst verursacht und die damit verbundene Anwendung der Kalibrationskurven in Lade und Entladerichtung.

Ein Blick auf die im Ratentest durchgeführten hohen Entladeraten gibt tieferen Einblick in die Ähnlichkeit in den Temperaturverläufen zwischen Innen- und Außensensor. Die Temperaturentwicklung von FBG_05 für 1 C und 2 C folgt zwar denen des Außensensors mit erhöhten Temperaturen, zeigt aber eine insgesamt höhere Wärmeentwicklung. Diese Beobachtungen wiederholen sich für die Entladeraten von 3 C und 4 C. Dabei treten die größten Unterschiede ebenso wie für die zuvor besprochenen C/2 Entladeraten im mittleren Drittel des Entladeschrittes aus.

Der direkte Vergleich zwischen FBG-Sensor und Außensensor kann durch die Temperaturdifferenz beider dargestellt werden. Ebenso wie in Zelle NCM_9Ah_9S sind sprunghafte Temperaturdifferenzen am Übergang vom Lade- zum Entladebereich zu beobachten. Darüber hinaus wiederholen sich die Abweichungen über die verschiedenen Zyklen. Die Abweichungen in den einzelnen Zyklen mit C/2 Entladerate sind nahezu identisch in ihrem Verhalten. Auch die Zyklen mit einer Laderate von C/2 haben ähnliches Verhalten. Die Temperaturunterschiede zwischen Innen und Außensensor bei den hohen Entladeraten zeigen einen mit der C-Rate steigender maximalen Temperaturauslenkung. So entsteht für 4 C eine maximale Temperaturdifferenz zwischen Zellkern und Zelloberfläche von ca. 2,5 °C.

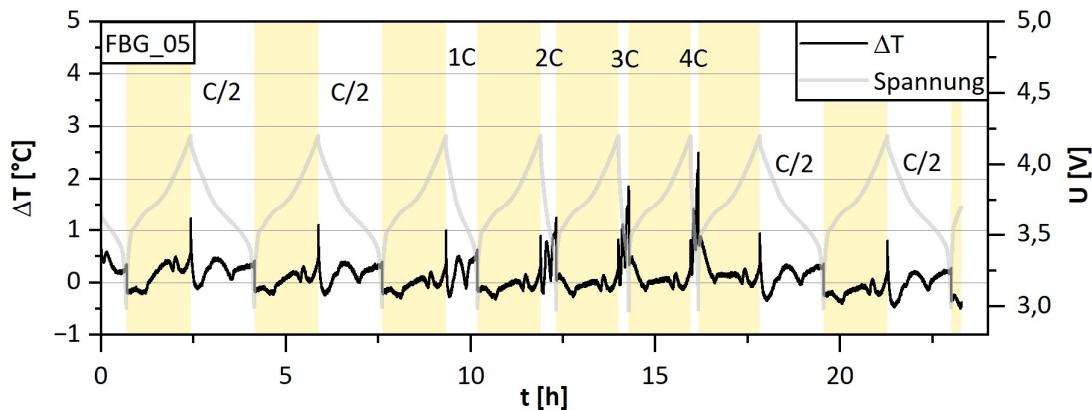


Abb. 6.16: Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen den errechneten Temperaturen von Sensor FBG_05 und den gemessenen Temperaturen des Außensensors der Zelle NCM_18Ah.

Durch das im Vergleich zu Zelle NCM_9Ah_9S gleiche Verhalten entlang des Ladens und Entladens im Ratentest, kombiniert mit einer sehr viel geringeren absoluten Temperaturdifferenz zwischen Innen und Außensensor, erscheinen die Ergebnisse für Zelle NCM_18Ah nachvollziehbar. Da in diesem Fall der Unterschied zwischen Außensensor und Zellkern beobachtet wird ist auch ein Temperaturgradient von 2,5 °C zwischen diesen Positionen plausibel.

6.4 LFP_20Ah

Die letzte zu betrachtende Zelle ist LFP_20Ah. Der Ratentest verlief identisch zu Zellen NCM_9Ah_9S und NCM_18Ah. Durch den Wechsel des Kathodenmaterials verändert sich auch das Bild der gemessenen Wellenlängen. In Abb. 6.17b sind diese, gemeinsam mit den korrigierten Wellenlängen aufgezeichnet. Hierbei liegen gemessene und korrigierte Wellenlängen fast gleichauf. Dies weist auf sehr geringe irreversible Volumenänderung des Zellstapels im Verlauf des Ratentests hin und kann als Indikator für die elektrochemische Stabilität der Zelle gesehen werden.

Die maximale Wellenlängenänderung zwischen 0 und 100 % SoC ist mit ca. 0,3 nm deutlich geringer als in Zelle NCM_18Ah (ca. 0,45 nm). Dies hat mit dem Aktivmaterial zu tun. LFP zeigt eine höhere Volumenausdehnung beim Interkalieren von Lithium als NCM.^{[57], [61]} Da sich das Kathodenmaterial beim Laden der Zelle verkleinert wirkt es so der Expansion des Graphits entgegen, sodass der Zellstapel insgesamt eine geringere Volumenexpansion erfährt. Durch die erst stark, dann langsamer abfallenden Wellenlängen beim Entladen ist der Einfluss der Wärmeentwicklung bereits für eine Entladerrate von C/2 am Ende des Entladens zu erkennen. Dieser Effekt verstärkt sich dementsprechend für die höheren Entladerraten, sodass sich die Wellenlängenänderung durch den Temperatureinfluss um mehr als das doppelte vergrößert.

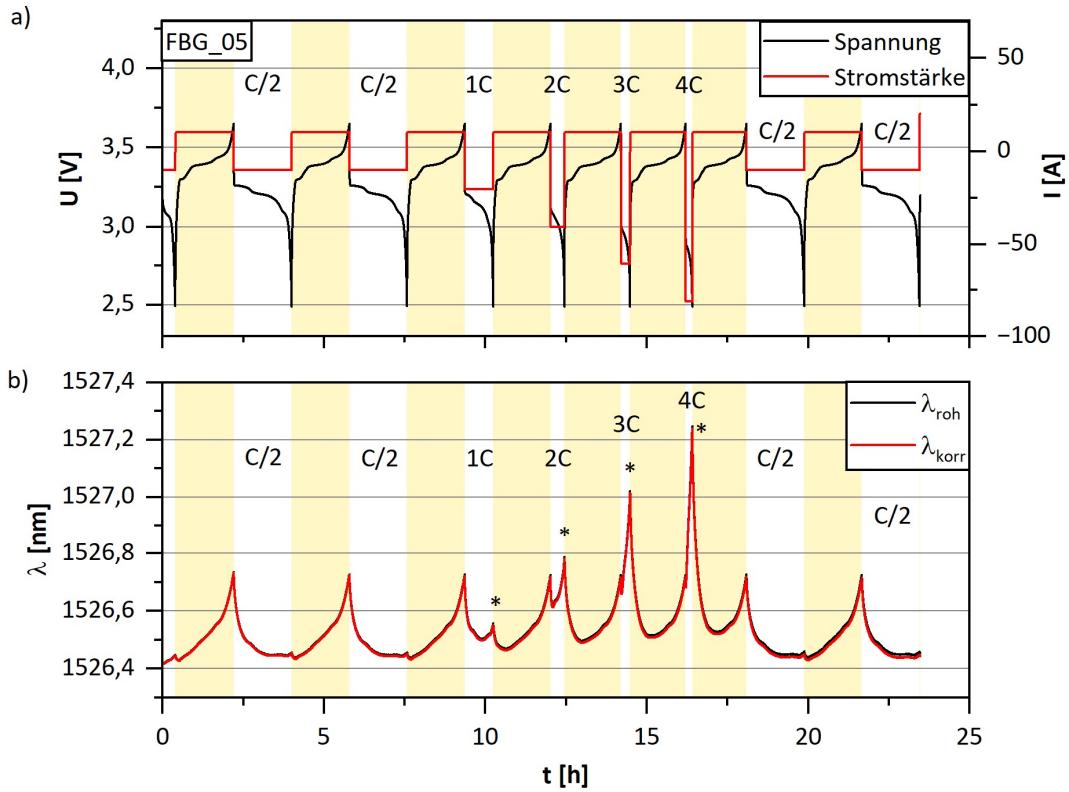


Abb. 6.17: Darstellung der Messwerte des Ratentests für Sensor FBG_05 aus Zelle LFP_20Ah. Teilgraphik a) zeigt die Spannung und die verwendeten Stromstärken. Teilgraphik b) zeigt die gemessenen Wellenlängen λ_{rob} und die errechneten Wellenlängen λ_{korr} . Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets $C/2$.

Die Temperaturen, welche aus den gemessenen Wellenlängen errechnet wurden, sind für die Zyklen mit einer Entladerate von $C/2$ in Abb. 6.18 zu sehen. Ebenso wie in sämtlichen Zellen zuvor beobachtbar ist, dass sich die errechneten Temperaturen der FBG-Sensoren ähnlich verhalten wie die des Außensensors. Die Temperaturen sind sich beim Entladen ähnlicher als in den Ladeschritten, wobei die errechneten Temperaturen in den Ladeschritten etwas niedriger liegen als die gemessenen. Wie bei den Zellen zuvor ist im Wechsel von Laden nach Entladen ein Temperatursprung zu verzeichnen.

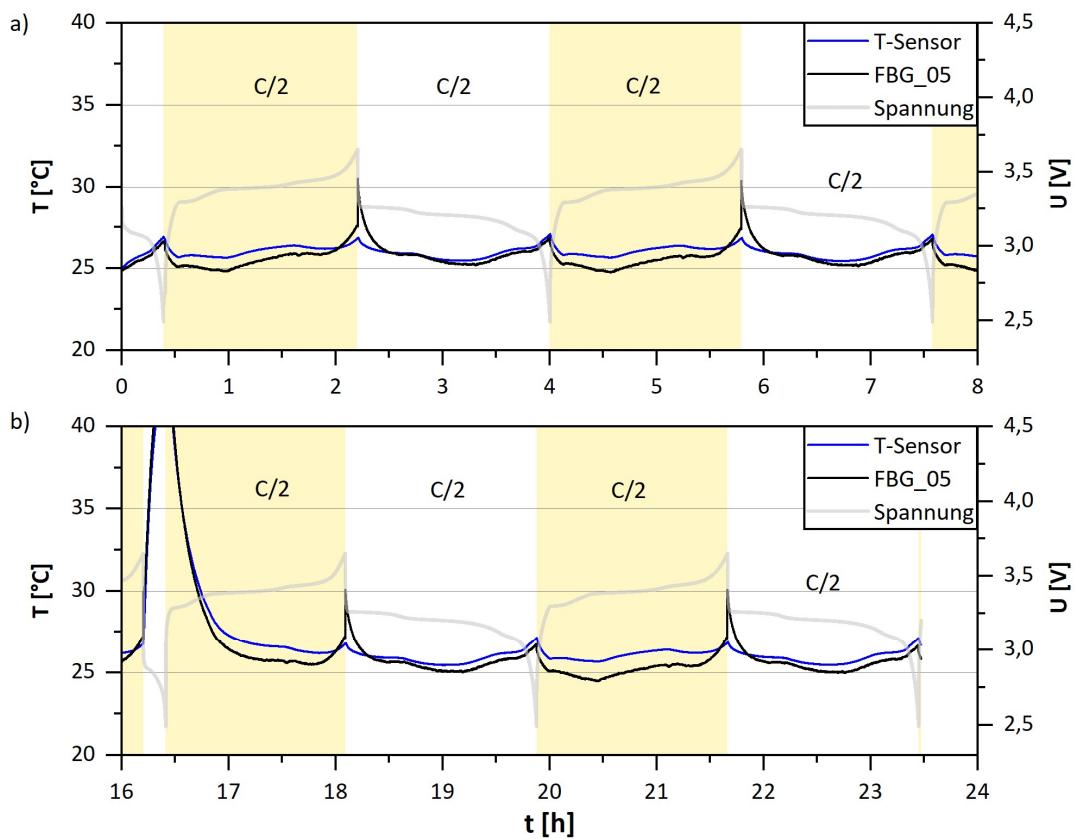


Abb. 6.18: Vergleich der errechneten Temperaturen für Sensoren FBG_01 in a) und FBG_05 in b) der Zelle LFP_20Ah in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.

Dieser ist mit ca. 3 $^{\circ}$ C höher als in den Zellen mit NCM als Kathodenmaterial. Dies ist auf die Wellenlängenhysterese und der damit verbundenen Verwendung der Kalibrationskurven zurückzuführen (s. dazu Kap. 4.2 Abb. 4.4). Insgesamt passen sich die errechneten Werte jedoch nach einigen Minuten wieder den zu erwartenden Temperaturbereichen, in denen sich auch der Außensensor bewegt, an.

Die errechneten Werte für höhere Entladeraten zeigen ähnliches. Abgesehen von den Temperatursprüngen beim Wechsel von Laden zu Entladen zeigen Innen und Außensensor ähnliche Temperaturen und weichen nur leicht am Ende des Entladeschrittes voneinander ab. Für LFP_20Ah sind, im Gegensatz zu NCM_18Ah keine Temperatureinbrüche für FBG_05 beim Entladen errechnet worden. Dadurch erscheint die Berechnung als qualitativ hochwertiger, obwohl die Anwendungsmethode identisch ist. Dies liegt vermutlich an der

geringen Volumenausdehnung von NCM, wodurch die Charakteristika des Graphits in diesen Lithium-Ionen-Zellen stärker in den Vordergrund rücken.

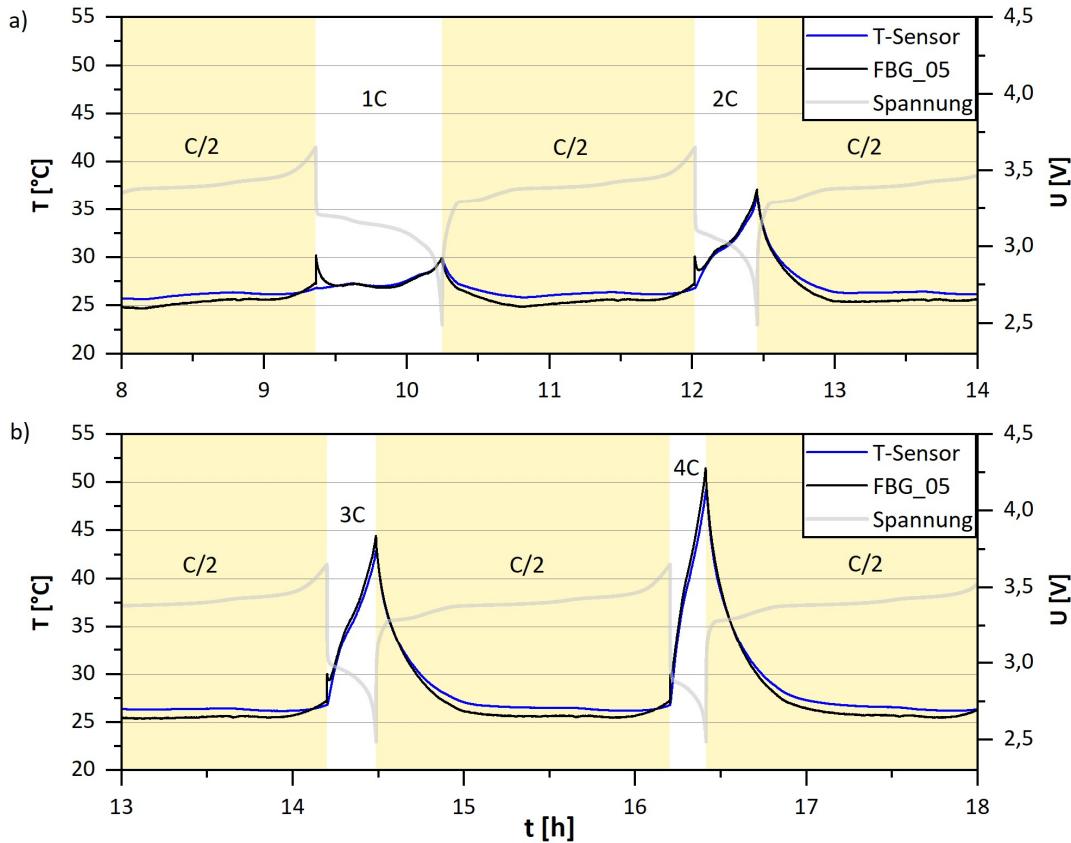


Abb. 6.19: Darstellung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_05 der Zelle LFP_20Ah im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors für die beiden Zyklen mit den erhöhten Entladeraten von 1 C und 2 C in a) und den Entladeraten von 3 C und 4 C in b).

Die Temperaturdifferenz zwischen Innen und Außensensor zeigt für die Ladeschritte eine Abweichung von ca. -1°C als Maximalwert. Im Gegensatz dazu zeigen die Entladeschritte für C/2 lediglich eine sehr geringe Abweichung von ca. $0,2^{\circ}\text{C}$. Die Temperatursprünge im Wechsel von Laden zu Entladen sind sehr hoch und müssen für eine quantitative Betrachtung vernachlässigt werden, da sie nicht plausibel sind. Das Entladen bei höheren C-Raten zeigt steigende maximale Temperaturunterscheide zwischen Zellkern und Zelloberfläche. Die Temperaturdifferenz ist für 4 C am höchsten mit ca. $2,5^{\circ}\text{C}$ Temperaturunterschied. Dies deckt sich mit dem maximalen Temperaturunterschied der Zelle NCM_18Ah.

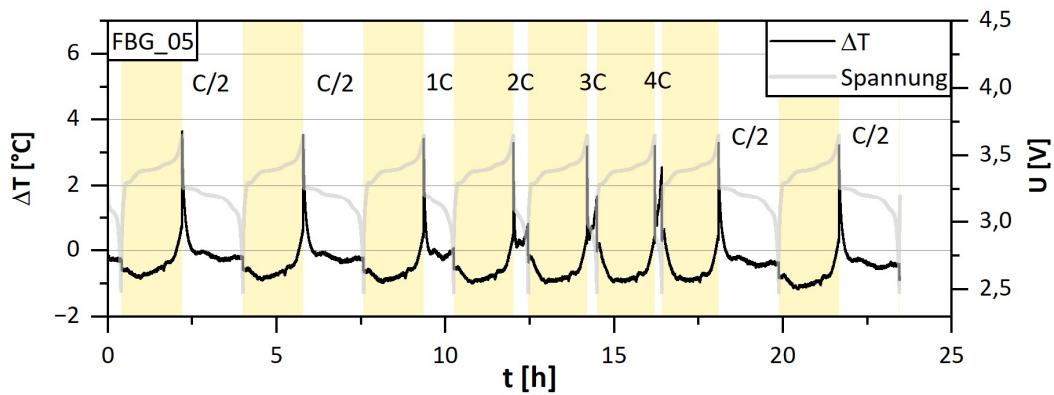


Abb. 6.20: Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen den errechneten Temperaturen von Sensor FBG_05 und den gemessenen Temperaturen des Außensensors der Zelle LFP_20Ah.

Trotz der recht großen Abweichung der Temperaturen in den C/2 Ladeschritten zeigen die errechneten Werte für Sensor FBG_05 im Vergleich zum Außensensor insgesamt eine nachvollziehbare Temperaturrentwicklung innerhalb der Zelle. Auch die Maximaltemperaturen in den Entladeschritten mit hohen C-Raten zeigen plausible Werte. Sieht man von der ungelösten Problematik der Temperaturberechnung in den Übergängen von Laden- zu Entladeprozessen ab, so lassen sich FBG-Sensoren durchaus in der Temperaturüberwachung von Lithium-Ionen-Zellen einsetzen.

7 Fazit und Ausblick

Die genaue Bestimmung von Temperaturen innerhalb von Lithium-Ionen-Zellen erfordert einen Aufwand, sei es experimenteller oder rechnerischer Natur. Speziell die in dieser Arbeit verwendeten Faser-Bragg-Gitter-Sensoren, welche zwar inert gegen das elektrochemische Milieu in der Zelle, jedoch aufgrund der Bruchgefahr der Glasfaser fragil in der Anwendung sind, zeigen enormes Potential in der Anwendung als Temperatursensor. Auch ihre doppelte Sensitivität gegen mechanische Verformungen und Temperaturänderungen, welche man zunächst als deutlichen Nachteil auslegen kann, kann mithilfe bereits bekannter Prozesse in der Zellchemie zu einem deutlichen Informationsgewinn führen. Die Möglichkeit *in operando* bei geringen Laderaten gut aufgelöst Phasenänderungen der Anode zu zeigen und gleichzeitig durch eine sorgfältige Kalibration daraus durchaus realistische Temperaturwerte errechnen zu können kann als Alleinstellungsmerkmal gesehen werden. Darüber hinaus sei erwähnt, dass der Optimierung dieser Methode keinerlei Grenzen entgegengesetzt werden, wie die Problematik des Verhaltens der Wellenlängen bei Leerlaufspannung zeigt.

Darum möchte diese Arbeit lediglich als erster Schritt in Richtung zuverlässiger Temperaturmessungen innerhalb von Lithium-Ionen-Zellen verstanden werden. Sie bietet einen Einblick in das Temperaturverhalten von lediglich zwei Zelltypen, welche in der Forschung bereits stark diskutiert und erprobt wurden, und darüber hinaus einen Überblick in die vielen verschiedenen Prozesse mechanischer und elektrochemischer Art sowie der Verflechtung beider. Aus ihr sollen sich neue Problemstellungen erarbeiten lassen, welche die Stärken dieses Sensortyps verwendet, bspw. das Verhalten anderer Zellchemien und anderer Zellgeometrien allgemein, bzw. Prozesse in der Zelle, welche Auswirkungen auf die Alterung haben, genauer zu beleuchten, wie bspw. der Ablagerung von elementarem Lithium, dem Wachstum der SEI und der Abnahme der Lithiumkonzentration. Natürlich gilt dies auch für die Forschung in Bereichen abseits von Lithium (wie Zellen basierend auf Natrium, Kalium etc.). Daraus abgeleitet lassen sich die Faser-Bragg-Gitter-Sensoren, mit den in dieser Arbeit gezeigten Daten und Ergebnissen, durchaus als Sensortyp einordnen, der in Kombination mit Pouchzellen einen erheblichen Mehrwert an Informationen liefert.

8 Experimentalteil

Die folgenden Unterkapitel listen die verwendeten Materialien, welche für diese Arbeit verwendet wurden, auf, sowie sämtliche Instrumente und Geräte die für den Bau, das Operieren der erstellten Lithium-Ionen-Zellen und das Aufzeichnen der Messwerte genutzt wurden. Des Weiteren werden die Abläufe der Zellmanufaktur, der Einbau der mit FBG-Sensoren bestückten Glasfasern und die Prozedur sämtlicher Zelltests beschrieben.

8.1 Materialien

Für die in dieser Arbeit dargestellten Zellen wurden kommerziell erhältliche Materialien verwendet. NCM111-Kathoden (Enertech) waren doppelt beschichtet und besaßen eine Flächenkapazität von $3,53 \text{ mAh/cm}^2$ mit einer Massenbeladung von $27,50 \text{ mg/cm}^2$. Dazugehörige Graphit-Anoden (Enertech) waren doppelt beschichtet und besaßen eine Flächenkapazität von $4,32 \text{ mAh/cm}^2$ mit einer Massenbeladung von $15,30 \text{ mg/cm}^2$. LFP-Kathoden (Enertech) waren ebenfalls doppelt beschichtet mit einer Flächenkapazität von $4,0 \text{ mAh/cm}^2$ und einer Massenbeladung von $34,50 \text{ mg/cm}^2$. Die dazugehörigen Graphit-Anoden besaßen eine Flächenkapazität von $4,4 \text{ mAh/cm}^2$ mit einer Massenbeladung von 14 mg/cm^2 . Der verwendete Elektrolyt wurde von Gotion bezogen und bestand aus einer 1:1 Mischung aus Ethylcarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) mit 3 wt% Vinylcarbonat (VC). Die verwendeten Separatoren waren Polyethylenterephthalat (PET) basierende keramikbeschichtete Separatoren des Typs Separion S240P30.

8.2 Instrumente

8.2.1 Trockenraum

Sämtliche Arbeiten unter trockenen Bedingungen fanden in einem Trockenraum der Firma Munters statt mit Taupunkten bei ca. -68°C . Darunter fallen der Zusammenbau der Zellstapel, Positionierung der FBG-Sensoren, Montage und Befüllung der Zellen, deren Entgasung nach der Formation, sowie die Rückgewinnung der Faser.

8.2.2 Zellmanufaktur

Der Zusammenbau der Zellen wurde mithilfe einer semiautomatischen Montage Linie der Firma Manz bewerkstelligt. Dies schließt das Anschweißen der Ableiter, Siegelung der Pouchfolien, Befüllen vor, und Entgasen nach der Formation ein.

8.2.3 Trocknungs- und Klimaschränke

Die Trocknung der Elektrodenstapel wurde bei 130 °C bei 200 mbar unter Stickstoffatmosphäre mit einem Vakuumschrank V500 der Firma Memmert durchgeführt. Sämtliche Kalibrationsvorgänge, sowie die durchgeführten Ratentests großformatiger Pouchzellen wurden bei 25 °C in einem Kühlinkubator Modell KB 115 der Firma Binder durchgeführt.

8.2.4 FBG-Sensorik

Sämtliche mit FBG-Sensoren bestückten Glasfasern wurden von Hottinger Brüel Kjaer (HBK) bezogen. Das Aufzeichnungsgerät der Messwerte war ein FS22SI Indurtial BRAGGmeter Interrogator, ebenfalls bezogen von HBK. Die verwendeten Glasfasern hatten eine durchschnittliche Dicke von 195 µm. Die Aufzeichnungsgenauigkeit aller Sensoren betrug 1 pm. Die Grundwellenlängen (reflektierte Wellenlänge von unverspannten FBG-Sensoren bei 25 °C) von FBG_01 und FBG_02 in Zelle NCM_9Ah betrugen 1555 nm und 1560 nm. Für die Zellen NCM_9Ah_9S, NCM_18Ah und LFP_20Ah betrugen die Grundwellenlängen sowie der Abstand zum vorherigen Sensor wie folgt:

Tabelle 8.1: Grundwellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 für alle verbauten Glasfasern in Zelle NCM_9Ah_9S, NCM_18Ah und LFP_20Ah, sowie die Abstände der Sensoren zum jeweils vorherigen Sensor.

FBG_01	FBG_02	FBG_03	FBG_04	FBG_05	FBG_06	FBG_07	FBG_08	FBG_09
1505 nm	1510 nm	1515 nm	1520 nm	1525 nm	1530 nm	1535 nm	1540 nm	1545 nm
	5,4 cm	5,4 cm	13,1 cm	5,4 cm	5,4 cm	13,1 cm	5,4 cm	5,4 cm

8.2.5 Zelltestsysteem

Sämtliche elektrochemischen Tests wurden an Zelltestsystemen der Firma BaSyTec durchgeführt. Darunter fallen für die Formation der NCM_9Ah Zelle ein XCTS 50A Zelltestsysteem und für die Formationen sämtlicher anderer großformatiger Li-Ionen Zellen (NCM_9Ah_9S; NCM_18Ah; LFP_20Ah) ein MRS-HR Zelltestsysteem. Außerdem wurde für Kalibrationen, Ratentests, etc. mit einem XCTS Mk II 40A Zelltestsysteem gearbeitet.

Der Gesamtaufbau des Messsystems lässt sich aus Abb. 8.1 entnehmen.

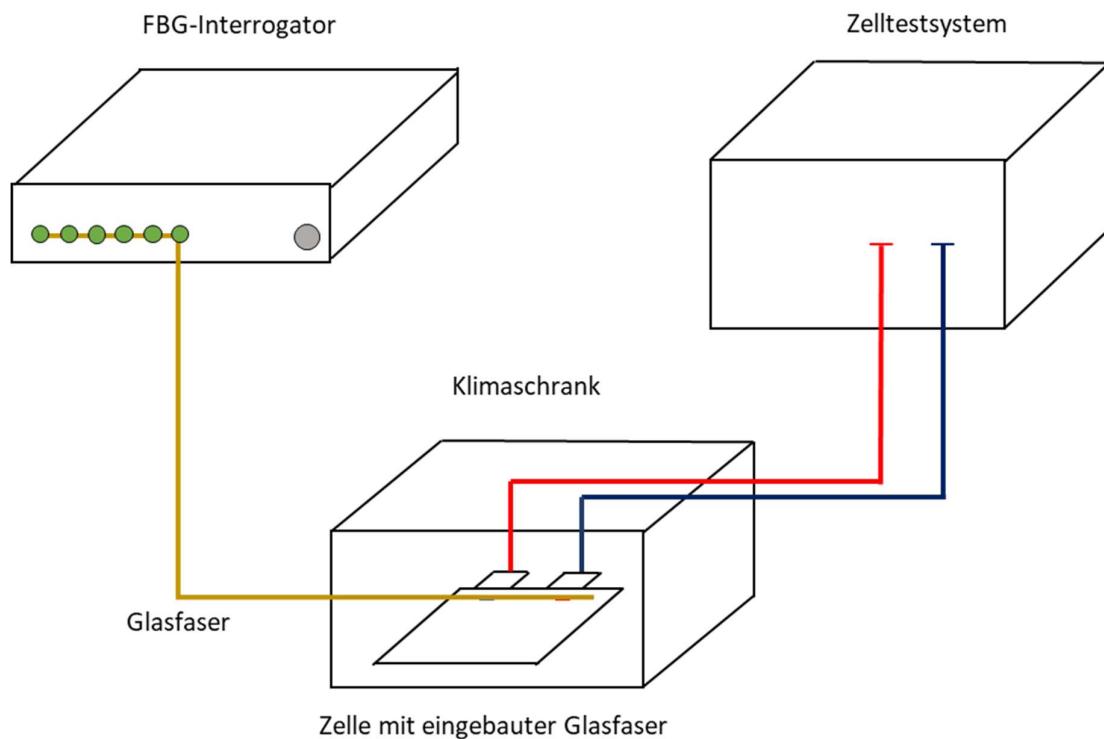


Abb. 8.1: Schematischer Aufbau des gesamten Messsystems.

8.2.6 Mikroskopie

Für die angefertigten Mikroskopieaufnahmen wurde ein Auflichtmikroskop Olympus BX53M verwendet.

8.3 Zellbau Laborpouchzellen

Die in dieser Arbeit verwendeten Laborpouchzellen wurden händisch gefertigt. Sie bestanden aus doppelseitig beschichteten NCM111 Kathoden ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) mit Maßen von 48 mm x 48 mm, doppelseitig beschichteten Graphit Anoden mit Maßen von 50 mm x 50 mm, sowie keramisch beschichtete Polyethylenterephthalat Separatoren mit Maßen von 52 mm x 52 mm. Die Elektroden wurden vor dem Zusammenbau der Zelle 24 Stunden bei 130 °C in Stickstoffatmosphäre unter reduziertem Druck (200 mbar) ausgeheizt. Der Separator wurde 24 Stunden bei 180 °C in Stickstoffatmosphäre unter reduziertem Druck ausgeheizt (200 mbar). Die Zellen wurden mit 0,45 ml Elektrolyt (1 M LiPF_6 in 50/50 Ethylencarbonat (EC)/ Dimethylcarbonat (DMC) mit 3 Gew.-% Vinylencarbonat (VC)) versetzt und unter reduziertem Druck versiegelt. Die Zellen wurden daraufhin über Nacht bei 40 °C gelagert und im Anschluss formiert. Die Position der Glasfaser ist in Kap. 3.3 detailliert beschrieben.

8.4 Zellbau großformatiger Pouchzellen

Der Zellbau aller vier in dieser Arbeit diskutierten großformatigen Lithium-Ionen Zellen hatte denselben Ablauf. Die vier Zellen unterscheiden sich daher lediglich in der verwendeten Zahl an Anoden-, Kathoden- und Separatorenblätter und im Fall der Zelle LFP_20Ah auch im verwendeten Material. Darüber hinaus unterscheiden sich die Zellen je nach theoretischer Kapazität in der Menge des verwendeten Elektrolyts.

Die Zellstapel sämtlicher Zellen wurden händisch gefertigt. Sie bestanden aus doppelseitig beschichteten NCM111 Kathoden ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) mit Maßen von 135 mm x 208 mm, doppelseitig beschichteten Graphit Anoden mit Maßen von 129 mm x 212 mm, sowie keramisch beschichtete Polyethylenterephthalat Separatoren mit Maßen von 143 mm x 216 mm. Nach einer Ausheizphase von 24 Stunden bei 130 °C in Stickstoffatmosphäre unter reduziertem Druck (200 mbar) wurden die mit FBG-Sensoren bestückten Glasfasern mit Klebestreifen auf den Zellstapeln fixiert. Die Verteilung der FBG-Sensoren ist nachgehend in Abb. 8.2 festgehalten.

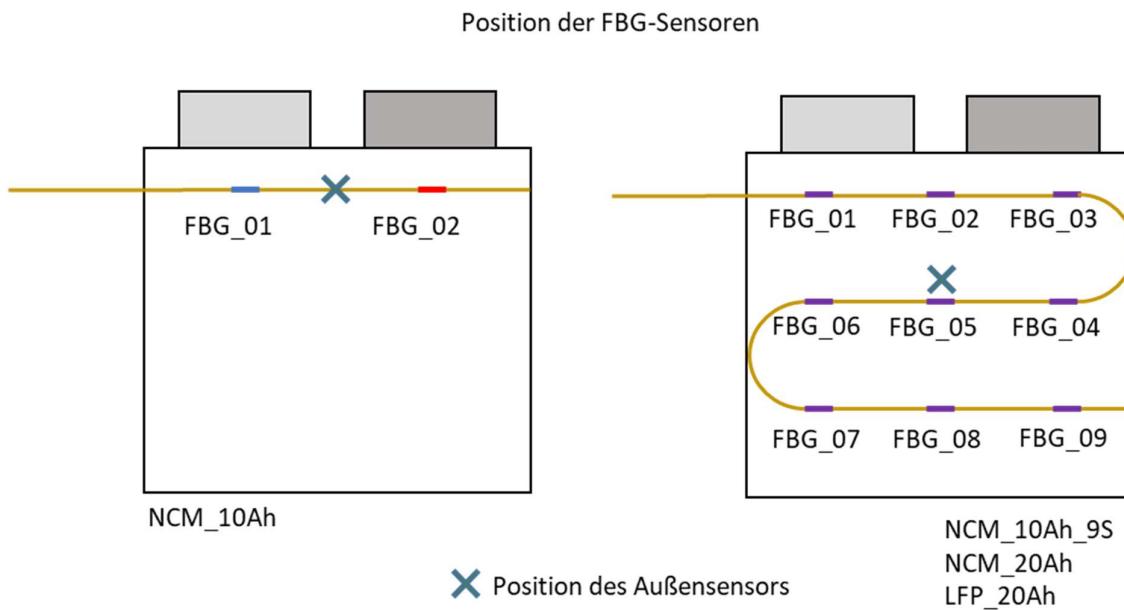


Abb. 8.2: Verteilung der FBG-Sensoren über die Zellstapel.

Die Zellstapel wurden zwischen zwei Pouchfolienblätter gelegt und bei 180 °C mit 6 bar Druck wurden die Pouchfolien an drei Seiten verschmolzen (Ableiterseite, sowie die daran anliegenden Seiten). Anschließend wurden die Zellen mit 35,7 ml (für die 9 Ah Zellen) und 80 ml (für die 20Ah Zellen) Elektrolyt (1 M LiPF₆ in 50/50 Ethylenkarbonat (EC)/Dimethylkarbonat (DMC) mit 3 Gew.-% Vinylenkarbonat (VC)) versetzt und unter reduziertem Druck versiegelt. Die Zellen wurden daraufhin über Nacht bei 40 °C gelagert und im Anschluss formiert.

Nach erfolgter Formation der Zellen wurden diese gegenüber der Ableiterseite geöffnet und entgast. Anschließend wurden sie erneut unter reduziertem Druck versiegelt.

Tabelle 8.2: Tabellarische Gegenüberstellung der Anzahl der verwendeten Elektrodenblätter, der Elektrolytmenge sowie die Anzahl der verbauten FBG-Sensoren für die vier gebauten großformatigen Pouchzellen. Außerdem der bei der Formation ausgeübten Druck auf die Zellen.

	NCM_9Ah	NCM_9Ah_9S	NCM_18Ah	LFP_20Ah
Anzahl Anodenblätter	10	10	20	20
Anzahl Kathodenblätter	9	9	18	18
Kathodenmaterial	NCM111	NCM111	NCM111	LFP
Elektrolytmenge	35,7 ml	35,7 ml	80 ml	80 ml
Menge FBG Sensoren	2	9	9	9
Formationsdruck	gewalzt	3 bar	3 bar	3 bar
U_{min}	3 V	3 V	3 V	3,65 V
U_{max}	4,2 V	4,2 V	4,2 V	2,5 V
U_N	3,6 V	3,6 V	3,6 V	3,2 V

8.5 Temperaturkalibration

Für die Kalibration der FBG-Sensoren bezüglich Temperaturen wurden die Wellenlängen bei bestimmten Temperaturen protokolliert. Hierfür wurden die Zellen, welche sich in einer Klimakammer befinden, auf U_{min} entladen und anschließend auf U_N geladen. Der SoC sowie die Lademenge wurden notiert. Anschließend wurden in der Klimakammer Temperaturen von 20 bis 38 °C in 2 K Schritten eingestellt und die Wellenlängen sämtlicher Sensoren für je eine Stunde aufgenommen. Die daraus gebildeten Mittelwerte wurden einer linearen Regression unterzogen.

8.6 Prüfpläne

8.6.1 Formation der Laborpouchzellen

Laborpouchzellen wurden nach dem folgenden Schema formiert: Die Zellen wurden mit C/10 (CCCV) vollgeladen und anschließend mit C/2 (CC) entladen. Im Anschluss wurden sechs Zyklen innerhalb der für die verwendeten Materialien Spannungsfenstern (3,0 bis

4,2 V) mit C/2 (CCCV-CC) durchgeführt. Die Zellen wurden für die weiteren Verarbeitungsschritte mit C/2 auf U_N geladen.

8.6.2 Formation großformatiger Pouchzellen

Großformatige Pouchzellen wurden nach dem folgenden Schema formiert und anschließend entgast: Die Zellen wurden mit C/10 (CCCV) vollgeladen und anschließend mit C/2 (CC) entladen. Im Anschluss wurden zwei Zyklen innerhalb der für die verwendeten Materialien Spannungsfenstern (NCM vs. Graphit: 3,0 V bis 4,2 V; LFP vs. Graphit 2,5 V bis 3,65 V) mit C/2 (CCCV-CC) durchgeführt. Die Zellen wurden für die weiteren Verarbeitungsschritte mit C/2 auf U_N geladen.

Das entstehende Gas während der Formation wurde im Fall von NCM_9Ah durch ein Walzen der Zelle in die Gastasche überführt. Sämtliche anderen großformatigen Pouchzellen wurden mithilfe eines Druckkissens bei 3 bar formiert.

8.6.3 Prüfplan der Kalibration von $\Delta\lambda_e$

Für die Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen wurden sämtliche Zellen initial mit C/20 (9 Ah Zellen) und C/40 (18 und 20 Ah Zellen) auf U_{min} entladen. Im Anschluss erfolgte ein C/20 bzw. C/40 Zyklus (CC) zur Bestimmung der Lade- sowie Entladekapazität. Daraufhin erfolgte ein weiterer C/20 bzw. C/40 Zyklus (CC) in welchem die Zelle in 2,5 % SoC Schritten der zuvor bestimmten Kapazität vollgeladen und wieder entladen wurde. Zwischen diesen Schritten erfolgte eine Pause von drei Sekunden. Am Ende wurden die Zellen wieder mit C/2 auf U_N gebracht.

8.6.4 Prüfplan der Ratenteste

Die durchgeführten Ratenteste zur Untersuchung der Funktionalität der Temperaturmessung mit FBG-Sensoren wurden wie folgt durchgeführt:

Sämtliche Zellen wurden initial mit C/2 auf U_{min} entladen. Daraufhin wurden zwei Zyklen mit C/2 durchgeführt. Im Anschluss wurden vier Zyklen mit einer Laderate von C/2 und steigenden Entladeraten von 1 C, 2 C, 3 C und 4 C durchgeführt. Danach wurden erneut zwei Zyklen mit C/2 durchgeführt. Am Ende wurden die Zellen mit 1 C auf U_N geladen. Anmerkung: Für NCM_9Ah wurden CCCV-CC Zyklen mit einer Abschaltstromstärke von

$I < C/20$ durchgeführt. Für alle anderen Zellen wurde auf die CV-Phase im Ladevorgang verzichtet.

8.6.5 Prüfplan zur Bestimmung des Einflusses der Pausenschritte auf λ_ϵ

Für die Überprüfung des Einflusses einer OCV-Phase wurde Zelle NCM_18Ah initial mit C/10 auf U_{min} entladen. Daraufhin wurde ein Zyklus mit C/10 (CC-CC) zur Kapazitätsbestimmung durchgeführt. Nach dieser wurde in 10 % SoC Schritten die Zelle mit C/10 geladen und anschließend mit C/10 in 10 % SoC Schritten entladen. Zwischen diesen Lade- und Entladeschritten wurde jeweils eine OCV-Phase von jeweils 4 Stunden durchgeführt. Am Ende wurde die Zelle mit C/10 auf U_N geladen.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Geladene Graphitanode einer NCM111/Graphit-Vollzelle nach der Zellöffnung. Die farblichen Stufen sind folge der unterschiedlichen Lithiierungsgrade.....	7
Abb. 2.2: Schematische Darstellung einer Glasfaser mit zwei Faser-Bragg-Gittern.	11
Abb. 3.1: Mikroskopieaufnahmen zweier Glasfaserstücke, wobei die Probe I in a) zwei Wochen bei 45 °C in Elektrolyt eingelegt war und Probe II in b) zwei Wochen bei 45 °C in Elektrolyt, welcher zusätzlich mit Wasser versetzt wurde, eingelegt war.....	14
Abb. 3.2: Eintritts- und Austrittspunkt der Glasfaser in die Zelle. Beim Versiegeln der Seiten wurde die Glasfaser lediglich zwischen die Pouchfolien gelegt.	15
Abb. 3.3: Schematische Darstellung der erprobten Positionierungen der Glasfaser in Laborpouchzellen: a) Position I mit der Glasfaser im Zellstapel und b) Position II mit der Faser auf dem Zellstapel. Die genaue Position der FBG-Sensoren ist rot gekennzeichnet.	16
Abb. 3.4: Foto einer einlagigen NCM111/Graphit-Laborpouchzelle. Die auf dem Zellstapel positionierte, integrierte Glasfaser zeichnet sich deutlich durch die Pouchfolie ab.....	17
Abb. 3.5: Darstellung der Formationsdaten dreier einlagiger NCM111 vs. Graphit Laborpouchzellen (eine Referenzzelle ohne Glasfaser, eine Zelle mit der Glasfaser in Position I und eine Zelle mit der Glasfaser in Position II) mit a) dem Spannungsverlauf, b) den Stromstärken und c) den Ladekapazitäten der Formationszyklen.	18
Abb. 3.6: Zellöffnung einer vollgeladenen NCM111/Graphit-Laborpouchzelle, deren Glasfaser zwischen Anode und Separator positioniert war. Auf der Anode zeichnet sich der Bereich, welcher elektrochemisch nicht zugänglich war, deutlich ab.	19
Abb. 3.7: Zellöffnung einer vollgeladenen NCM111/Graphit-Laborpouchzelle, deren Glasfaser auf dem Zellstapel positioniert war. Seitlich entlang der Faser sind leicht unterlithiierte Flächen auf der Anode zu sehen.	20
Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Positionierung der Glasfaser in großformatigen Pouchzellen: a) Position III mit der Faser mit zwei Sensoren auf dem Zellstapel, b) Position IV mit der Faser mit neun Sensoren auf dem Zellstapel und c) Position V mit der Faser mit neun Sensoren mittig zwischen zwei gleich großen Zellstapeln.....	21
Abb. 3.9: offener Zellstapel der Zelle NCM_9Ah vor der Elektrolytbefüllung. Die Glasfaser wurde auf dem Zellstapel ca. 1 cm vor den Ableitern positioniert und fixiert. Es befindet sich jeweils ein FBG-Sensor pro Ableiterseite (die Glasfaser ist an der Stelle der Sensoren rot eingefärbt).	22
Abb. 3.10: Oberfläche des Zellstapelhälfte während der Installation der Glasfaser in Position IV vor dem Verpacken bzw. Position V vor dem Hinzufügen des darüberliegenden Zellstapels und dem Verpacken. Die Ovale stellen die Positionen der neun verbauten FBG-Sensoren dar, die Rechtecke die Position der zur Fixierung verwendeten Klebestreifen.	23
Abb. 3.11: links: Fotografie des Aufbaus der verspannten Zelle mit Druckkissen. Rechts: Schematischer Aufbau.	24
Abb. 4.1: Wellenlängen des mittig verbauten Sensors FBG_05 und Spannungsdaten der Zelle NCM_18Ah für die Formation. Mit Pfeilen markiert ist die Wellenlängenabnahme im initialen Laden sowie deren abgeschwächte Wiederholung in den darauffolgenden Zyklen, jeweils im selben Spannungsbereich bei ca. 3,8 V.	26
Abb. 4.2: Gegenüberstellung der Wellenlängen von Sensor FBG_05 für einen Lade- und Entladevorgang mit C/40 für Zelle NCM_18Ah gegen den Lithiierungsgrad der verwendeten Graphitelektrode. Mit Pfeilen markiert sind auffällige Krümmungen im Wellenlängenverhalten.	28
Abb. 4.3: Zweite Ableitung der Wellenlängen nach der Beladung aus Abb. 4.2 gegen den Lithiierungsgrad der Graphitelektroden.	29
Abb. 4.4: Gegenüberstellung der Wellenlängen von Sensor FBG_05 für einen Lade- und Entladevorgang mit C/40 für Zelle LFP_20Ah gegen den Lithiierungsgrad der verwendeten Graphitelektrode. Mit Pfeilen markiert sind auffällige Krümmungen im Wellenlängenverhalten.	30
Abb. 4.5: Zweite Ableitung der Wellenlängen nach der Beladung aus Abb. 4.4Abb. 4.2 gegen den Lithiierungsgrad der Graphitelektroden.	31

Abb. 4.6: Darstellung des Einflusses der Leerlaufspannung auf die Spannung der Zelle NCM_18Ah sowie den Wellenlängen des dazugehörigen FBG Sensors FBG_05 bei verschiedenen SoC in Lade- und Entladerrichtung. Die Lade und Entladegeschwindigkeit betrug C/10. Die OCV-Phasen wurden auf 4h begrenzt.....	32
Abb. 4.7: Verlauf der Wellenlängen von Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah sowie die Spannung.....	33
Abb. 5.1: Rohdaten des Sensors NCM_9Ah_FBG_01 gegen die Zeit t der Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderung. Die Zelle wird zunächst langsam gegen U_{min} entladen und im Anschluss mit 1 C auf U_N geladen. Mit dem Eintritt in die OCV-Phase beginnt die gemessene Wellenlänge zu sinken, bis ein Gleichgewicht erreicht wurde.....	36
Abb. 5.2: Temperaturkalibrationsgeraden für FBG_01 (schwarz) und FBG_02 (rot) mit den jeweiligen Geradengleichungen der Zelle NCM_9Ah.....	39
Abb. 5.3: Rohdaten für den Ablauf der Kalibration der ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen der Zelle NCM_10Ah. a) zeigt hierbei Spannung und Stromstärken der mit C/20 zyklisierten Zelle, wobei die Zelle im terminalen Ladeabschnitt mit 1C auf U_N gebracht wurde. Die dazu gehörigen Rohdaten beider verbauten Sensoren sind in b) dargestellt.....	41
Abb. 5.4: Gegenüberstellung der für beide Sensoren FBG_01 und FBG_02 in Zelle NCM_9Ah errechneten Werte für den Wellenlängenanteil anhand der Lademenge zum Zeitpunkt t in a) und die gegen λ_{Umin} normierten Wellenlängenänderung beider Sensoren in b).....	43
Abb. 5.5: Darstellung der errechneten Wellenlängen für den Kalibrationsvorgang der Zelle NCM_9Ah abzüglich der ladungshängigen Wellenlängenänderung λ_e für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt.....	45
Abb. 5.6: Aufgezeichnete Wellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Pouchzelle NCM_9Ah_9S sowie die korrigierten Datensätze für jeden Sensor. Die Reihenfolge der Sensoren ist an die Positionen in der Pouchzelle angelehnt.....	48
Abb. 5.7: Gegenüberstellung der gemessenen Wellenlänge λ_{roh} gegen die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} und die von den ladungsinduzierten Wellenlängen λ_e befreiten Temperaturabhängigen Wellenlängen λ_T für den Sensor FBG_05 der Zelle NCM_9Ah_9S. Sensor FBG_05 befand sich mittig auf dem Zellstapel innerhalb der Pouchtasche.....	49
Abb. 5.8: Gegenüberstellung aller errechneter Temperaturen für sämtliche Sensoren in Zelle NCM_9Ah_9S mit den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Zur Orientierung entlang des Kalibrationstests ist die Spannung im Hintergrund jedes Graphen gezeigt.....	51
Abb. 5.9: Vergrößerte Darstellung des Endbereichs der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ mit den umgerechneten Temperaturen von FBG_01 und FBG_04, sowie den gemessenen Temperaturen des Außensensors.....	52
Abb. 5.10: Errechnete ladungsinduzierte Wellenlängen $\Delta\lambda_e$ für den zweiten Zyklus der Druckkalibration für jeden verbauten Sensor in NCM_9Ah_9S.....	54
Abb. 5.11: Aufgezeichnete Wellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Pouchzelle NCM_18Ah sowie die korrigierten Datensätze für jeden Sensor. Die Reihenfolge der Sensoren ist an die Positionen in der Pouchzelle angelehnt.....	55
Abb. 5.12: Gegenüberstellung der gemessenen Wellenlänge λ_{roh} gegen die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} und die von den ladungsinduzierten Wellenlängen λ_e befreiten Temperaturabhängigen Wellenlängen λ_T für den Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah. Sensor FBG_05 befand sich mittig auf dem Zellstapel innerhalb der Pouchtasche.....	56
Abb. 5.13: Errechnete Temperaturen des Sensor FBG_05 in Zelle NCM_18Ah, sowie die gemessene Temperaturen des Außensensors.....	57
Abb. 5.14: Aufgezeichnete Wellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Pouchzelle LFP_20Ah sowie die korrigierten Datensätze für jeden Sensor. Die Reihenfolge der Sensoren ist an die Positionen in der Pouchzelle angelehnt.....	59
Abb. 5.15: Gegenüberstellung der gemessenen Wellenlänge λ_{roh} gegen die korrigierten Wellenlängen λ_{korr} und die von den ladungsinduzierten Wellenlängen λ_e befreiten Temperaturabhängigen Wellenlängen λ_T für den Sensor FBG_05 der Zelle LFP_20Ah. Sensor FBG_05 befand sich mittig auf dem Zellstapel innerhalb der Pouchtasche.....	60
Abb. 5.16: Errechnete Temperaturen des Sensor FBG_05 in Zelle LFP_20Ah, sowie die gemessene Temperaturen des Außensensors.....	61

Abb. 5.17: Errechnete Temperaturen des Sensor FBG_01 in Zelle LFP_20Ah, sowie die gemessene Temperaturen des Außensensors	62
Abb. 6.1: Rohdaten des Ratentests für Zelle NCM_9Ah. Spannung und Stromstärken, sowie die jeweiligen Entladeraten sind in a) aufgetragen. Die Lade Rate ist für jeden Zyklus C/2. b) zeigt die Rohdaten der FBG-Sensoren. Die eingezeichneten Markierungen zeigen den sichtbaren Einfluss der Temperatur auf die Wellenlängen.....	64
Abb. 6.2: Graphik a) zeigt die anhand der vorgehenden Kalibration errechneten ladungsinduzierten Wellenlängenänderungen für den Ratentest gegen die Zeit für beide FBG-Sensoren der Zelle NCM_9Ah. Darunter ist in b) eine Vergrößerung des in a) angedeuteten markierten Bereich zu sehen.	66
Abb. 6.3: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für den Ratentest der Zelle NCM_9Ah abzüglich der ladungsabhängigen Wellenlängenänderung λ_E für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die Entladeraten sind jeweils angegeben. Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.	67
Abb. 6.4: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für die ersten zwei Zyklen des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die farblich unterlegten Abschnitte zeigen CC-Laden (hell) sowie CV-Laden (dunkel). Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.....	68
Abb. 6.5: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für die Zyklen mit 1C- und 2C-Entladerate des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die farblich unterlegten Abschnitte zeigen CC-Laden (hell) sowie CV-Laden (dunkel). Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.....	70
Abb. 6.6: Darstellung der errechneten Wellenlängen λ_T für die Zyklen mit 3C- und 4C-Entladerate des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für beide FBG-Sensoren in a), sowie deren Translation mithilfe der Temperaturkalibration mit den Messwerten des externen T-Sensors in b). Die Spannungskurven sind jeweils Grau hinterlegt. Die farblich unterlegten Abschnitte zeigen CC-Laden (hell) sowie CV-Laden (dunkel). Die Laderate beträgt C/2 in jedem Zyklus.....	72
Abb. 6.7: Darstellung der Messwerte des Ratentests für Sensor FBG_05 aus Zelle NCM_9Ah_9S. Teilgraphik a) zeigt die Spannung und die verwendeten Stromstärken. Teilgraphik b) zeigt die gemessenen Wellenlängen λ_{roh} und die errechneten Wellenlängen λ_{korr} . Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.....	74
Abb. 6.8: Vergleich der errechneten Temperaturen für Sensoren FBG_01 in a) und FBG_05 in b) der Zelle NCM_9Ah_9S in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.....	75
Abb. 6.9: Vergleich der errechneten Temperaturen zwischen den ersten beiden Zyklen in a) und den letzten beiden Zyklen in b) für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_9Ah_9S des Ratentests in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors.	76
Abb. 6.10: Darstellung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_9Ah_9S im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors für die beiden Zyklen mit den erhöhten Entladeraten von 1 C und 2 C in a), und den erhöhten Entladeraten 3 C und 4 C in b).	77
Abb. 6.11: Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen den errechneten Temperaturen von Sensor FBG_05 und den gemessenen Temperaturen des Außensensors der Zelle NCM_9Ah_9S.	78
Abb. 6.12: Darstellung der Messwerte des Ratentests für Sensor FBG_05 aus Zelle NCM_18Ah. Teilgraphik a) zeigt die Spannung und die verwendeten Stromstärken. Teilgraphik b) zeigt die gemessenen Wellenlängen λ_{roh} und die errechneten Wellenlängen λ_{korr} . Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.	79
Abb. 6.13: Vergleich der errechneten Temperaturen für Sensoren FBG_01 in a) und FBG_05 in b) der Zelle NCM_18Ah in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.....	80
Abb. 6.14: Vergleich der errechneten Temperaturen zwischen den ersten beiden Zyklen in a) und den letzten beiden Zyklen in b) für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah des Ratentests in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors.	81
Abb. 6.15: Darstellung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_05 der Zelle NCM_18Ah im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors für die beiden Zyklen mit den erhöhten Entladeraten von 1 C und 2 C in a) und 3 C und 4 C in b).	82

Abb. 6.16: Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen den errechneten Temperaturen von Sensor FBG_05 und den gemessenen Temperaturen des Außensensors der Zelle NCM_18Ah.	83
Abb. 6.17: Darstellung der Messwerte des Ratentests für Sensor FBG_05 aus Zelle LFP_20Ah. Teilgraphik a) zeigt die Spannung und die verwendeten Stromstärken. Teilgraphik b) zeigt die gemessenen Wellenlängen λ_{roh} und die errechneten Wellenlängen λ_{korr} . Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.	85
Abb. 6.18: Vergleich der errechneten Temperaturen für Sensoren FBG_01 in a) und FBG_05 in b) der Zelle LFP_20Ah in Relation zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors. Die Entladeraten sind in der Graphik vermerkt. Die Laderate beträgt stets C/2.....	86
Abb. 6.19: Darstellung der errechneten Temperaturen für Sensor FBG_05 der Zelle LFP_20Ah im Vergleich zu den gemessenen Temperaturen des Außensensors für die beiden Zyklen mit den erhöhten Entladeraten von 1 C und 2 C in a) und den Entladeraten von 3 C und 4 C in b).....	87
Abb. 6.20: Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen den errechneten Temperaturen von Sensor FBG_05 und den gemessenen Temperaturen des Außensensors der Zelle LFP_20Ah.	88
Abb. 8.1: Schematischer Aufbau des gesamten Messsystems.	92
Abb. 8.2: Verteilung der FBG-Sensoren über die Zellstapel.....	94
Abb. 9.1: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	114
Abb. 9.2: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für den Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CCCV). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	115
Abb. 9.3: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	116
Abb. 9.4: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah für den Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CCCV). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	117
Abb. 9.5: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	122
Abb. 9.6: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	123
Abb. 9.7: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	124
Abb. 9.8: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2	

für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....	125
Abb. 9.9: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	126
Abb. 9.10: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....	127
Abb. 9.11: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	128
Abb. 9.12: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....	129
Abb. 9.13: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	130
Abb. 9.14: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....	131
Abb. 9.15: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	132
Abb. 9.16: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....	133
Abb. 9.17: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	134
Abb. 9.18: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....	135
Abb. 9.19: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.	136

Abb. 9.20: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....137

Abb. 9.21: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_9Ah_9S für Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.138

Abb. 9.22: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_9Ah_9S für den Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....139

Abb. 9.23: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.144

Abb. 9.24: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....145

Abb. 9.25: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.146

Abb. 9.26: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....147

Abb. 9.27: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.148

Abb. 9.28: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....149

Abb. 9.29: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.150

Abb. 9.30: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....151

Abb. 9.31: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die

Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.	152
Abb. 9.32: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	153
Abb. 9.33: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.	154
Abb. 9.34: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	155
Abb. 9.35: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.	156
Abb. 9.36: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	157
Abb. 9.37: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.	158
Abb. 9.38: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	159
Abb. 9.39: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle NCM_18Ah für Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.	160
Abb. 9.40: Ergebnisse des Ratentests der Zelle NCM_18Ah für den Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	161
Abb. 9.41: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle LFP_20Ah für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.	166
Abb. 9.42: Ergebnisse des Ratentests der Zelle LFP_20Ah für den Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.	167

für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....179

Abb. 9.55: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle LFP_20Ah für Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.180

Abb. 9.56: Ergebnisse des Ratentests der Zelle LFP_20Ah für den Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....181

Abb. 9.57: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle LFP_20Ah für Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.182

Abb. 9.58: Ergebnisse des Ratentests der Zelle LFP_20Ah für den Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.....183

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Untersuchte großformatige Pouchzellen mit ihrer jeweiligen Positionierung der mit FBG-Sensoren ausgestatteten Glasfasern.....	21
Tabelle 8.1: Grundwellenlängen der Sensoren FBG_01 bis FBG_09 für alle verbauten Glasfasern in Zelle NCM_9Ah_9S, NCM_18Ah und LFP_20Ah, sowie die Abstände der Sensoren zum jeweils vorherigen Sensor.	91
Tabelle 8.2: Tabellarische Gegenüberstellung der Anzahl der verwendeten Elektrodenblätter, der Elektrolytmenge sowie die Anzahl der verbauten FBG-Sensoren für die vier gebauten großformatigen Pouchzellen. Außerdem der bei der Formation ausgeübten Druck auf die Zellen.	95
Tabelle 9.1: Steigungsparameter für den Lade- und Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 und FBG_02 der Zelle NCM_9Ah.....	113
Tabelle 9.2: Steigungsparameter für den Ladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_9Ah_9S.....	118
Tabelle 9.3: Steigungsparameter für den Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_9Ah_9S.	119
Tabelle 9.4: Steigungsparameter für den Ladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_18Ah.	140
Tabelle 9.5: Steigungsparameter für den Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_18Ah.	141
Tabelle 9.6: Steigungsparameter für den Ladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle LFP_20Ah.	162
Tabelle 9.7: Steigungsparameter für den Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle LFP_20Ah.....	163

Abkürzungen

BMS	-	Batterymanagementsystem
CC	-	Konstante Stromstärke (Constant current)
CCCV	-	Konstante Stromstärke konstante Spannung (Constant current constant voltage)
CV	-	Konstante Spannung (constant voltage)
DMC	-	Dimethylcarbonat
EC	-	Ethylencarbonat
EIS	-	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FBG	-	Faser Bragg Gitter (Fiber Bragg Grating)
HF	-	Fluorwasserstoff (Flusssäure)
LCO	-	Lithium Kobalt Oxid
LFP	-	Lithium Eisenphosphat
NCM	-	Nickel Kobalt Mangan
OCV	-	Leerlaufspannung (Open circuit voltage)
PC	-	Propylencarbonat
PET	-	Polyethylenterephthalat
SoC	-	Ladezustand (State of charge)
SoH	-	Gesundheitszustand (State of Health)
TR	-	Thermisches Durchgehen (Thermal Runaway)
U_{\min}	-	Mindestspannung (untere Grenze des Spannungsfensters)
U_{\max}	-	Maximalspannung (obere Grenze des Spannungsfensters)
U_N	-	Nennspannung (Mittelwertsspannung des Spannungsfensters)
VC	-	Vinylencarbonat

Literaturverzeichnis

- [1] S. Choi, G. Wang, *Advanced Materials Technologies* **2018**, 3 (9), 1700376.
- [2] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paolella, K. Zaghib, *Materials* **2020**, 13 (8), 1884.
- [3] G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 164 (1), A5019.
- [4] A. Ritchie, W. Howard, *Journal of Power Sources* **2006**, 162 (2), 809–812.
- [5] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Advanced Materials* **2018**, 30 (33), 1800561.
- [6] G. Zubi, R. S. Adhikari, N. E. Sánchez, W. Acuña-Bravo, *Journal of Energy Storage* **2020**, 32, 101985.
- [7] X. Wu, K. Song, X. Zhang, N. Hu, L. Li, W. Li, L. Zhang, H. Zhang, *Frontiers in Energy Research* **2019**, 7.
- [8] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, *Journal of Power Sources* **2016**, 306, 178–192.
- [9] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, B. Li, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, 59, 83–99.
- [10] W. Waag, C. Fleischer, D. U. Sauer, *Journal of Power Sources* **2014**, 258, 321–339.
- [11] A. Jinasena, L. Spitthoff, M. S. Wahl, J. J. Lamb, P. R. Shearing, A. H. Strømman, O. S. Burheim, *Front. Chem. Eng.* **2022**, 4, 804704.
- [12] D. Chen, Q. Zhao, Y. Zheng, Y. Xu, Y. Chen, J. Ni, Y. Zhao, *Sensors* **2023**, 23 (12), 5609.
- [13] M. S. Whittingham, *Science* **1976**, 192 (4244), 1126–1127.
- [14] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (5), 561–570.
- [15] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (6), 783–789.
- [16] R. Yazami, Ph. Touzain, *Journal of Power Sources* **1983**, 9 (3), 365–371.
- [17] A. Yoshino, *Angew Chem Int Ed* **2012**, 51 (24), 5798–5800.
- [18] Y. Huang, *Interdisciplinary Materials* **2022**, 1 (3), 323–329.
- [19] F. M. N. U. Khan, M. G. Rasul, A. S. M. Sayem, N. K. Mandal, *Journal of Energy Storage* **2023**, 71, 108033.
- [20] J. Duan, X. Tang, H. Dai, Y. Yang, W. Wu, X. Wei, Y. Huang, *Electrochem. Energ. Rev.* **2020**, 3 (1), 1–42.
- [21] X. Lai, Q. Chen, X. Tang, Y. Zhou, F. Gao, Y. Guo, R. Bhagat, Y. Zheng, *eTransportation* **2022**, 12, 100169.
- [22] Y.-L. Ding, Z. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, 2, 1–28.

- [23] C. Xu, Q. Dai, L. Gaines, M. Hu, A. Tukker, B. Steubing, *Commun Mater* **2020**, 1 (1), 1–10.
- [24] P. Sun, R. Bisschop, H. Niu, X. Huang, *Fire Technol* **2020**, 56 (4), 1361–1410.
- [25] Y. Qiu, F. Jiang, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2022**, 184, 122288.
- [26] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, Y. Cui, *Science Advances* **2018**, 4 (6), eaas9820.
- [27] S. Chen, Z. Gao, T. Sun, *Energy Science & Engineering* **2021**, 9 (9), 1647–1672.
- [28] D. Kong, H. Lv, P. Ping, G. Wang, *Journal of Energy Storage* **2023**, 64, 107073.
- [29] S. Mallick, D. Gayen, *Journal of Energy Storage* **2023**, 62, 106894.
- [30] H. Zhang, L. Wang, X. He, *Battery Energy* **2022**, 1 (1), 20210011.
- [31] X. Liu, D. Ren, H. Hsu, X. Feng, G.-L. Xu, M. Zhuang, H. Gao, L. Lu, X. Han, Z. Chu, J. Li, X. He, K. Amine, M. Ouyang, *Joule* **2018**, 2 (10), 2047–2064.
- [32] S. Yin, J. Liu, B. Cong, *Processes* **2023**, 11 (8), 2345.
- [33] R. Gordon, A. Smith, *Journal of Energy Storage* **2023**, 72, 108200.
- [34] W. Li, E. M. Erickson, A. Manthiram, *Nat Energy* **2020**, 5 (1), 26–34.
- [35] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* **2013**, 233, 121–130.
- [36] W. Liu, P. Oh, X. Liu, M.-J. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, J. Cho, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54 (15), 4440–4457.
- [37] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, K.-W. Nam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (24), 22594–22601.
- [38] M. Hadouchi, T. Koketsu, Z. Hu, J. Ma, *Battery Energy* **2022**, 1 (1), 20210010.
- [39] S. W. Oh, S.-T. Myung, S.-M. Oh, K. H. Oh, K. Amine, B. Scrosati, Y.-K. Sun, *Advanced Materials* **2010**, 22 (43), 4842–4845.
- [40] C. R. Sides, F. Croce, V. Y. Young, C. R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8 (9), A484.
- [41] A. Mauger, C. M. Julien, *Ionics* **2017**, 23 (8), 1933–1947.
- [42] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4271–4302.
- [43] A. Barai, W. D. Widanage, J. Marco, A. McGordon, P. Jennings, *Journal of Power Sources* **2015**, 295, 99–107.
- [44] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon, M. Gaberšček, *Nature Mater* **2010**, 9 (5), 448–453.
- [45] F. Baronti, N. Femia, R. Saletti, C. Visone, W. Zamboni, *IEEE Transactions on Magnetics* **2014**, 50 (11), 1–4.
- [46] V. J. Ovejas, A. Cuadras, *Sci Rep* **2019**, 9 (1), 14875.
- [47] V. J. Ovejas, A. Cuadras, *Journal of Power Sources* **2019**, 418, 176–185.
- [48] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132 (1), 5–12.
- [49] V. V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R. E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang, *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (11), 3720–3729.

- [50] L. Spitthoff, M. S. Wahl, J. J. Lamb, P. R. Shearing, P. J. S. Vie, O. S. Burheim, *Batteries* **2023**, *9* (5), 249.
- [51] S. Ma, M. Jiang, P. Tao, C. Song, J. Wu, J. Wang, T. Deng, W. Shang, *Progress in Natural Science: Materials International* **2018**, *28* (6), 653–666.
- [52] P. Trucano, R. Chen, *Nature* **1975**, *258* (5531), 136–137.
- [53] S. Schweißler, L. De Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, J. Janek, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (16), 8829–8835.
- [54] D. R. Sørensen, M. Heere, A. Smith, C. Schwab, F. Sigel, M. R. V. Jørgensen, V. Baran, A. Schökel, M. Knapp, H. Ehrenberg, A. Senyshyn, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (3), 030518.
- [55] X. Lu, M. Lagnoni, A. Bertei, S. Das, R. E. Owen, Q. Li, K. O'Regan, A. Wade, D. P. Finegan, E. Kendrick, M. Z. Bazant, D. J. L. Brett, P. R. Shearing, *Nat Commun* **2023**, *14* (1), 5127.
- [56] C.-H. Jung, H. Shim, D. Eum, S.-H. Hong, *J. Korean Ceram. Soc.* **2021**, *58* (1), 1–27.
- [57] L. de Biasi, A. O. Kondrakov, H. Geßwein, T. Brezesinski, P. Hartmann, J. Janek, *The journal of physical chemistry <Washington, DC> / C* **2017**, *121* (47), 26163.
- [58] K. Ishidzu, Y. Oka, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **2016**, 288.
- [59] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188.
- [60] L. Liu, X. Yan, Y. Wang, D. Zhang, F. Du, C. Wang, G. Chen, Y. Wei, *Ionics* **2014**, *20* (8), 1087–1093.
- [61] A. Mukhopadhyay, B. W. Sheldon, *Progress in Materials Science* **2014**, *63*, 58–116.
- [62] R. Srinivasan, B. G. Carkhuff, M. H. Butler, A. C. Baisden, *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (17), 6198–6204.
- [63] J. P. Schmidt, S. Arnold, A. Loges, D. Werner, T. Wetzel, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources* **2013**, *243*, 110–117.
- [64] Z. Wei, J. Zhao, H. He, G. Ding, H. Cui, L. Liu, *Journal of Power Sources* **2021**, *489*, 229462.
- [65] M. Parhizi, M. B. Ahmed, A. Jain, *Journal of Power Sources* **2017**, *370*, 27–35.
- [66] D. Anthony, D. Wong, D. Wetz, A. Jain, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2017**, *111*, 223–231.
- [67] Z. Li, J. Zhang, B. Wu, J. Huang, Z. Nie, Y. Sun, F. An, N. Wu, *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 536–553.
- [68] R. K. Kamat, G. M. Naik, *Sensor Review* **2002**, *22* (4), 334–340.
- [69] A. Feteira, *Journal of the American Ceramic Society* **2009**, *92* (5), 967–983.
- [70] J. Fleming, T. Amietszajew, J. Charmet, A. J. Roberts, D. Greenwood, R. Bhagat, *Journal of Energy Storage* **2019**, *22*, 36–43.

- [71] B. Li, M. H. Parekh, R. A. Adams, T. E. Adams, C. T. Love, V. G. Pol, V. Tomar, *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 13255.
- [72] M. H. Parekh, B. Li, M. Palanisamy, T. E. Adams, V. Tomar, V. G. Pol, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (8), 7997–8008.
- [73] Y.-J. Rao, *Meas. Sci. Technol.* **1997**, *8* (4), 355.
- [74] R. Wang, H. Zhang, Q. Liu, F. Liu, X. Han, X. Liu, K. Li, G. Xiao, J. Albert, X. Lu, T. Guo, *Nat Commun* **2022**, *13* (1), 547.
- [75] N. A. David, P. M. Wild, J. Hu, N. Djilali, *Journal of Power Sources* **2009**, *192* (2), 376–380.
- [76] A. Fortier, M. Tsao, N. Williard, Y. Xing, M. Pecht, *Energies* **2017**, *10* (7), 838.
- [77] J. Fleming, T. Amietszajew, E. McTurk, D. P. Towers, D. Greenwood, R. Bhagat, *HardwareX* **2018**, *3*, 100–109.
- [78] A. Raghavan, P. Kiesel, L. W. Sommer, J. Schwartz, A. Lochbaum, A. Hegyi, A. Schuh, K. Arakaki, B. Saha, A. Ganguli, K. H. Kim, C. Kim, H. J. Hah, S. Kim, G.-O. Hwang, G.-C. Chung, B. Choi, M. Alamgir, *Journal of Power Sources* **2017**, *341*, 466–473.
- [79] M. Nascimento, T. Paixão, M. Ferreira, J. Pinto, *Batteries* **2018**, *4* (4), 67.
- [80] J. Peng, S. Jia, H. Yu, X. Kang, S. Yang, S. Xu, *IEEE Sensors J.* **2021**, *21* (4), 4628–4634.
- [81] Y. Wang, C. Zhang, J. Hu, P. Zhang, L. Zhang, L. Lao, *Journal of Energy Storage* **2022**, *54*, 105286.
- [82] S. Buechele, A. Adamson, A. Eldesoky, T. Boetticher, L. Hartmann, T. Boulanger, S. Azam, M. B. Johnson, T. Taskovic, E. Logan, M. Metzger, *J. Electrochem. Soc.* **2023**, *170* (1), 010511.
- [83] C. Bae, A. Manandhar, P. Kiesel, A. Raghavan, *Energy Tech* **2016**, *4* (7), 851–855.
- [84] P. Nazari, R. Bäuerle, J. Zimmermann, C. Melzer, C. Schwab, A. Smith, W. Kowalsky, J. Aghassi-Hagmann, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, *Advanced Materials* **2023**, *35* (21), 2212189.
- [85] B. Strehle, T. Zünd, S. Siculo, A. Kiessling, V. Baran, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (2), 020554.
- [86] M. Peter Mercer, C. Peng, C. Soares, H. Ernst Hoster, D. Kramer, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (1), 492–504.
- [87] D. Witt, F. Röder, U. Krewer, *Batteries & Supercaps* **2022**, *5* (7), e202200067.
- [88] R. E. Williford, V. V. Viswanathan, J.-G. Zhang, *Journal of Power Sources* **2009**, *189* (1), 101–107.

9 Anhang

Tabelle 9.1: Steigungsparameter für den Lade- und Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 und FBG_02 der Zelle NCM_9Ah.

Laden			Entladen		
SoC-Bereich [%SoC]	m_{SoC} FBG_01 [nm/Ah]	m_{SoC} FBG_02 [nm/Ah]	SoC-Bereich [%SoC]	m_{SoC} FBG_01 [nm/Ah]	m_{SoC} FBG_02 [nm/Ah]
0-2,5	27,795	26,063	100-97,5	9,629	9,294
2,5-5	24,295	23,76	97,5-95	16,367	15,774
5-7,5	23,806	22,735	95-92,5	20,818	19,606
7,5-10	30,25	30,044	92,5-90	28,23	26,233
10-12,5	33,3	33,725	90-87,5	29,222	27,508
12,5-15	34,718	39,139	87,5-85	38,198	36,325
15-17,5	33,762	31,763	85-82,5	38,16	35,875
17,5-20	31,409	31,403	82,5-80	41,447	42,506
20-22,5	29,003	27,084	80-77,5	48,042	43,567
22,5-25	30,132	30,537	77,5-75	48,43	45,071
25-27,5	32,185	31,186	75-72,5	46,003	48,366
27,5-30	32,16	31,958	72,5-70	36,964	35,189
30-32,5	40,699	41,428	70-67,5	30,282	25,812
32,5-35	65,537	68,374	67,5-65	24,852	22,841
35-37,5	70,548	71,245	65-62,5	34,078	31,207
37,5-40	78,508	74,798	62,5-60	36,971	33,494
40-42,5	61,006	57,616	60-57,5	54,831	47,326
42,5-45	55,161	52,791	57,5-55	62,034	63,036
45-47,5	55,738	56,722	55-52,5	65,78	54,415
47,5-50	55,815	51,794	52,5-50	87,548	80,137
50-52,5	45,38	46,569	50-47,5	94,486	93,368
52,5-55	72,892	47,332	47,5-45	117,551	107,829
55-57,5	54,011	51,07	45-42,5	131,617	129,265
57,5-60	44,084	41,412	42,5-40	169,42	182,286
60-62,5	36,805	35,286	40-37,5	153,791	231,268
62,5-65	32,602	31,407	37,5-35	62,961	63,903
65-67,5	27,866	29,639	35-32,5	34,392	34,118
67,5-70	36,069	36,823	32,5-30	28,302	27,639
70-72,5	361,748	-1467,673	30-27,5	32,049	29,386
72,5-75	185,782	267,838	27,5-25	33,882	33,918
75-77,5	113,928	70,111	25-22,5	38,117	36,814
77,5-80	47,513	37,63	22,5-20	43,424	46,013
80-82,5	36,203	32,573	20-17,5	40,438	40,057
82,5-85	38,297	36,941	17,5-15	47,882	46,411
85-87,5	32,232	32,184	15-12,5	54,553	59,228
87,5-90	33,084	31,729	12,5-10	63,718	66,677
90-92,5	30,618	29,158	10-7,5	67,024	67,084
92,5-95	32,237	31,152	7,5-5	42,672	45,162
95-97,5	27,697	25,326	5-2,5	41,992	44,382
97,5-100	25,503	24,842	2,5-0	53,764	64,433

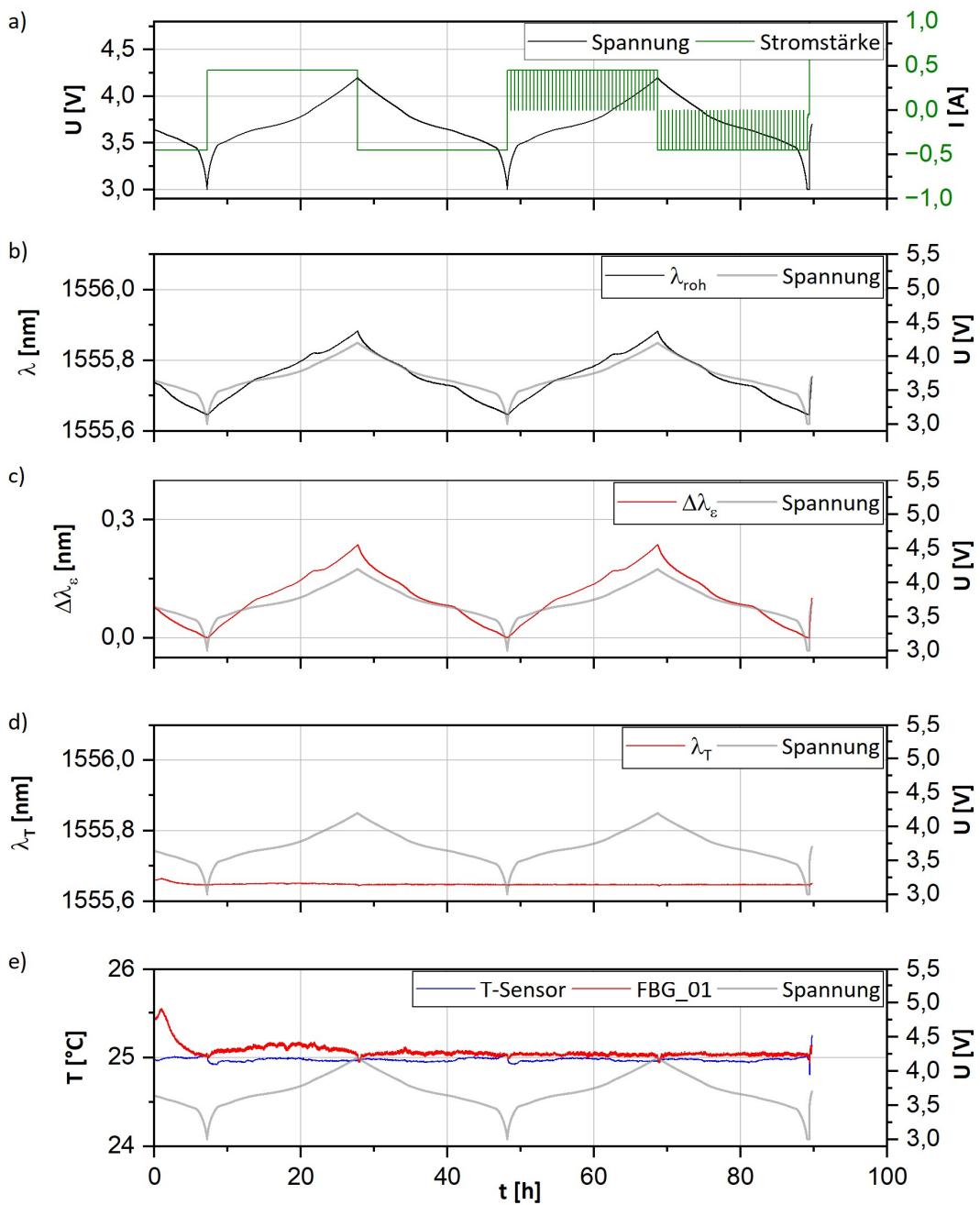


Abb. 9.1: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **NCM_9Ah** für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten $\lambda_{\text{röh}}$ b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

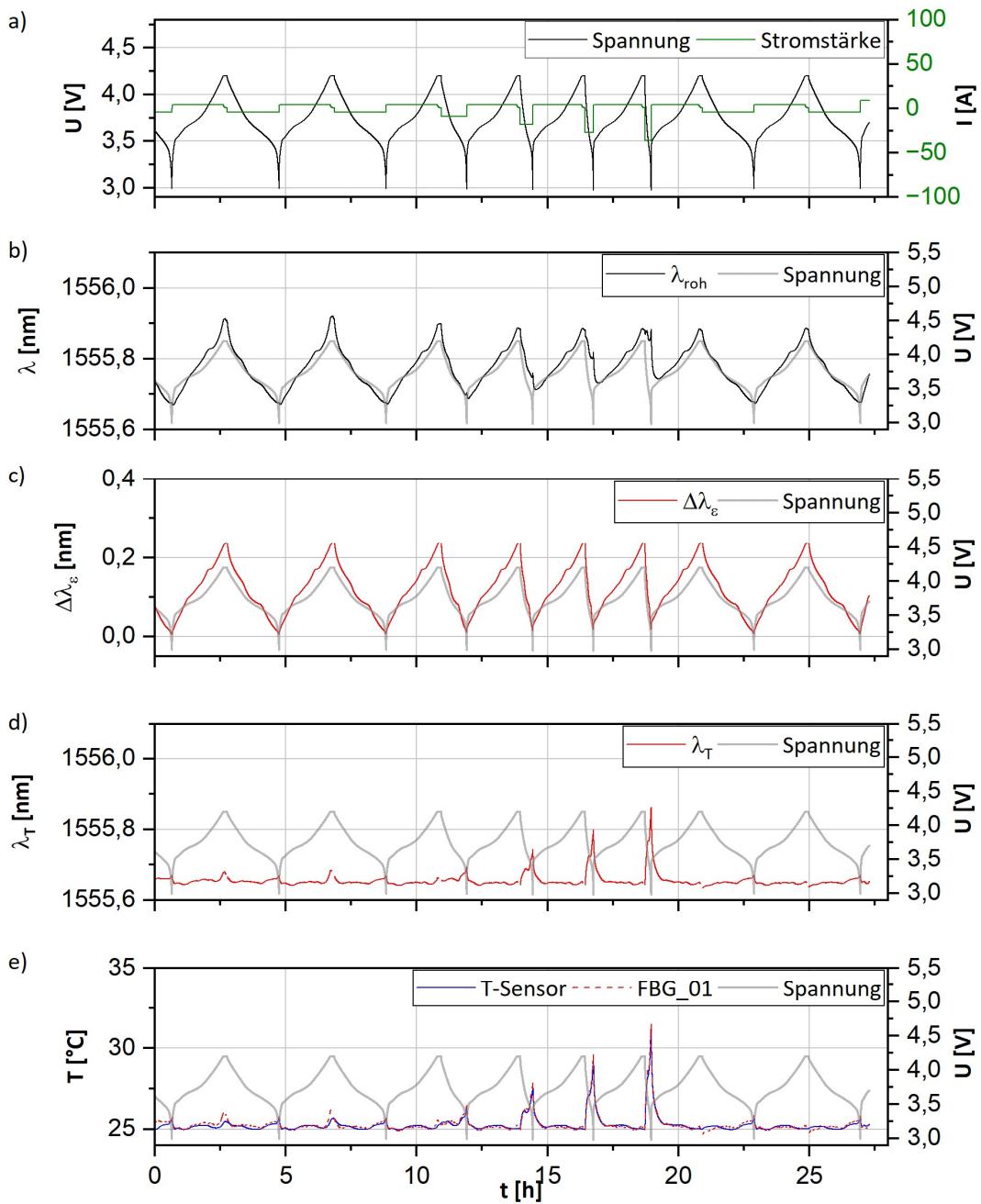


Abb. 9.2: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah** für den Sensor **FBG_01** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_01** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CCCV). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

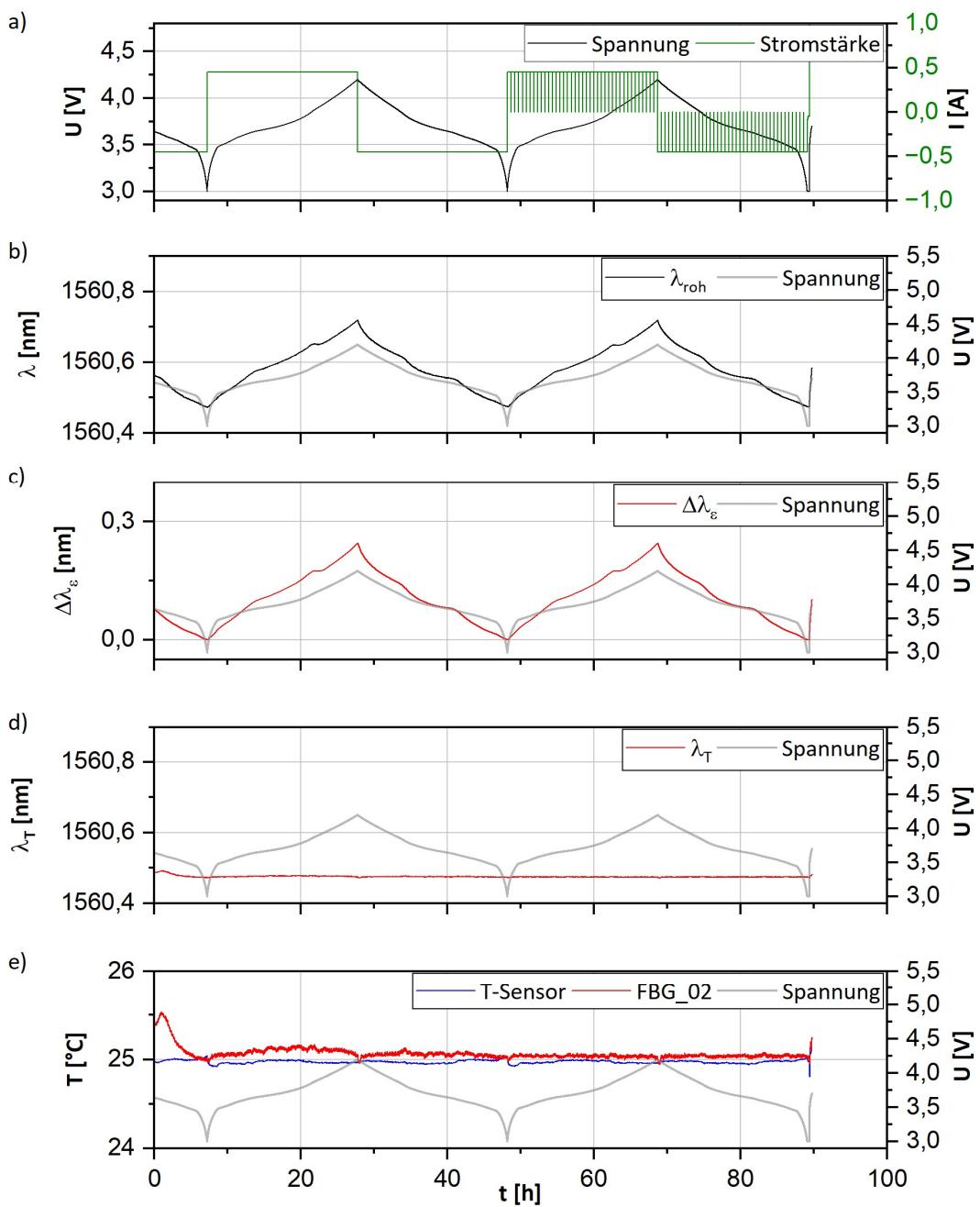


Abb. 9.3: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **NCM_9Ah** für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten $\lambda_{\text{röh}}$ b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

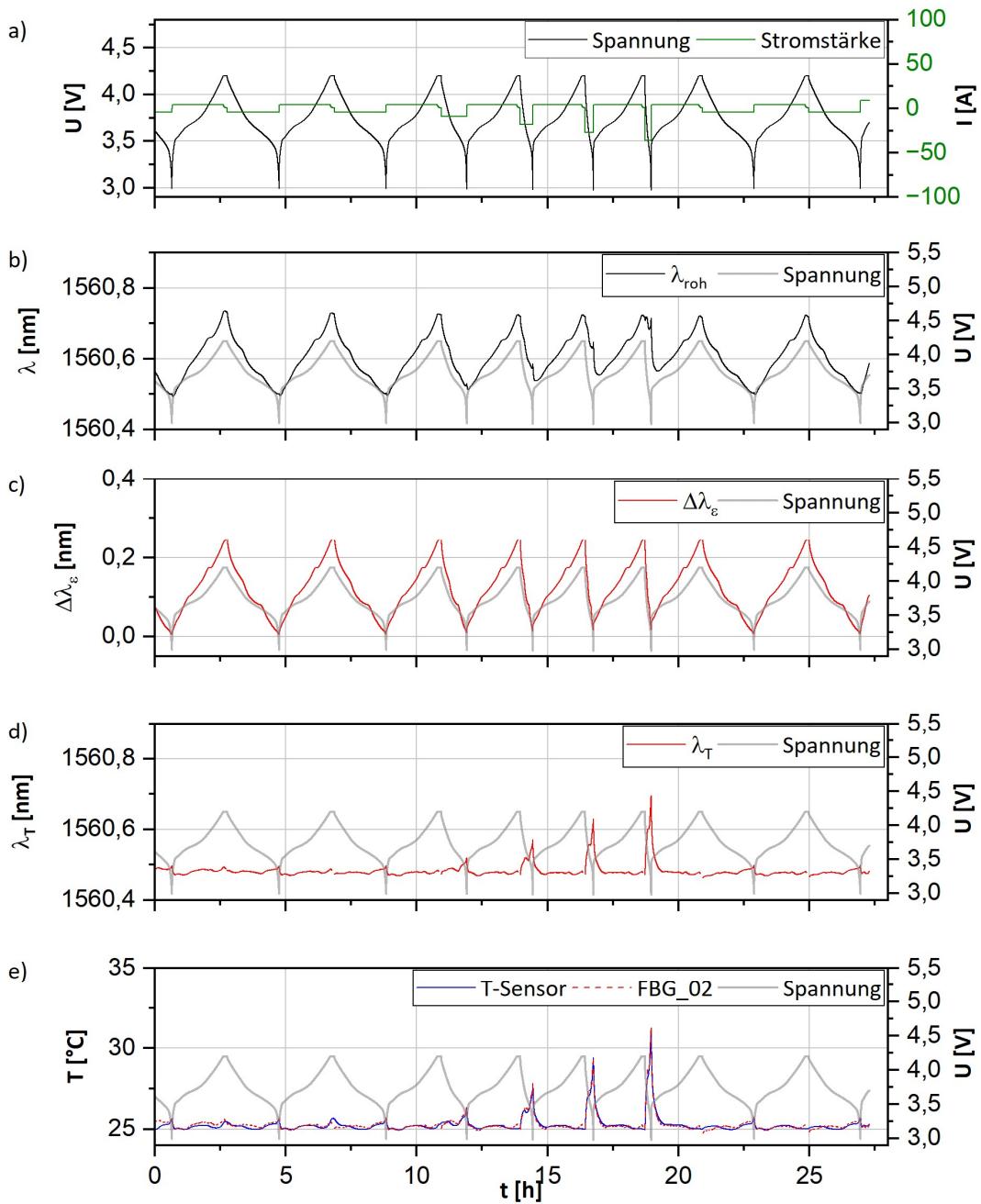


Abb. 9.4: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah** für den Sensor **FBG_02** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_01** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CCCV). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

Tabelle 9.2: Steigungsparameter für den Ladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_9Ah_9S.

Laden									
SoC Bereich	m _{SOC} FBG_01 [%SoC]	m _{SOC} FBG_02 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_03 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_04 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_05 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_06 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_07 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_08 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_09 [nm/Ah]
0-1	15,729	19,977	23,037	17,979	21,107	18,057	22,392	18,946	21,101
1-2	13,681	13,926	14,165	11,332	13,411	12,314	14,465	12,944	13,657
2-3	11,358	11,526	13,391	11,509	11,52	10,86	12,29	12,093	12,713
3-4	13,431	15,382	15,347	13,395	13,17	13,197	14,465	12,944	13,915
4-5	12,734	13,418	15,347	12,486	13,918	12,741	13,66	13,666	13,168
5-6	17,612	19,449	17,134	18,43	16,401	16,083	17,166	16,41	16,771
6-7	15,084	14,765	17,543	15,039	15,372	12,74	17,166	13,925	16,039
7-8	12,958	15,067	18,422	15,039	13,918	13,439	14,466	14,473	15,697
8-9	16,073	16,412	17,543	16,751	15,058	14,218	18,007	15,709	16,771
9-10	18,975	26,441	29,506	27,332	25,497	23,179	24,642	20,532	29,589
10-11	20,007	20,535	23,037	19,927	20,518	18,512	21,107	19,975	18,454
11-12	20,567	21,749	23,782	18,903	20,518	19,493	20,518	19,975	21,724
12-13	18,498	17,589	20,472	18,43	17,166	18,99	19,434	17,176	16,771
13-14	25,571	27,426	23,782	18,903	19,961	19,493	23,095	19,447	21,724
14-15	21,158	18,472	21,058	18,903	18,459	17,212	17,576	18,946	18,454
15-16	23,909	22,412	28,368	22,349	21,107	18,512	25,496	20,532	21,724
16-17	21,785	21,125	22,337	17,979	17,576	19,493	16,401	18,946	18,929
17-18	18,975	20,535	20,472	19,928	18,459	17,625	22,392	18,946	18,454
18-19	17,2	16,786	19,918	17,55	16,043	14,498	16,043	15,38	18,002
19-20	21,159	20,535	22,338	20,482	18,934	18,512	20,518	19,447	20,512
20-21	17,612	18,948	22,337	17,979	18,007	17,625	18,934	18,946	18,929
21-22	22,449	24,667	23,037	23,795	21,73	20,584	22,392	19,975	21,101
22-23	15,4	13,926	16,372	14,17	14,187	13,689	15,058	14,763	16,04
23-24	22,45	24,667	28,368	24,591	20,518	23,178	25,496	19,447	21,101
24-25	17,2	19,977	18,895	16,021	16,401	15,093	16,775	17,587	16,771
25-26	17,612	18,02	19,393	17,141	17,166	15,739	17,576	17,176	18,454
26-27	21,785	21,125	24,576	21,069	21,73	20,584	23,095	18,47	18,002
27-28	18,975	16,412	19,918	16,751	15,373	14,79	16,043	16,41	18,929
28-29	20,567	28,488	28,368	26,353	24,642	19,493	27,395	24,663	26,402
29-30	18,498	17,589	21,058	15,352	16,401	17,212	16,401	15,38	16,771
30-31	19,478	19,978	19,393	19,928	16,401	17,625	20,518	19,447	17,572
31-32	18,975	18,948	22,337	17,55	19,961	18,99	19,961	18,018	19,429
32-33	68,331	57,378	52,805	38,894	35,279	39,262	46,409	49,618	32,177
33-34	37,215	35,33	33,542	38,893	33,664	29,738	32,191	23,863	35,262
34-35	62,52	49,633	56,888	43,492	43,653	43,953	46,408	49,616	53,071
35-36	37,216	43,732	56,889	41,065	43,654	35,475	43,654	35,322	32,177
36-37	37,215	35,33	38,857	35,174	30,841	35,474	37,056	35,321	43,628
37-38	53,44	62,233	67,299	56,967	41,209	33,844	43,655	41,267	39,002
38-39	46,657	35,33	35,144	29,526	29,6	41,475	37,056	46,481	39,001
39-40	53,439	62,232	61,658	82,533	74,678	41,476	53,11	39,075	53,072
40-41	27,482	32,233	29,505	28,387	27,395	29,738	27,395	37,103	27,385
41-42	75,324	107,85	187,162	52,871	57,242	53,553	107,378	46,481	67,731
42-43	27,483	25,523	29,506	35,174	35,279	29,738	32,192	28,483	30,829
43-44	39,198	37,112	38,857	32,103	28,455	29,738	32,191	33,703	30,828
44-45	39,2	43,732	41,025	46,226	43,654	53,555	39,023	33,703	43,629
45-46	83,917	67,981	92,757	49,325	57,242	41,475	74,675	67,949	49,499
46-47	23,909	28,488	26,336	25,441	26,412	23,178	28,455	23,863	23,836
47-48	43,876	37,113	61,658	43,493	37,057	49,921	46,409	39,075	53,072
48-49	30,951	35,33	29,505	30,761	28,455	28,582	29,6	30,874	49,499
49-50	33,795	32,233	41,024	41,064	39,021	29,737	32,191	30,873	37,037
50-51	53,439	37,113	46,176	30,761	32,192	33,843	46,409	41,267	35,263
51-52	39,198	41,277	33,542	38,893	35,279	33,842	32,191	29,63	33,649
52-53	24,713	27,426	32,079	30,761	27,396	32,355	29,601	28,483	32,177
53-54	41,405	49,633	43,448	33,568	33,664	30,99	37,056	33,703	30,828
54-55	32,311	26,44	33,542	29,526	32,191	26,521	30,841	27,421	28,444
55-56	26,493	28,489	32,079	33,569	33,665	27,514	32,192	30,874	37,038
56-57	49,817	53,224	52,804	35,174	33,664	41,475	53,109	41,266	37,037

57-58	20,008	28,489	30,739	29,526	22,392	26,522	26,412	24,663	25,488
58-59	32,311	29,636	28,368	28,387	28,455	26,521	28,455	29,63	27,385
59-60	26,492	26,44	26,336	25,441	23,095	21,804	26,411	23,113	25,487
60-61	27,483	30,881	36,908	30,761	33,665	35,475	33,665	32,227	33,649
61-62	23,909	20,535	27,314	23,795	22,392	18,99	24,642	21,122	23,087
62-63	26,493	39,085	30,739	29,526	32,192	26,522	29,601	25,519	29,589
63-64	21,158	19,977	23,782	19,402	17,576	18,057	18,934	21,122	19,429
64-65	19,477	21,749	19,393	21,069	18,934	20,584	23,843	18,946	21,724
65-66	28,549	26,44	32,079	24,591	24,642	22,47	25,496	23,863	23,836
66-67	13,94	16,053	16,744	15,039	16,401	18,057	16,043	16,784	14,463
67-68	23,91	23,117	29,506	22,349	20,518	20,584	23,844	19,975	24,634
68-69	18,044	18,02	19,393	16,751	18,007	16,819	19,434	17,176	18,929
69-70	16,432	15,711	16,744	13,395	16,401	16,443	17,576	16,41	15,055
70-71	21,785	19,449	25,426	17,979	20,518	20,584	23,095	19,975	18,929
71-72	75,324	57,375	67,298	33,568	53,109	62,679	57,242	53,205	53,071
72-73	94,732	74,907	82,371	35,174	53,11	46,748	74,678	62,206	37,038
73-74	-40,34	-231,357	-52,281	-103,79	397,495	-172,504	-102,885	-89,985	-119,81
74-75	-89,328	-142,013	-60,943	-72,921	865,062	128,248	191,042	-4212,092	395,407
75-76	416,876	-231,284	187,176	-90,95	83,119	68,525	57,244	83,355	107,231
76-77	265,954	896,371	-239,62	384,545	258,049	109,202	258,049	260,324	-5272,527
77-78	26,493	53,226	32,079	43,493	27,396	32,355	30,842	32,227	30,829
78-79	57,622	67,981	106,141	92,961	83,113	62,679	67,793	62,203	125,518
79-80	33,795	43,731	41,024	41,064	37,056	32,353	43,653	49,616	53,071
80-81	21,785	32,234	33,542	41,065	25,497	29,738	30,842	30,874	29,589
81-82	20,567	26,44	26,336	21,069	26,412	21,804	26,412	23,113	26,402
82-83	24,713	28,489	32,079	27,332	26,412	27,514	30,842	30,874	32,177
83-84	23,909	30,88	30,738	26,353	23,095	27,513	27,395	27,421	28,444
84-85	26,492	25,523	27,314	30,761	27,395	23,178	29,6	22,409	28,444
85-86	18,498	19,978	26,336	22,349	19,434	21,177	21,73	19,975	20,512
86-87	28,549	35,33	33,542	27,332	24,642	27,513	30,841	27,421	28,444
87-88	18,975	21,125	23,037	21,69	18,934	20,024	19,961	20,533	23,088
88-89	27,482	29,636	35,144	28,386	30,841	26,521	33,664	28,482	28,444
89-90	21,785	23,116	26,336	23,795	22,392	23,178	23,843	21,122	23,836
90-91	18,498	22,412	22,338	21,69	18,459	19,493	20,518	21,122	20,512
91-92	18,044	18,472	23,782	18,903	19,961	17,212	20,518	16,052	18,002
92-93	22,45	25,523	24,577	23,05	23,095	23,933	23,095	21,747	22,385
93-94	20,007	22,412	23,037	21,069	19,961	20,023	21,73	21,122	23,087
94-95	18,044	18,948	23,782	21,069	19,961	18,057	20,518	17,587	19,429
95-96	21,785	23,117	28,368	22,349	22,392	21,177	22,392	19,447	23,836
96-97	17,612	21,125	20,472	17,979	15,701	17,212	18,934	17,587	18,454
97-98	15,729	16,054	19,393	16,751	15,372	15,093	17,576	15,38	16,771
98-99	22,45	26,44	30,738	25,441	21,73	22,47	23,843	25,518	23,836
99-100	15,4	15,382	16,372	16,021	14,187	13,689	15,701	13,417	14,184

Tabelle 9.3: Steigungsparameter für den Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_9Ah_9S.

SoC Bereich [%SoC]	Entladen								
	m _{SoC} FBG_01 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_02 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_03 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_04 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_05 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_06 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_07 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_08 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_09 [nm/Ah]
100-99	4,678	5,441	5,699	4,901	5,033	4,961	5,249	4,964	4,999
99-98	7,413	8,843	8,855	8,257	8,16	8,06	8,538	8,249	8,441
98-97	9,777	11,285	12,245	11,13	10,954	10,775	10,637	10,95	10,795
97-96	10,326	10,789	12,245	10,204	11,12	10,04	11,291	10,634	10,956
96-95	10,624	12,643	12,889	11,847	12,436	11,814	12,029	11,116	12,438
95-94	15,573	18,307	20,393	15,622	15,277	15,9	17,876	17,865	16,665
94-93	12,852	15,591	17,079	15,961	15,601	14,634	16,292	14,098	15,28
93-92	14,643	17,035	16,691	14,985	13,84	15,563	15,277	14,66	15,942
92-91	16,629	19,266	23,675	19,834	23,614	17,826	21,54	15,93	18,794
91-90	22,133	28,098	27,173	20,383	19,801	25,136	27,094	26,108	22,197

90-89	19,238	20,331	22,937	25,289	23,614	19,739	20,927	22,173	24,405
89-88	15,91	19,785	19,322	15,961	17,452	17,826	18,321	16,652	18,326
88-87	23,55	29,213	29,341	27,156	31,774	25,135	28,129	25,213	29,259
87-86	18,748	21,521	24,462	18,349	18,321	19,74	22,19	20,334	20,354
86-85	25,161	30,421	43,092	28,197	26,131	28,006	29,248	33,171	29,259
85-84	24,33	25,209	25,304	27,156	25,235	22,799	22,88	22,173	22,197
84-83	19,755	22,859	23,675	22,231	29,248	20,284	22,19	20,912	23,622
83-82	30,352	29,213	48,811	33,303	24,397	31,617	33,209	33,171	30,471
82-81	26,053	48,46	34,912	31,861	31,775	31,619	36,506	33,173	40,551
81-80	24,329	27,063	30,56	24,448	26,131	25,135	28,129	26,107	28,14
80-79	27,01	30,422	28,216	28,197	26,131	28,007	24,398	21,524	25,243
79-78	25,162	29,214	29,341	26,189	30,459	26,025	26,131	29,219	24,406
78-77	26,052	27,063	36,651	24,448	30,459	23,527	27,093	27,068	31,788
77-76	42,682	72,263	56,281	56,206	40,529	38,184	45,548	42,83	40,551
76-75	20,876	22,169	23,675	20,383	17,451	19,739	22,88	19,269	21,546
75-74	33,083	34,731	45,774	36,619	29,248	26,025	28,13	33,173	26,14
74-73	27,01	25,209	26,205	20,383	23,614	24,305	23,614	22,173	22,196
73-72	29,149	36,451	60,943	43,048	36,505	28,006	34,779	28,102	31,788
72-71	20,301	15,591	17,079	14,398	14,668	15,241	16,661	14,374	14,384
71-70	18,748	17,439	18,827	14,985	14,105	16,618	17,876	18,309	15,604
70-69	13,081	13,832	14,691	13,353	14,381	14,074	14,966	13,332	13,34
69-68	14,94	17,439	16,691	14,686	17,047	15,563	17,876	16,652	17,456
68-67	13,08	12,643	15,627	14,985	13,338	13,555	14,966	13,833	14,108
67-66	15,573	18,775	17,485	15,961	15,939	17,826	16,661	15,93	25,243
66-65	16,261	16,281	19,843	17,903	19,281	15,563	19,281	15,93	17,88
65-64	24,329	22,859	24,462	25,289	20,348	22,113	22,19	22,173	22,196
64-63	17,839	20,331	20,393	19,313	19,281	18,269	20,927	20,334	20,933
63-62	28,038	26,103	30,56	23,661	24,397	26,979	28,129	24,377	28,14
62-61	22,82	29,214	26,205	30,538	22,88	23,528	26,131	24,378	26,14
61-60	24,329	27,063	30,56	26,189	27,093	24,305	29,248	25,213	24,405
60-59	30,353	29,214	34,912	30,538	34,78	29,116	30,459	29,219	33,225
59-58	40,341	33,165	34,912	36,619	27,094	29,116	36,506	38,363	34,796
58-57	29,149	28,097	27,173	30,538	30,459	28,006	26,131	24,377	27,103
57-56	25,162	31,734	40,708	33,303	31,775	34,593	33,21	31,741	38,433
56-55	48,283	51,875	38,573	40,668	38,412	30,315	55,939	36,46	31,788
55-54	71,876	60,396	145,093	66,345	90,263	71,667	80,397	102,531	90,373
54-53	45,311	42,818	43,092	38,538	33,21	36,3	36,506	31,741	45,577
53-52	34,641	40,462	40,707	52,216	40,529	38,184	42,892	40,473	36,524
52-51	51,678	60,396	48,812	48,755	48,555	48,191	60,545	51,895	80,485
51-50	65,472	72,258	81,1	72,92	60,542	59,974	55,938	89,98	48,585
50-49	33,083	40,463	60,944	36,619	40,529	42,608	48,555	36,461	66,034
49-48	596,146	337,553	104,047	103,791	119,62	101,267	142,85	102,531	90,373
48-47	60,123	51,875	66,448	80,945	60,543	55,454	65,973	72,295	66,032
47-46	48,285	80,135	81,103	56,206	51,987	45,228	55,94	65,828	66,034
46-45	140,523	60,394	73,047	72,921	72,473	71,662	102,882	51,894	119,806
45-44	55,583	142,026	81,103	66,345	55,94	59,98	55,94	80,179	52,023
44-43	101,685	65,799	91,153	90,957	142,85	55,458	102,888	55,835	55,983
43-42	71,872	55,811	48,811	48,755	42,891	42,606	45,547	51,894	55,981
42-41	79,66	48,46	81,103	90,957	55,94	55,458	55,94	51,895	55,983
41-40	117,978	231,321	687,486	90,953	102,879	101,251	90,256	142,143	103,023
40-39	60,126	60,396	73,049	56,206	60,545	51,57	90,263	55,835	66,034
39-38	71,876	51,877	38,573	38,538	31,775	40,275	36,506	31,741	33,225
38-37	71,869	55,81	81,1	38,537	60,542	38,182	51,984	48,473	45,575
37-36	42,682	40,463	45,774	43,049	34,78	36,3	34,78	31,741	33,225
36-35	34,64	26,103	25,304	21,579	22,189	22,798	26,131	23,595	20,933
35-34	27,01	28,098	38,573	30,538	27,094	29,116	30,459	27,069	30,472
34-33	23,551	20,331	23,675	18,349	17,047	18,269	20,927	20,912	18,326
33-32	15,573	14,957	15,627	14,686	13,584	12,845	13,84	13,094	13,34
32-31	19,755	17,439	22,243	19,313	18,789	16,618	18,321	16,652	17,88
31-30	19,755	18,774	22,937	18,349	17,876	17,404	20,348	19,269	17,88
30-29	17,417	16,281	17,485	17,072	14,381	14,931	15,601	14,098	15,942
29-28	26,053	20,909	23,675	20,383	18,789	19,224	22,19	19,269	21,546
28-27	17,013	19,266	22,243	19,834	18,789	17,002	19,8	17,037	19,805
27-26	21,487	20,331	24,462	21,579	19,281	17,826	17,452	17,865	20,354
26-25	21,486	19,266	21,59	22,231	20,927	20,283	22,88	20,912	21,546

25-24	22,82	29,214	38,573	25,289	22,88	21,468	30,459	23,596	29,26
24-23	23,551	23,592	24,462	24,448	20,927	20,859	19,8	22,173	20,933
23-22	21,486	19,784	23,675	23,662	19,8	18,269	21,54	19,787	22,196
22-21	27,01	26,103	29,341	22,924	20,927	20,859	30,459	22,862	22,887
21-20	34,64	30,421	31,885	34,882	28,129	26,024	31,774	25,213	27,103
20-19	23,551	24,374	27,173	22,231	20,927	22,113	20,927	23,596	24,406
19-18	38,244	31,734	31,885	34,883	24,398	26,025	40,529	30,428	40,551
18-17	23,55	22,169	29,341	24,448	24,397	21,467	24,397	22,862	22,887
17-16	33,083	31,734	33,33	28,197	25,235	26,98	31,775	25,213	27,104
16-15	33,083	38,352	38,573	29,321	25,235	26,98	33,21	29,219	34,796
15-14	36,354	26,103	43,092	36,619	28,13	25,136	38,413	31,741	33,225
14-13	38,244	45,464	34,912	28,197	29,248	29,116	29,248	27,069	30,472
13-12	38,242	33,164	33,329	36,619	29,248	26,979	34,779	29,219	31,788
12-11	71,876	48,46	81,103	40,669	36,506	48,191	45,548	55,835	55,983
11-10	51,675	65,796	73,047	60,855	45,547	55,454	80,393	45,477	48,586
10-9	24,33	25,209	28,216	25,289	27,094	23,528	24,398	25,213	24,406
9-8	36,354	55,814	60,944	45,725	48,555	40,275	60,545	55,835	55,983
8-7	17,839	22,858	22,937	18,349	18,321	18,269	19,8	19,787	22,887
7-6	30,353	28,098	38,573	31,861	25,235	19,224	25,235	23,596	27,104
6-5	30,352	30,421	36,651	27,156	23,614	26,025	36,505	27,068	27,103
5-4	20,877	20,909	22,243	15,622	20,348	17,002	20,348	19,787	20,933
4-3	31,66	30,422	48,812	30,538	29,249	26,026	29,249	29,22	34,797
3-2	48,283	48,458	38,573	40,668	30,459	29,115	31,775	34,738	29,259
2-1	31,66	31,734	36,651	28,197	27,094	23,528	40,529	21,524	34,796
1-0	-276,551	-423,18	349,697	-137,121	174,296	-1198,823	174,264	-268,172	333,422

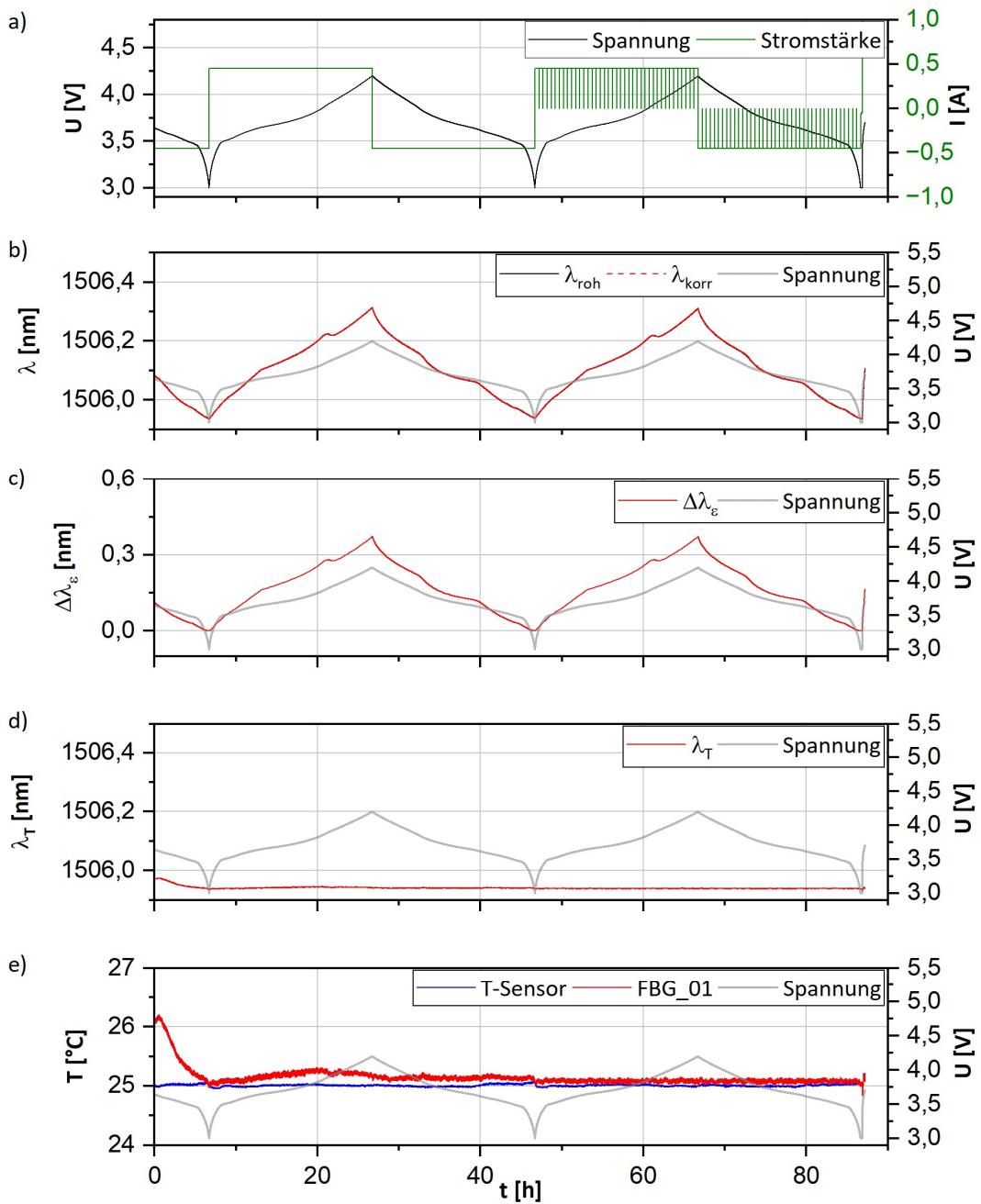


Abb. 9.5: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

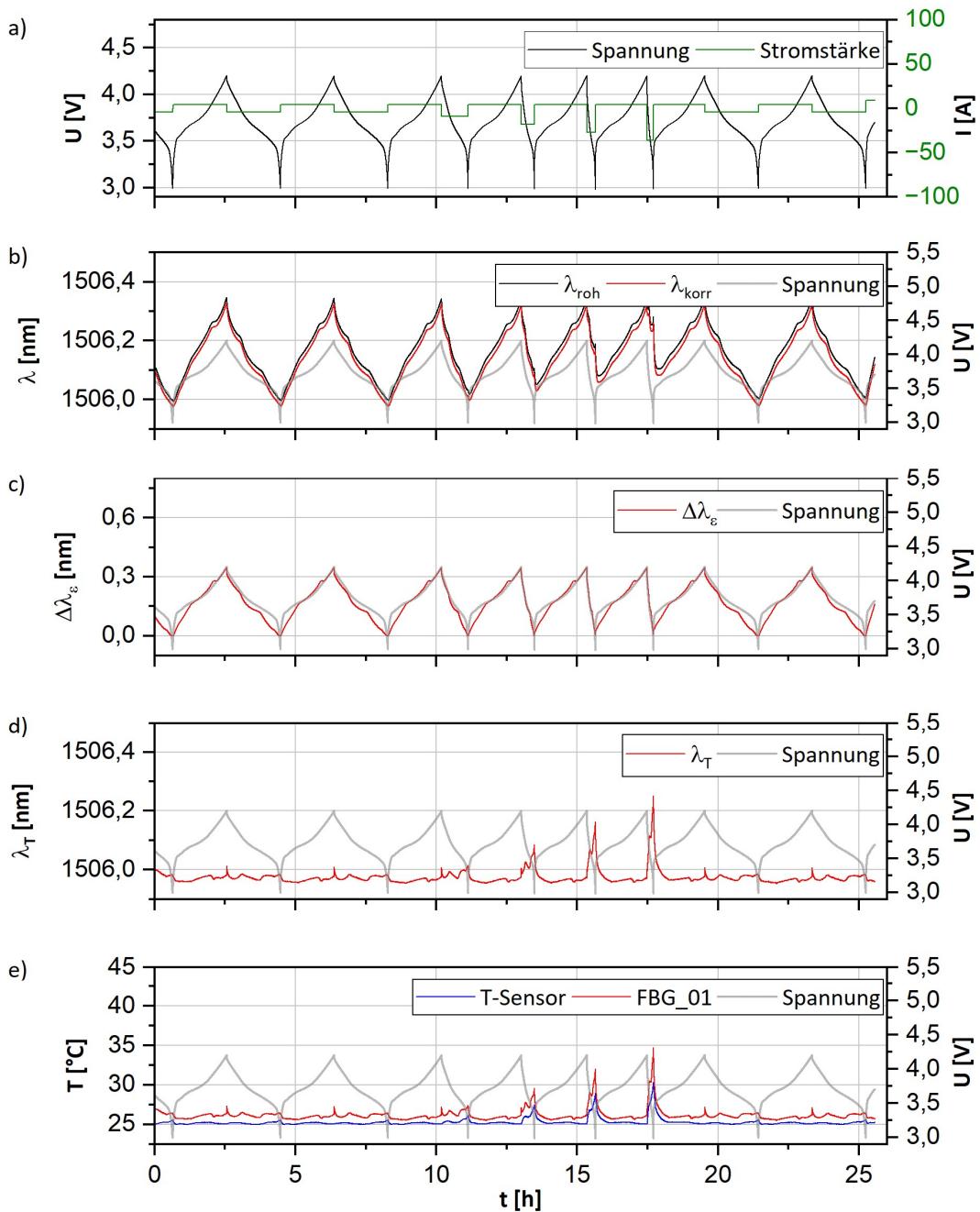


Abb. 9.6: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor **FBG_01** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_01** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

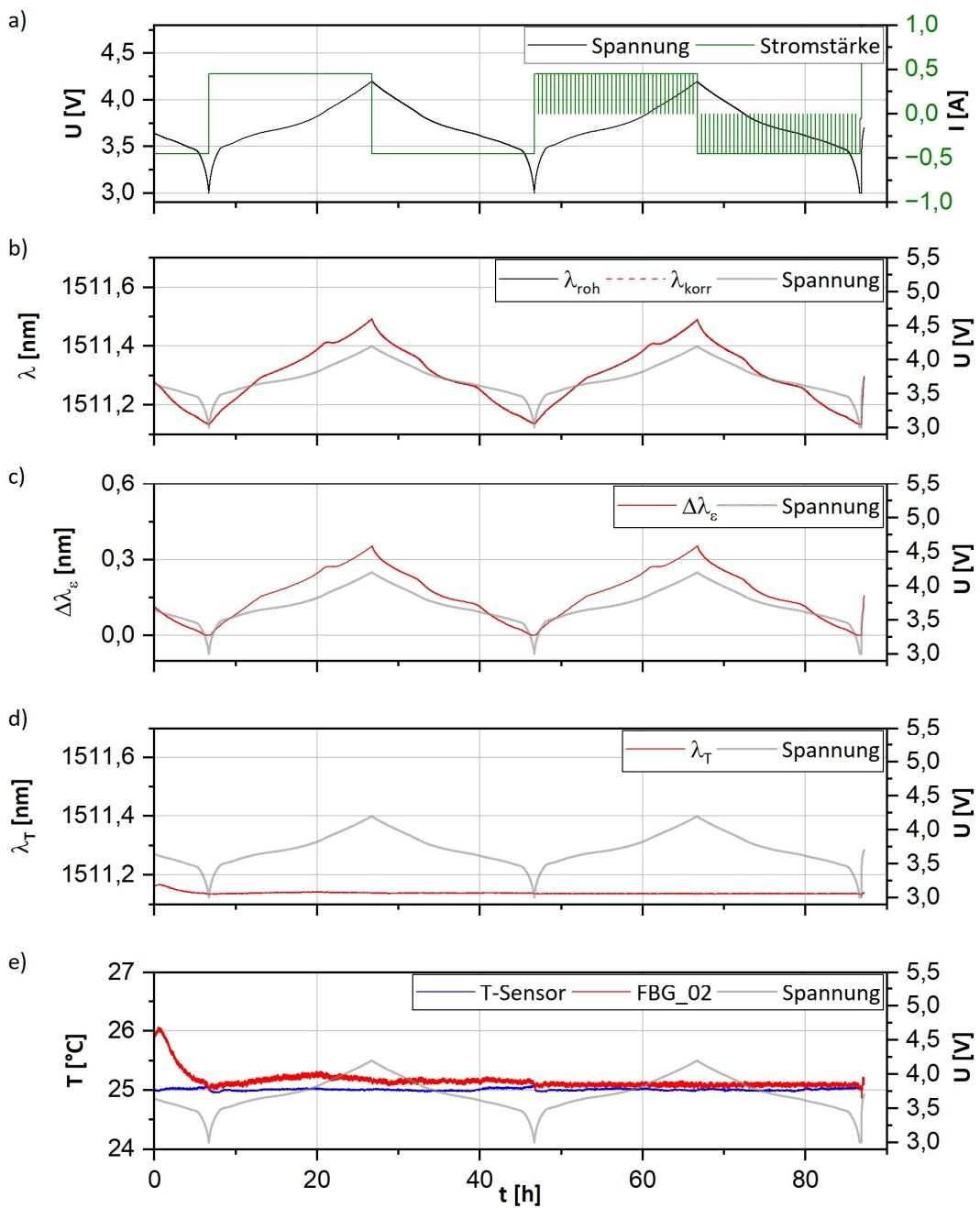


Abb. 9.7: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\varepsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ε} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

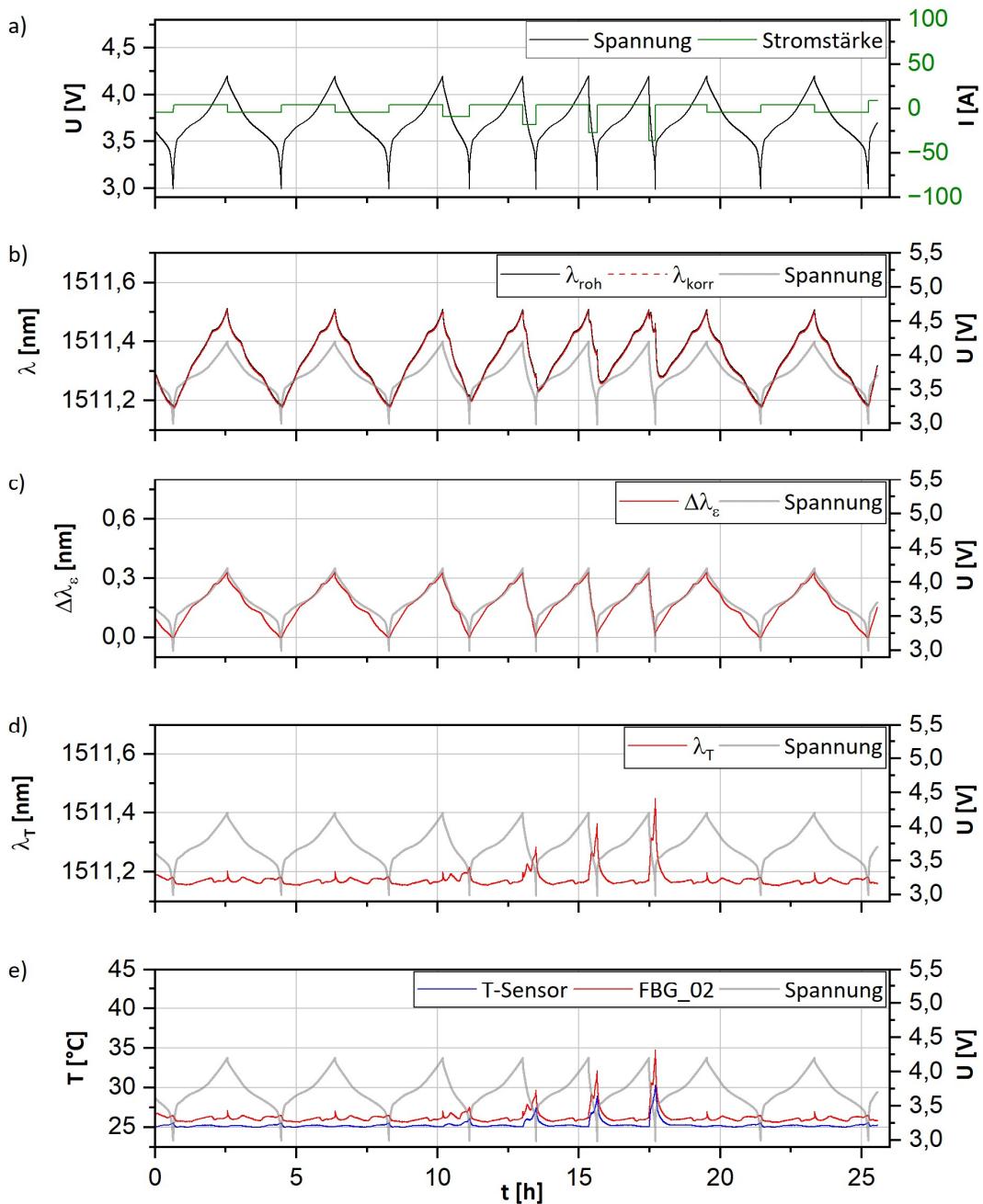


Abb. 9.8: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

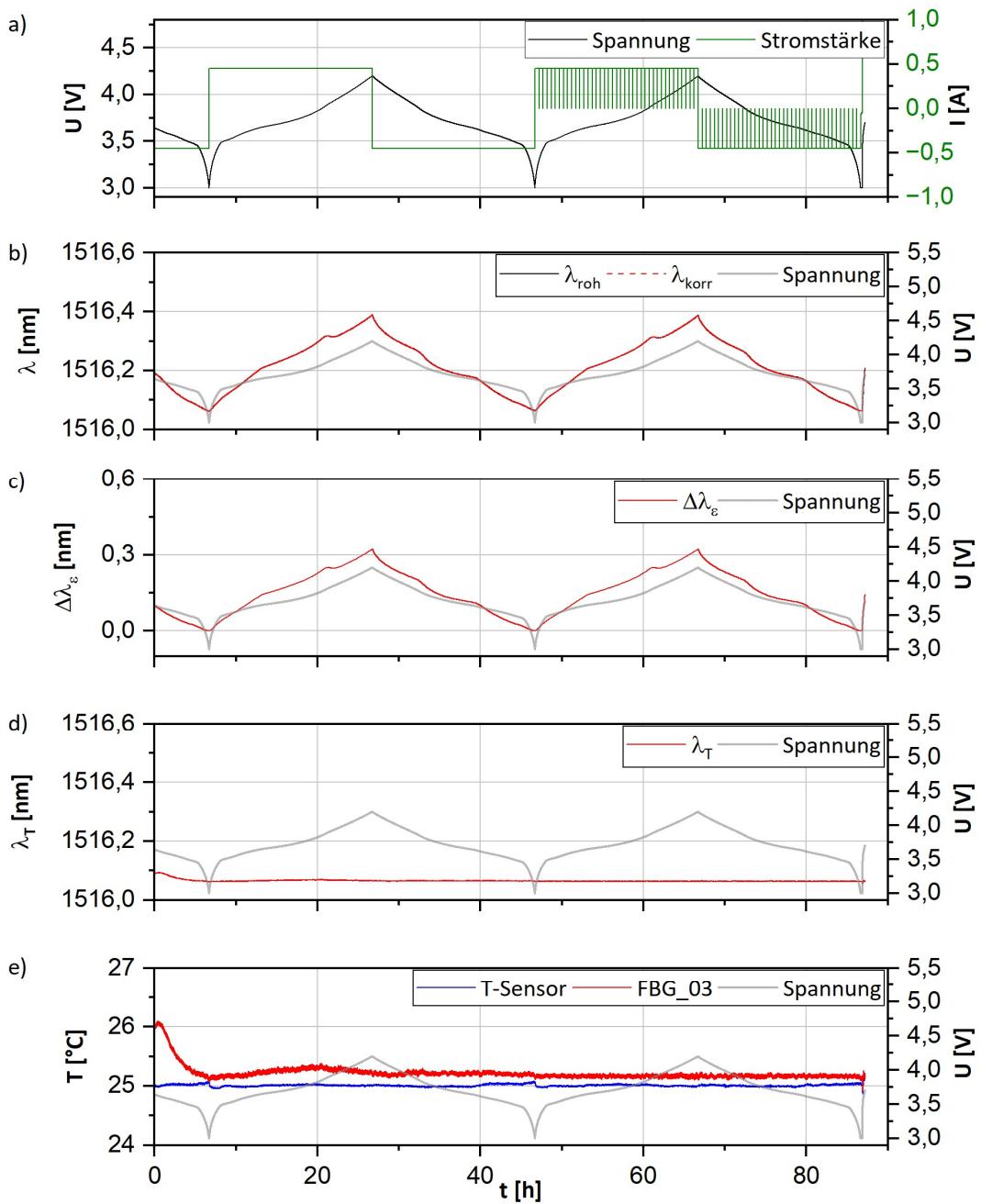


Abb. 9.9: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

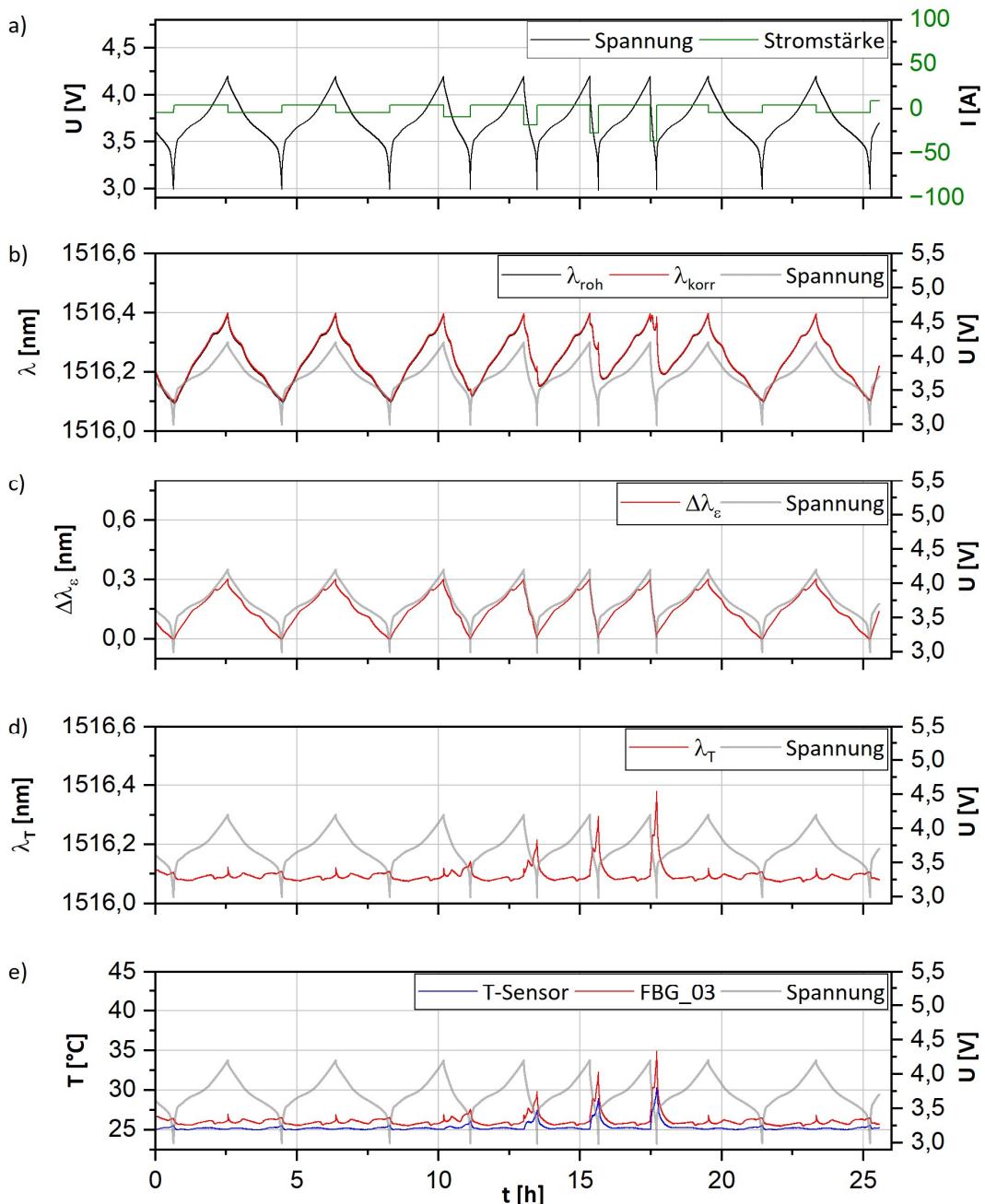


Abb. 9.10: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

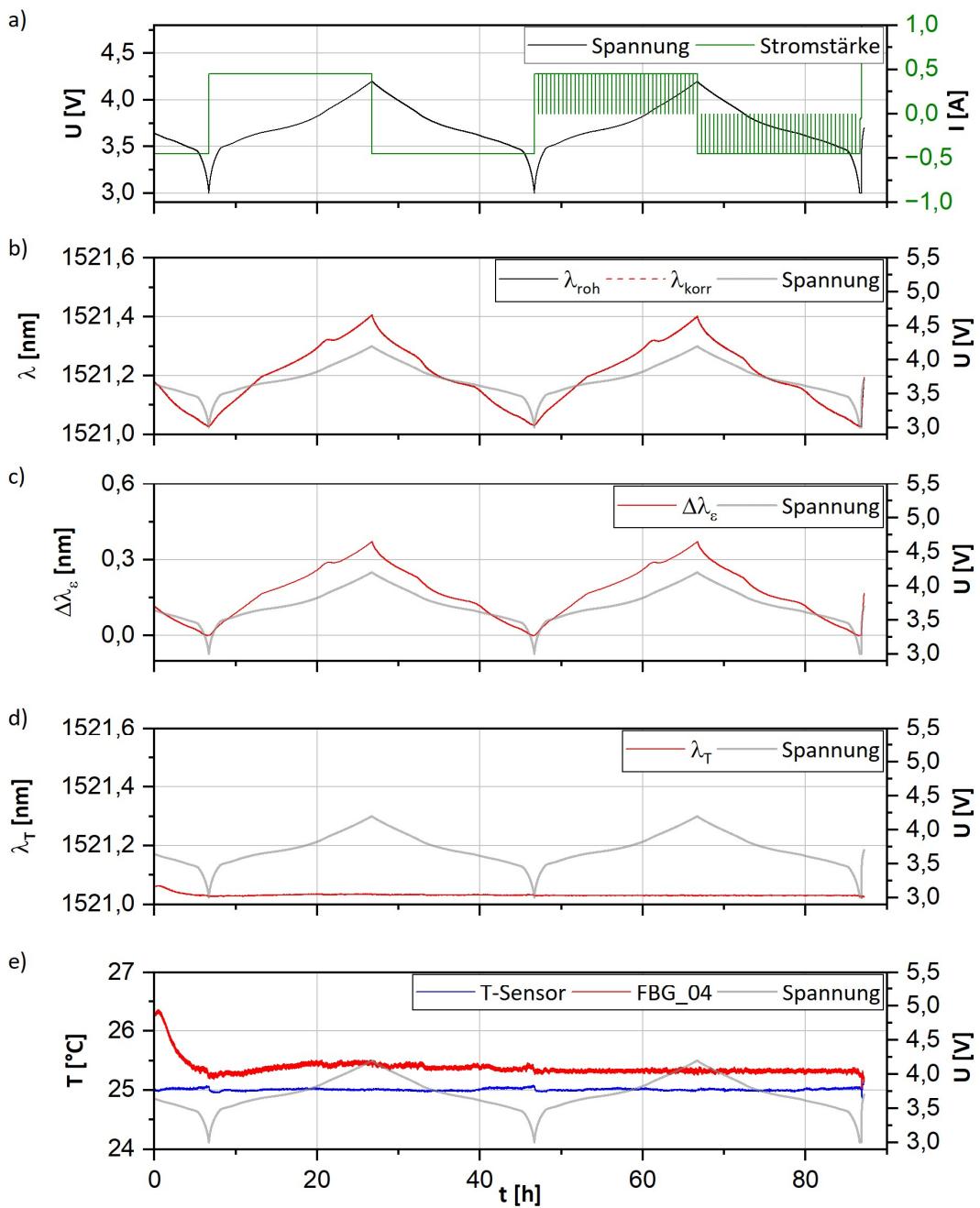


Abb. 9.11: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta \lambda_e$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

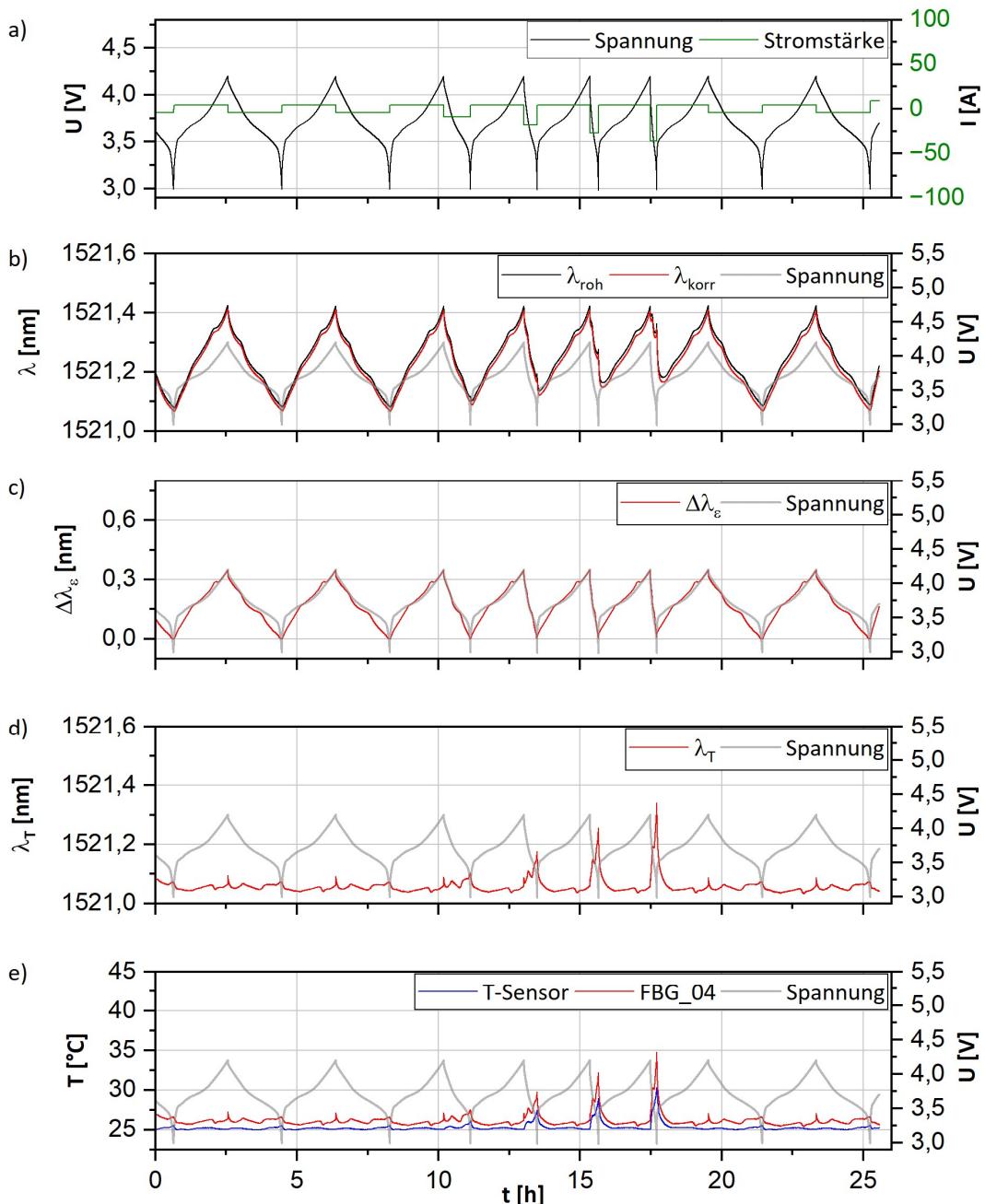


Abb. 9.12: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

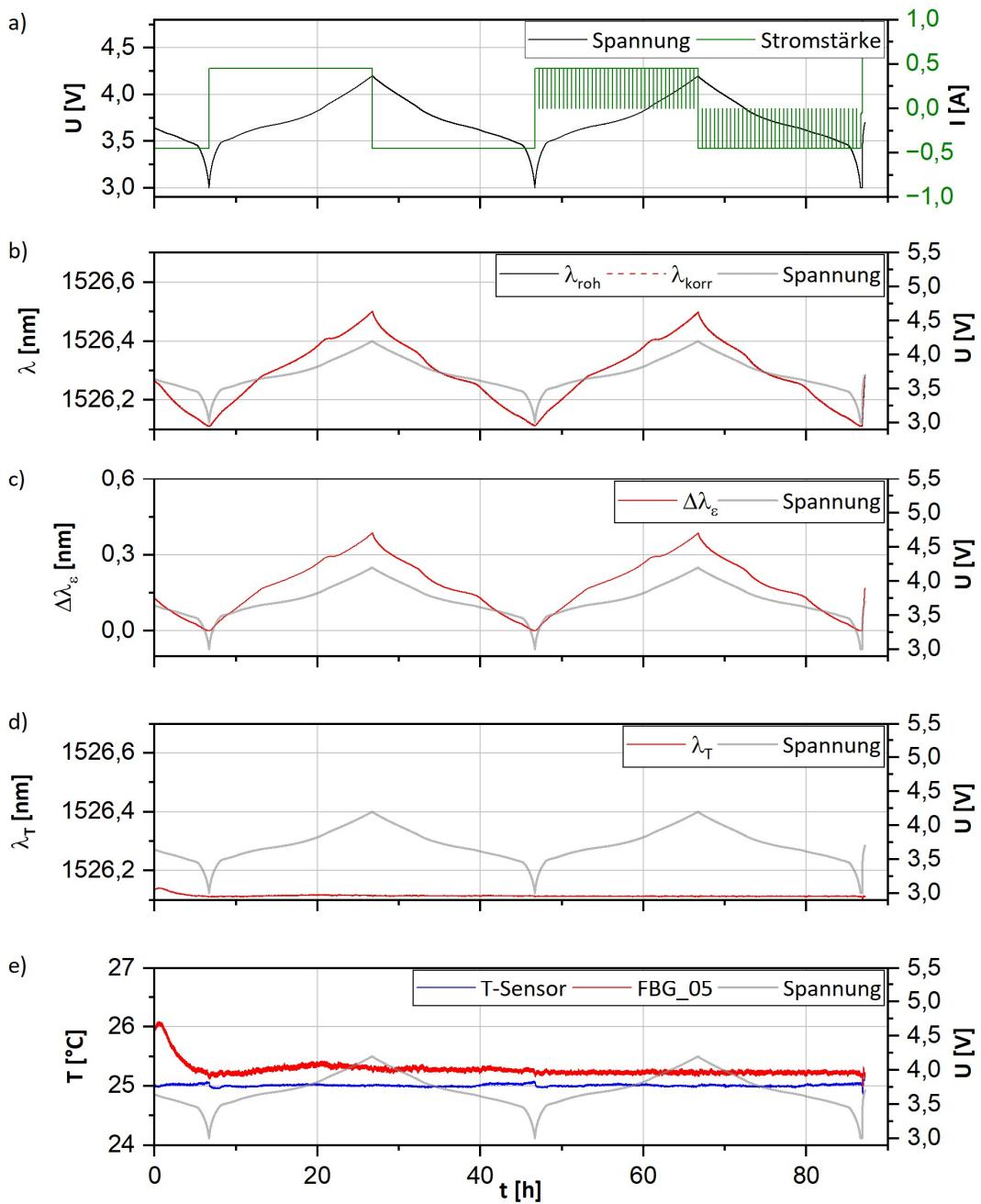


Abb. 9.13: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

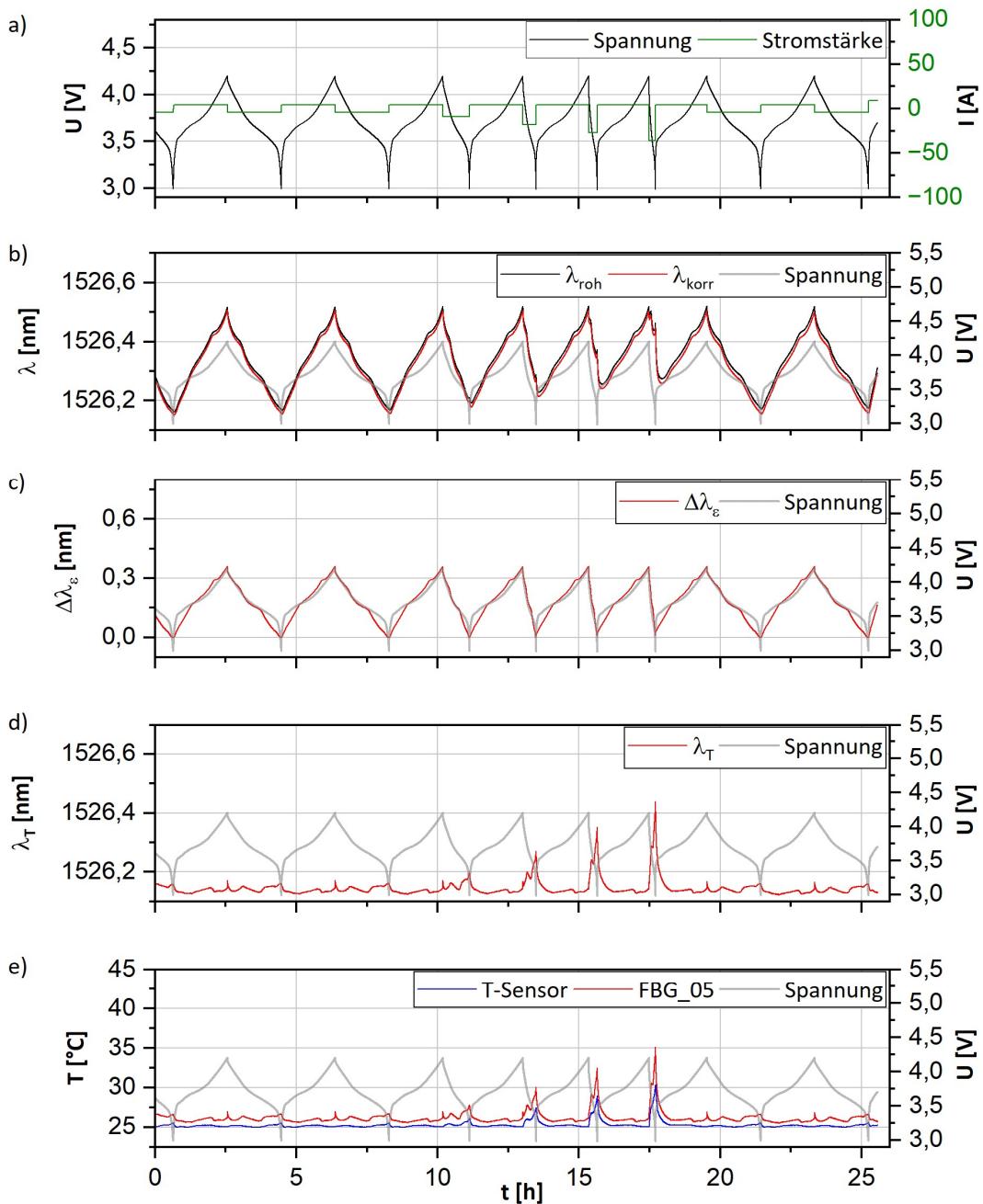


Abb. 9.14: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

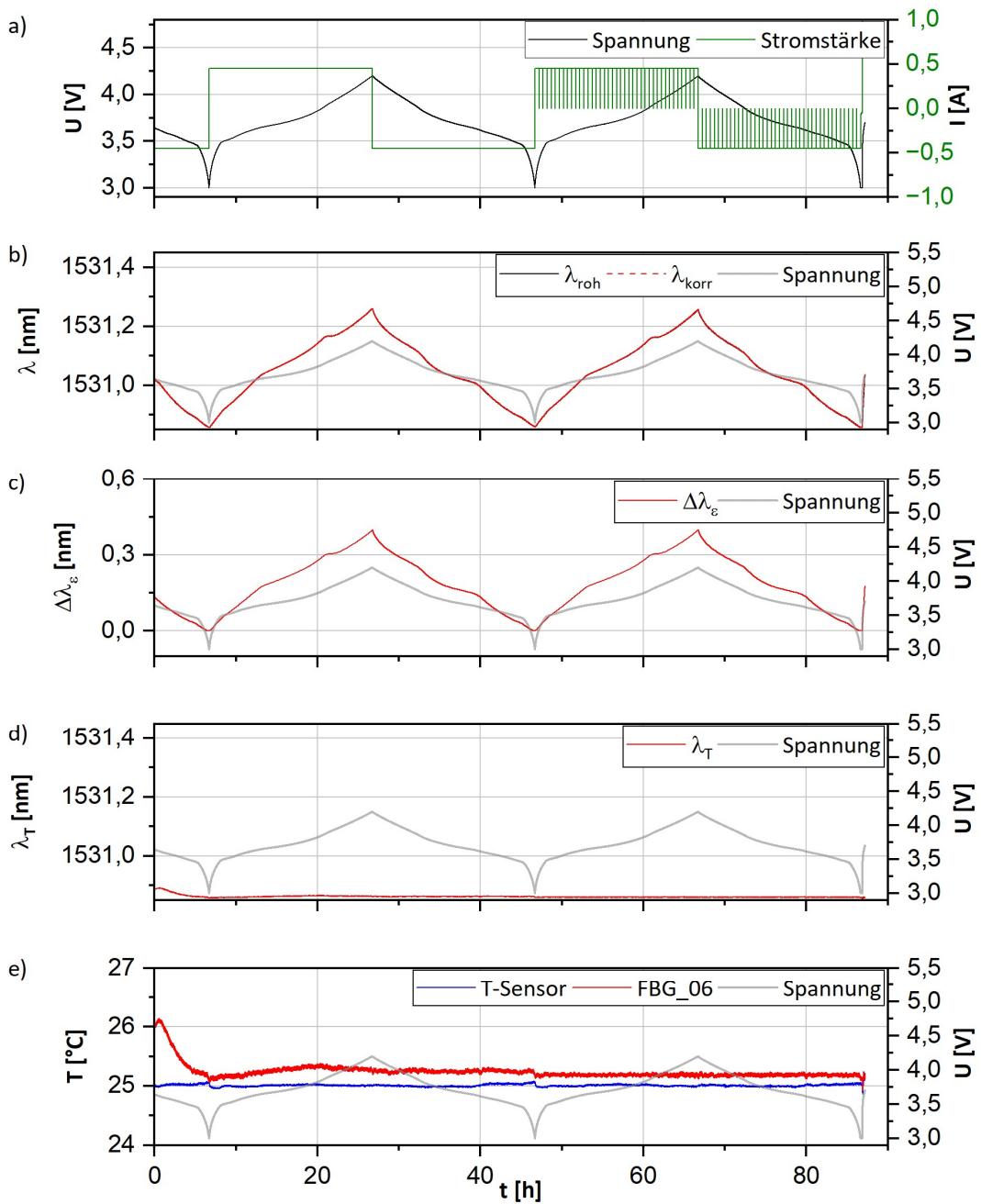


Abb. 9.15: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta \lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

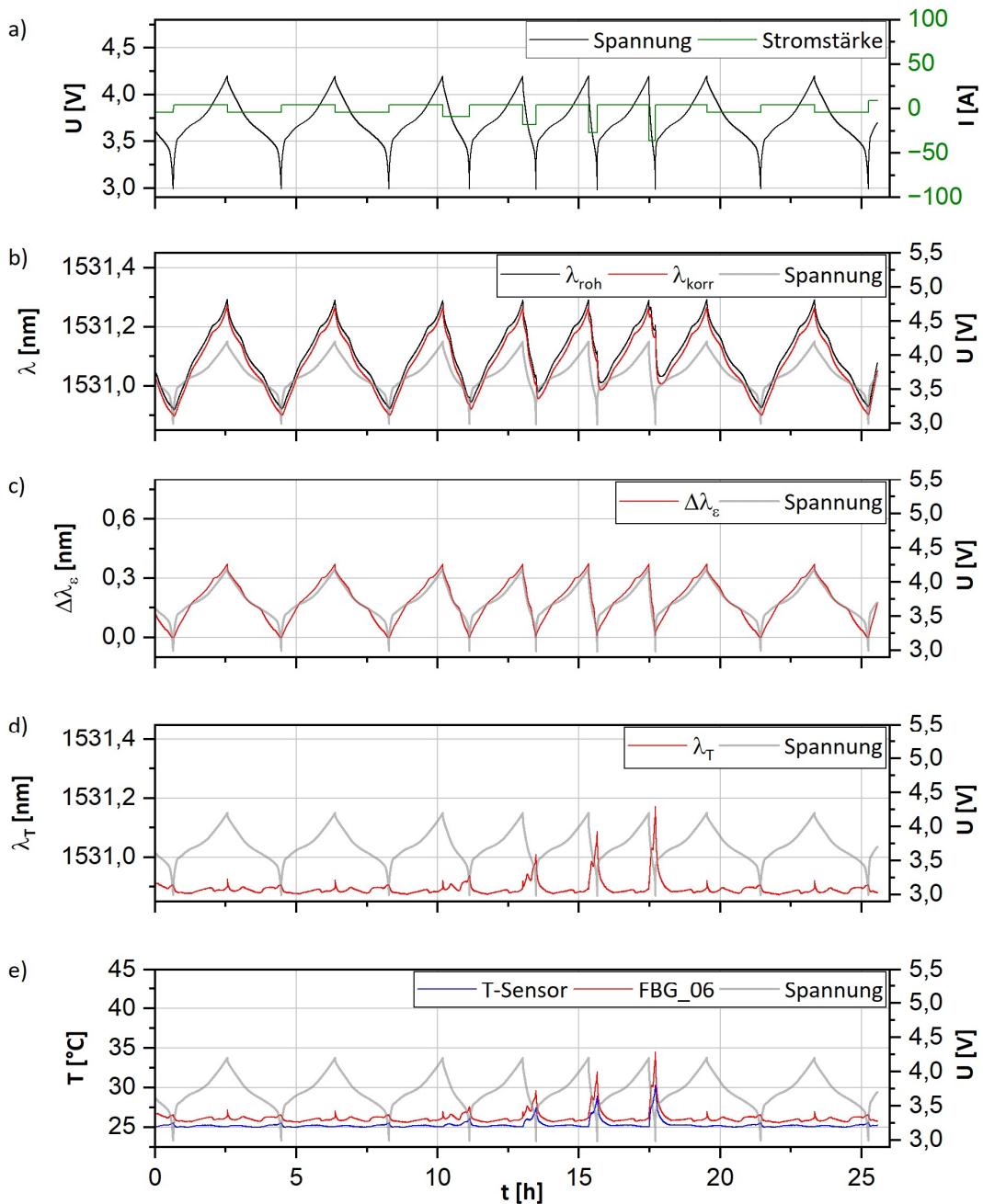


Abb. 9.16: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

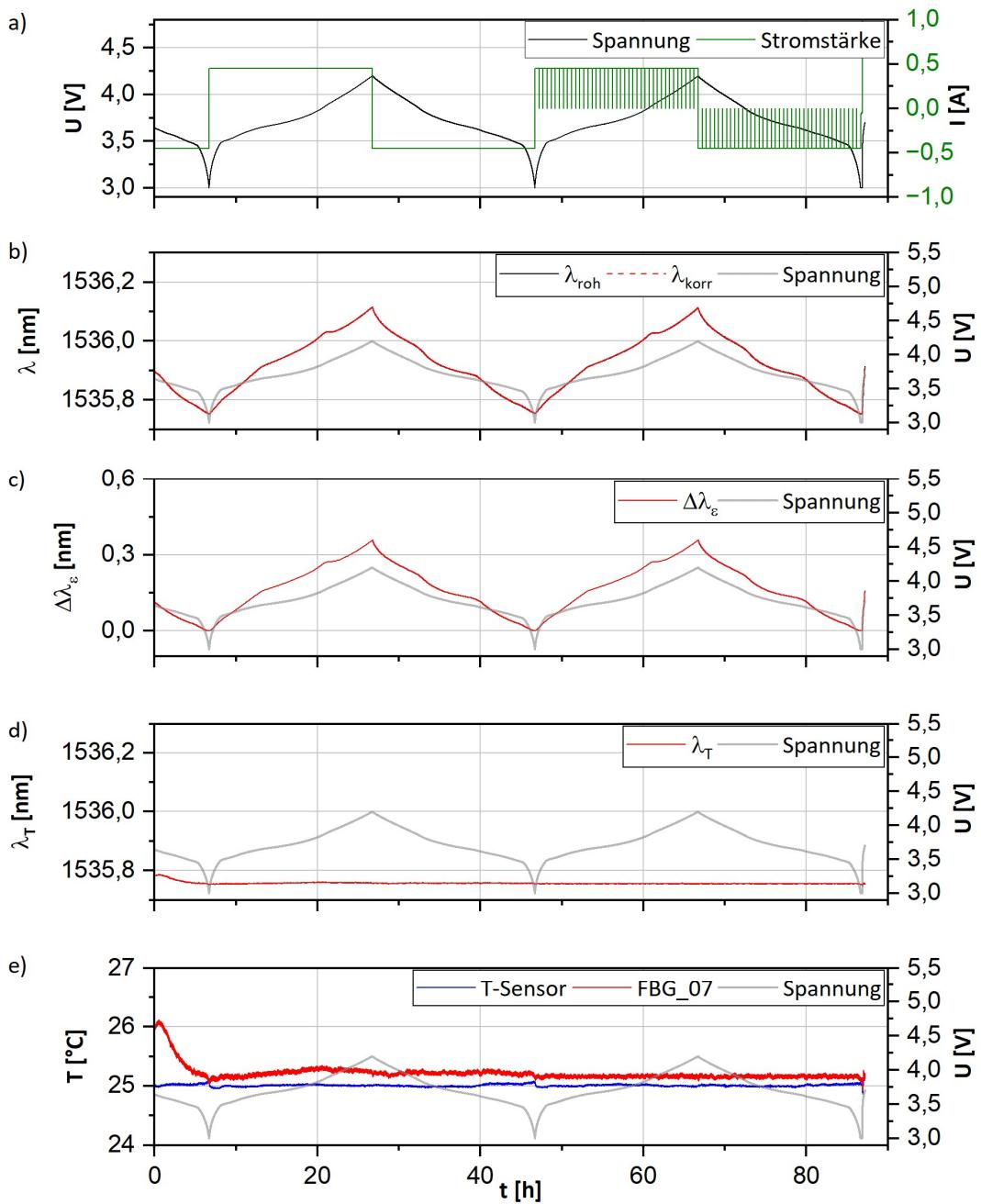


Abb. 9.17: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta \lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

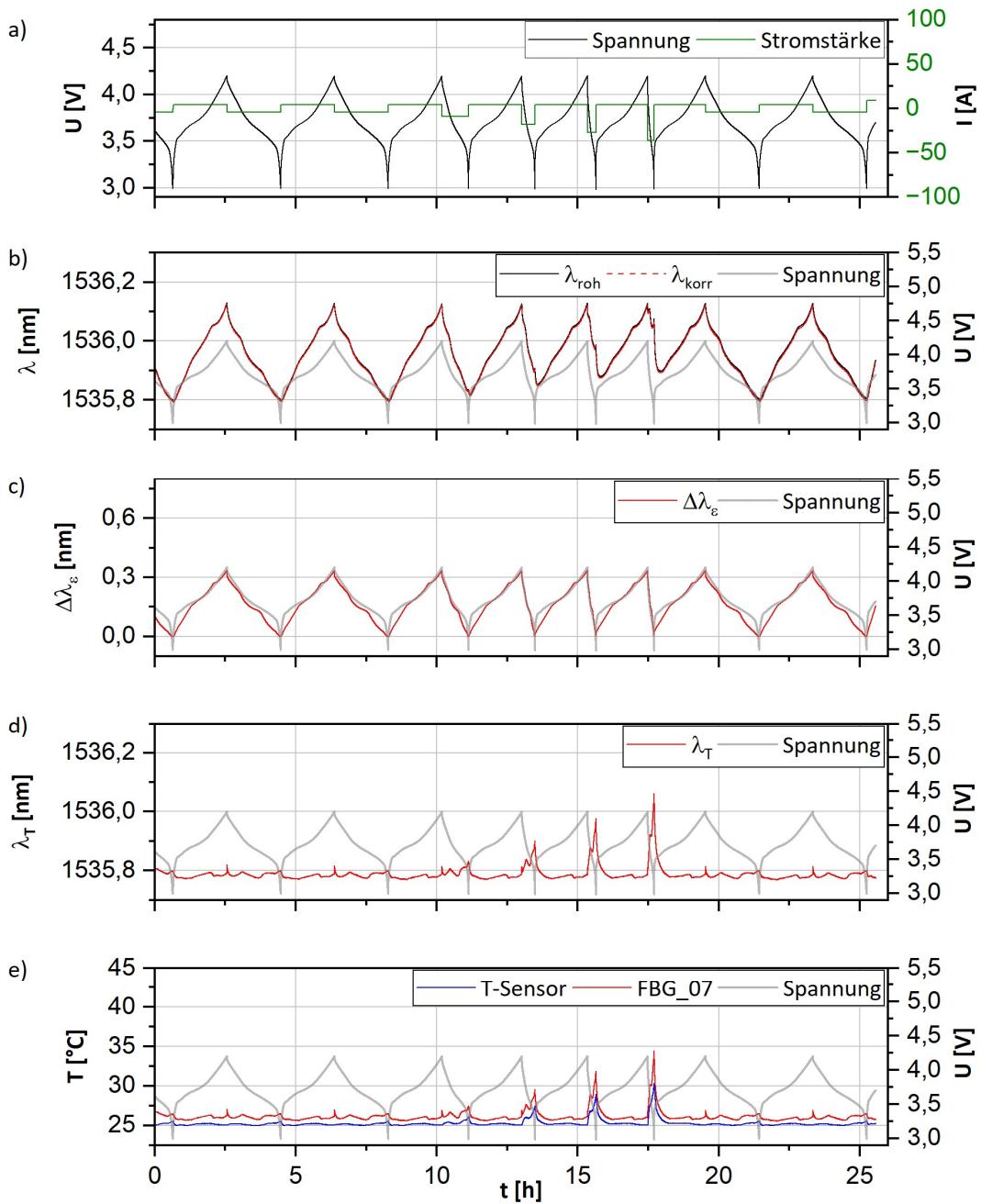


Abb. 9.18: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

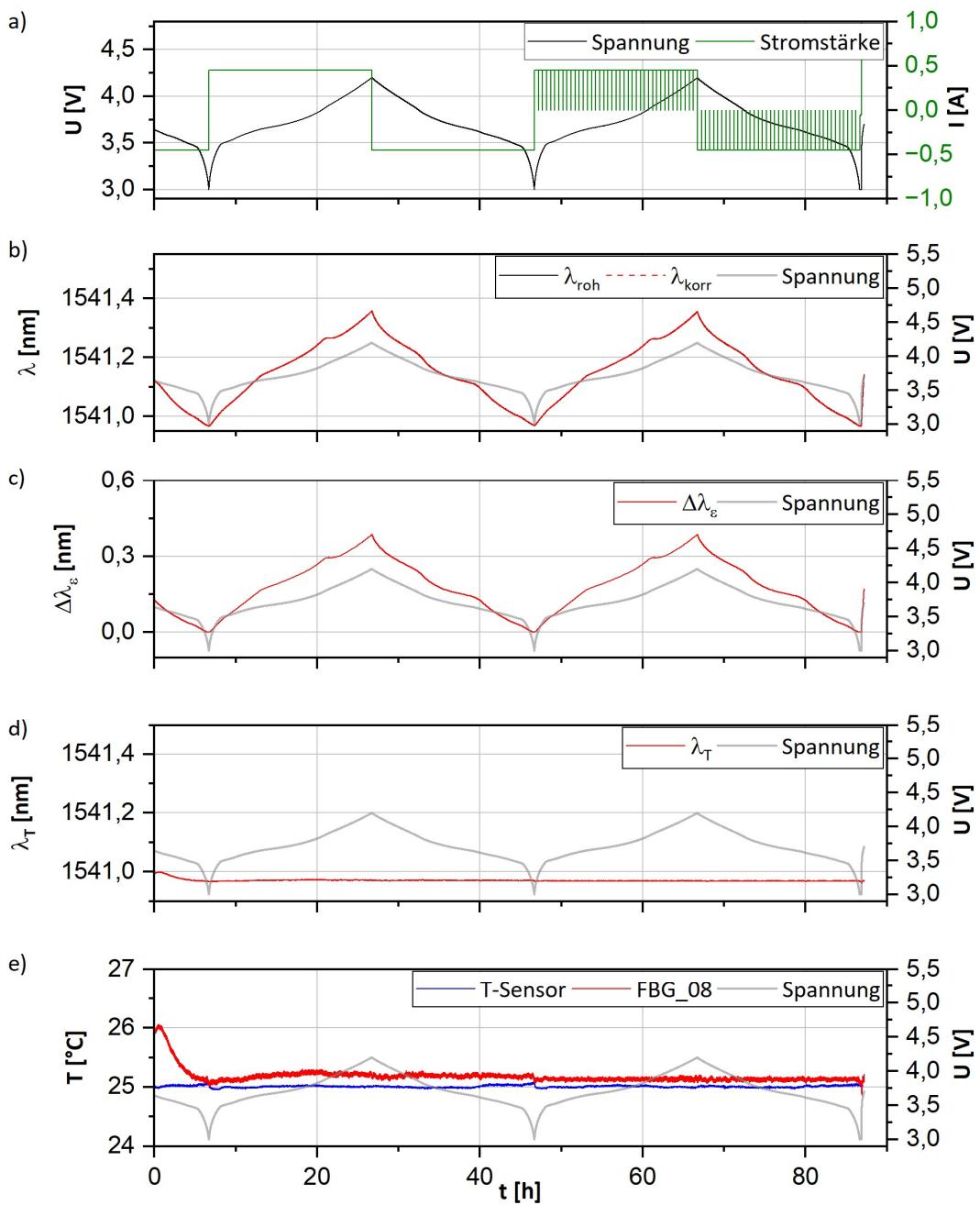


Abb. 9.19: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\varepsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ε} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

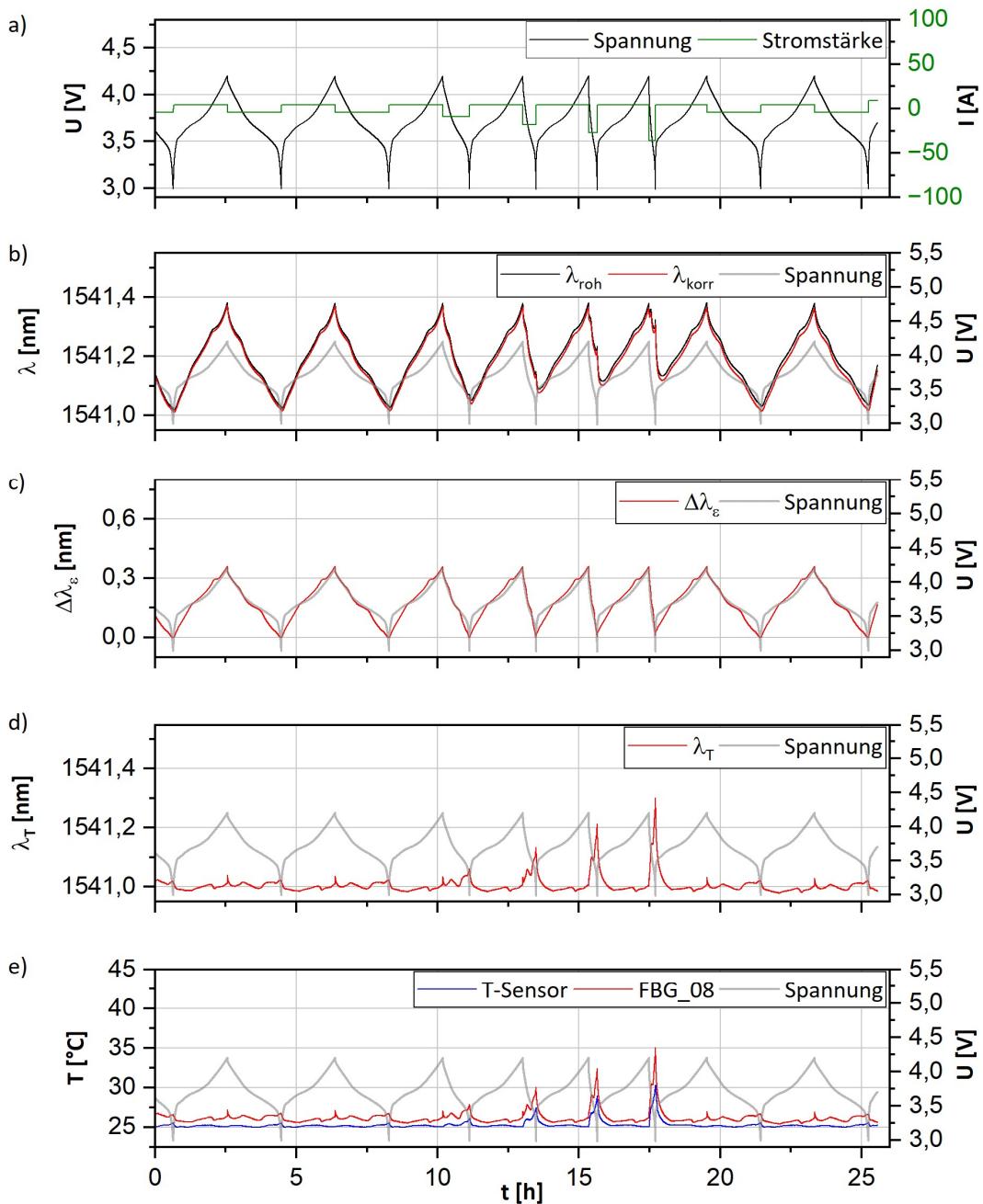


Abb. 9.20: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen $\Delta\lambda_e$ c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

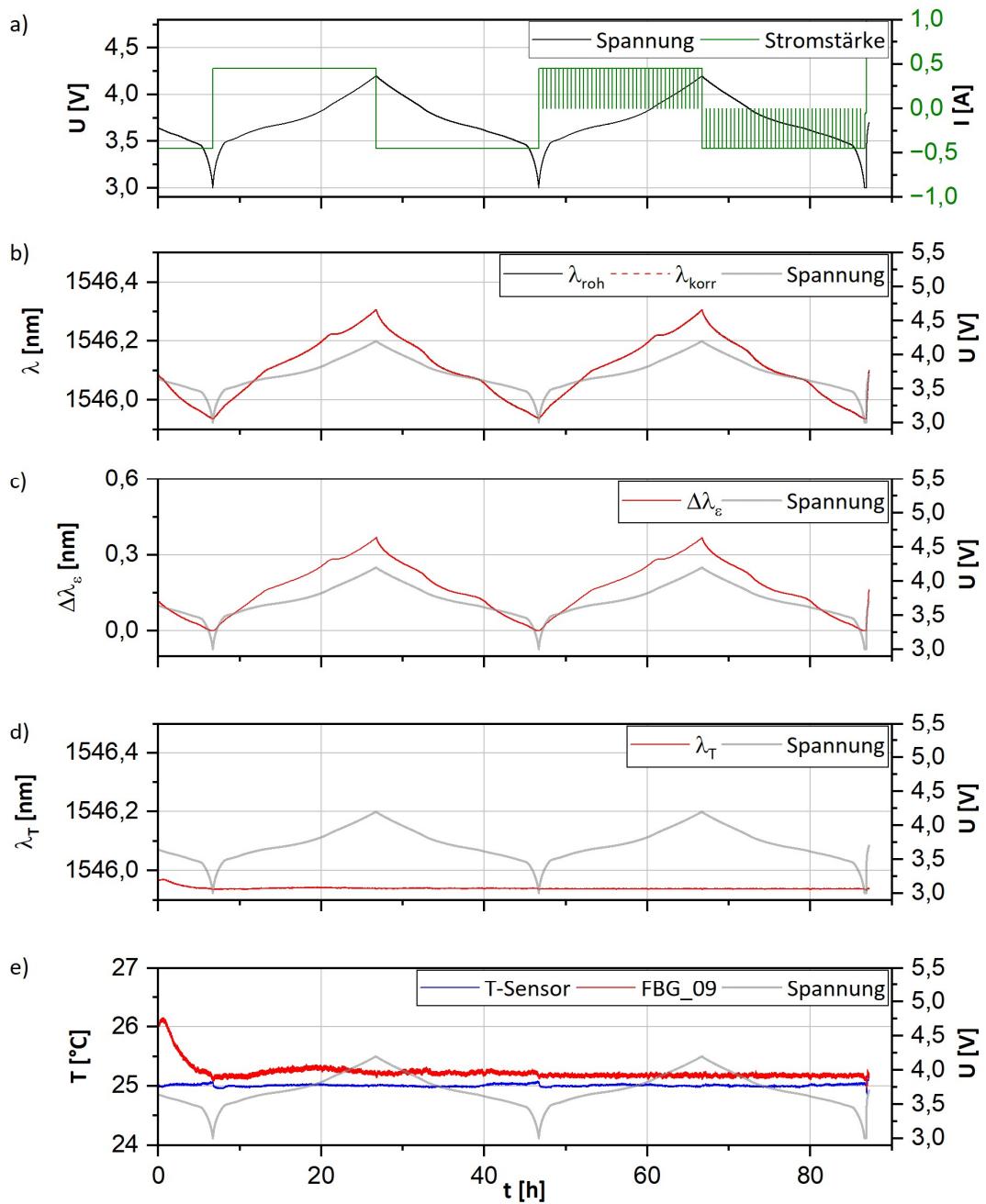


Abb. 9.21: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta \lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_9Ah_9S** für Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/20.

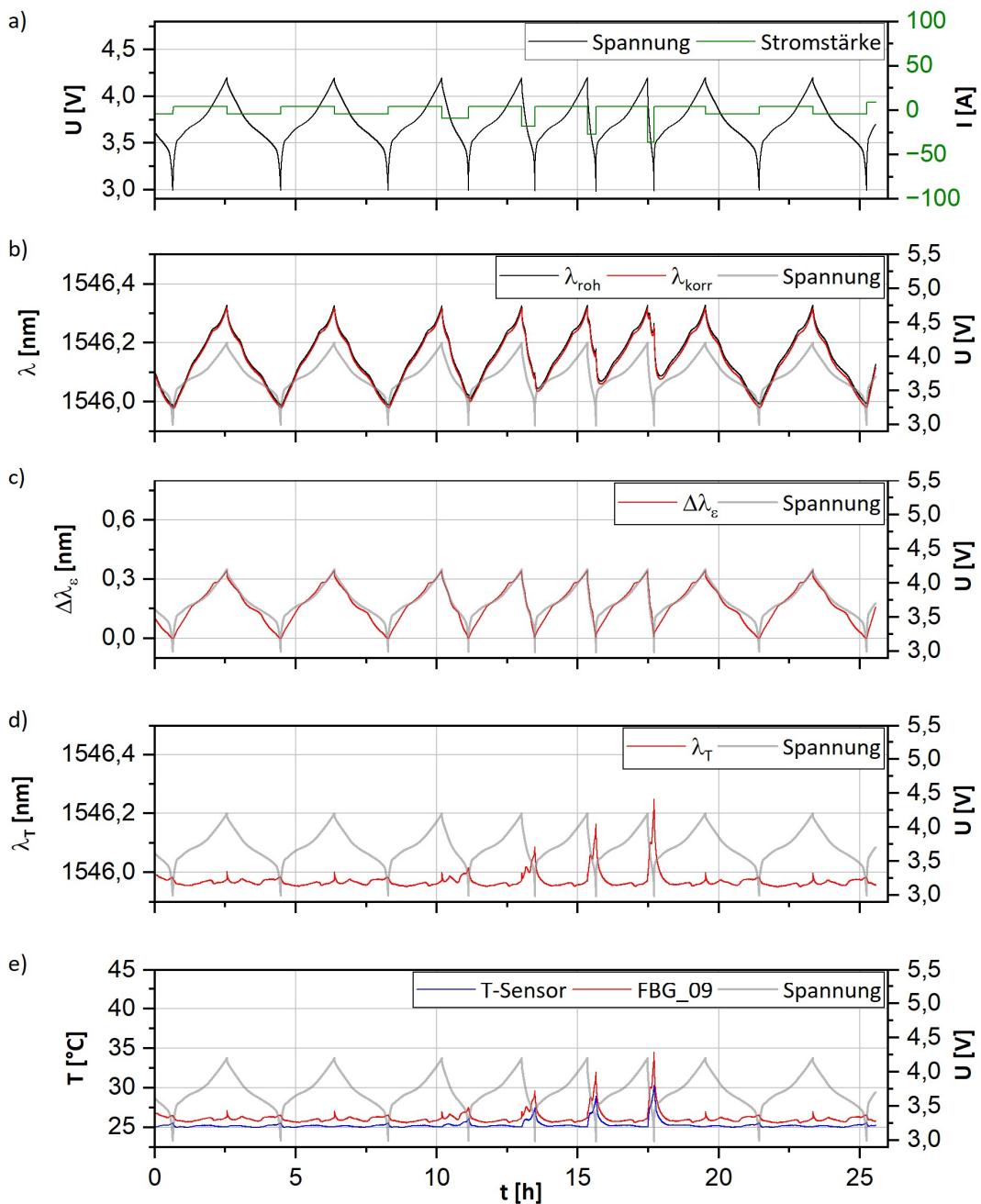


Abb. 9.22: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_9Ah_9S** für den Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

Tabelle 9.4: Steigungsparameter für den Ladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_18Ah.

Laden										
SoC Bereich	m _{SoC} FBG_01 [%SoC]	m _{SoC} FBG_02 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_03 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_04 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_05 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_06 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_07 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_08 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_09 [nm/Ah]	
0-1	27,725	29,6	30,252	26,972	31,528	27,022	25,501	30,298	29,764	
1-2	21,709	22,166	20,387	20,105	21,875	20,688	20,6	21,582	19,897	
2-3	27,224	23,558	23,228	22,862	22,533	21,275	20,6	20,69	21,31	
3-4	21,098	21,843	18,388	18,842	19,338	19,607	19,527	18,405	18,894	
4-5	23,402	25,565	25,176	22,519	25,609	23,253	23,504	21,582	22,593	
5-6	27,727	24,723	21,559	24,346	21,561	22,898	22,45	21,897	20,721	
6-7	26,27	29,6	28,527	25,592	26,991	24,79	25,075	24,389	24,837	
7-8	25,382	26,009	21,873	21,244	22,199	21,896	23,142	22,556	21,933	
8-9	34,011	34,343	29,655	29,636	29,084	27,022	28,945	29,699	29,185	
9-10	37,402	40,896	37,893	36,93	36,078	34,472	37,665	33,702	34,564	
10-11	32,537	34,343	29,655	27,978	31,529	33,698	30,724	32,253	29,186	
11-12	42,729	36,875	36,071	38,842	35,231	32,249	34,228	32,253	32,33	
12-13	35,627	39,811	37,894	38,843	36,967	41,079	35,028	35,287	37,131	
13-14	39,365	35,148	34,416	31,502	36,078	31,571	30,723	30,923	29,185	
14-15	33,257	38,781	33,645	36,043	32,206	37,961	34,228	28,568	34,564	
15-16	31,847	37,805	34,417	32,884	38,884	30,921	32,736	34,477	29,765	
16-17	28,79	29,028	26,051	29,062	26,514	29,696	25,075	23,999	26,135	
17-18	31,847	37,805	38,876	32,884	34,423	33,699	37,667	34,477	31,649	
18-19	34,011	32,136	30,875	30,233	29,084	29,696	28,946	27,52	29,186	
19-20	29,939	35,991	33,645	34,391	31,529	31,571	32,035	31,574	30,994	
20-21	40,428	35,148	30,876	30,855	32,913	29,697	31,367	30,924	30,367	
21-22	29,939	35,148	29,655	32,178	29,659	32,249	30,723	27,52	28,628	
22-23	28,791	32,84	30,876	30,233	31,53	31,571	30,108	29,123	29,765	
23-24	34,011	30,816	31,524	29,062	29,659	28,032	28,397	26,546	26,135	
24-25	28,249	30,197	25,606	25,592	26,992	28,566	27,363	25,64	27,079	
25-26	37,402	36,875	38,875	33,62	34,422	36,132	36,742	33,702	33,042	
26-27	31,845	33,575	30,875	30,233	31,529	29,12	29,515	27,52	29,185	
27-28	33,259	32,137	32,201	32,178	31,53	32,25	32,037	29,123	30,367	
28-29	34,8	45,9	36,071	34,391	32,206	32,249	32,734	33,702	31,648	
29-30	25,382	24,322	26,988	26,496	26,055	27,023	26,873	24,792	24,838	
30-31	38,359	45,9	36,96	36,043	39,917	36,132	39,656	33,702	36,233	
31-32	49,823	43,254	43,37	45,985	47,5	52,6	38,635	37,966	41,21	
32-33	46,723	44,538	44,662	47,44	43,38	47,596	48,662	39,99	42,375	
33-34	123,856	128,371	141,616	102,573	110,426	110,94	75,645	76,867	86,187	
34-35	53,367	56,219	49,04	54,307	52,484	54,511	52,033	46,138	49,34	
35-36	78,502	89,911	80,691	85,119	66,428	66,614	72,02	66,629	66,959	
36-37	62,22	54,189	66,404	58,546	56,433	58,783	58,077	50,827	54,742	
37-38	82,833	95,641	66,405	72,738	72,881	66,613	75,648	63,795	73,519	
38-39	67,848	66,131	66,404	69,374	69,503	69,707	65,707	63,794	61,47	
39-40	78,494	95,638	96,209	72,736	76,599	90,797	84,124	73,12	66,955	
40-41	62,222	52,301	52,471	56,348	61,024	49,154	53,905	49,162	61,471	
41-42	106,3	89,907	90,411	102,571	80,72	90,797	94,749	81,016	81,503	
42-43	49,825	63,34	56,417	50,642	52,485	58,783	52,036	54,522	49,342	
43-44	67,846	60,773	58,62	69,373	69,502	61,179	68,713	58,793	73,516	
44-45	78,497	72,525	90,413	72,737	69,503	69,707	68,716	66,627	59,051	
45-46	55,338	58,409	50,698	60,924	61,024	58,783	58,079	52,61	59,052	
46-47	57,455	60,774	54,372	52,411	46,042	50,819	48,659	49,162	44,91	
47-48	49,826	48,892	56,418	54,309	58,639	54,513	58,081	49,163	54,743	
48-49	64,911	63,339	58,62	52,41	58,637	50,818	55,911	47,602	52,814	
49-50	55,336	47,349	50,698	58,546	49,053	56,566	58,077	54,521	52,815	
50-51	62,222	63,34	72,854	63,502	63,611	61,18	60,417	52,61	64,097	
51-52	62,219	66,131	47,488	56,347	56,432	58,782	58,075	54,521	51,018	
52-53	41,547	39,811	46,032	40,964	37,901	39,985	37,667	37,967	40,109	
53-54	64,911	69,18	63,589	63,501	69,502	61,179	68,713	56,576	56,813	
54-55	57,454	48,891	52,47	52,41	54,386	56,566	55,911	50,827	49,34	
55-56	40,428	47,349	38,876	40,964	37,901	39,985	39,658	35,288	39,065	
56-57	57,454	45,9	52,47	50,641	50,71	44,755	50,289	50,827	49,34	

57-58	46,722	58,409	50,698	48,989	47,5	46,132	48,661	43,466	43,606
58-59	43,981	44,537	44,661	43,329	42,16	44,755	41,869	43,465	42,373
59-60	53,367	45,9	41	50,641	50,71	46,131	55,911	42,241	49,34
60-61	35,628	35,148	46,032	36,931	35,231	36,133	34,23	35,288	36,234
61-62	39,365	44,537	30,875	36,93	35,231	34,472	36,742	33,702	32,33
62-63	46,721	35,991	47,488	42,113	42,161	44,755	45,695	41,085	40,108
63-64	34,8	35,148	36,96	36,043	37,9	33,698	35,027	36,137	35,379
64-65	36,493	33,575	31,524	32,883	30,257	33,698	34,228	32,253	33,786
65-66	31,847	32,84	29,08	29,636	30,258	29,697	30,725	27,521	29,186
66-67	29,353	29,6	32,2	30,233	30,257	29,696	30,106	27,52	27,078
67-68	28,791	29,028	26,988	26,972	26,515	26,544	25,943	26,547	26,599
68-69	29,939	27,435	28,527	28,509	29,659	30,92	27,87	26,546	26,598
69-70	34,8	35,991	30,253	32,883	34,422	35,283	39,656	32,253	42,373
70-71	35,627	33,575	29,08	30,233	37,901	37,961	34,229	28,568	27,576
71-72	293,352	263,776	174,564	155,84	156,494	2860,107	126,771	81,016	120,912
72-73	-100,786	-86,665	-159,52	-121,264	-86,164	-111,336	-183,726	-604,709	-156,42
73-74	1346,107	-453,026	2521,551	-4030,254	227,763	229,958	169,816	199,53	440,139
74-75	709,532	888,805	-277,592	2390,205	197,744	119,795	116,894	142,628	178,428
75-76	59,746	140,388	156,386	90,238	63,612	58,784	65,712	73,123	66,959
76-77	99,267	102,15	72,852	72,736	63,609	58,782	72,011	58,793	66,955
77-78	42,731	54,191	56,418	45,986	46,043	41,08	47,135	46,14	43,607
78-79	40,426	43,253	46,031	36,043	39,917	37,961	39,656	38,951	40,108
79-80	43,983	50,539	44,662	50,643	37,901	39,985	48,662	43,466	43,606
80-81	35,626	44,537	42,151	36,93	47,499	37,961	38,634	37,966	39,063
81-82	59,741	60,773	56,416	47,439	44,671	43,458	79,658	50,827	52,814
82-83	41,548	44,539	43,371	45,986	41,009	38,948	36,745	43,466	38,074
83-84	38,359	37,804	29,655	33,62	32,912	36,132	35,027	34,476	35,379
84-85	42,731	52,301	47,489	43,33	44,672	37,962	47,133	43,466	41,211
85-86	34,8	43,253	37,893	37,862	32,912	37,961	35,864	32,253	35,379
86-87	48,221	42,042	38,875	40,963	38,883	34,472	38,634	38,951	38,072
87-88	31,185	40,896	37,894	31,503	35,231	35,284	37,667	32,253	33,787
88-89	34,011	36,875	33,645	34,391	31,529	30,92	31,366	33,702	31,648
89-90	42,731	50,539	42,153	42,114	38,884	37,962	40,735	37,03	39,065
90-91	32,536	31,462	32,2	30,854	30,257	29,12	30,107	31,574	28,628
91-92	41,546	47,349	36,071	36,043	37,901	33,698	35,865	32,961	35,379
92-93	28,791	32,84	29,08	29,062	27,999	29,697	29,516	29,7	28,629
93-94	34,011	38,781	37,893	36,93	36,078	34,472	32,734	31,574	33,042
94-95	31,183	39,81	29,655	28,509	28,531	27,518	28,397	30,923	29,185
95-96	38,361	42,043	38,876	35,198	33,651	32,959	38,638	32,254	35,38
96-97	27,726	33,575	29,655	27,466	29,659	27,518	26,399	29,123	28,092
97-98	31,846	37,805	31,524	32,178	31,529	29,696	28,398	32,962	29,186
98-99	28,248	32,84	27,482	25,162	26,991	26,544	23,878	26,085	26,135
99-100	24,961	32,138	27,996	27,979	28	26,545	24,666	27,522	26,137

Tabelle 9.5: Steigungsparameter für den Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle NCM_18Ah.

Entladen									
SOC Bereich	m _{SOC} FBG_01 [%SoC]	m _{SOC} FBG_02 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_03 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_04 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_05 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_06 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_07 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_08 [nm/Ah]	m _{SOC} FBG_09 [nm/Ah]
100-99	9,687	10,927	9,91	9,241	10,61	9,067	9,547	10,174	9,521
99-98	12,516	14,81	13,231	11,968	13,348	12,454	12,592	13,581	12,981
98-97	15,487	18,682	16,782	15,409	17,363	14,786	15,603	16,958	15,696
97-96	17,073	19,408	16,597	16,069	17,364	15,715	16,281	17,553	16,563
96-95	20,587	23,331	22,595	19,392	20,438	19,367	19,963	20,991	20,116
95-94	21,782	29,242	22,26	19,907	23,662	21,597	22,013	23,27	21,875
94-93	23,125	26,18	24,435	22,271	24,837	21,597	22,341	24,809	23,23
93-92	31,335	39,164	31,651	32,356	31,646	29,149	29,911	31,601	30,256
92-91	25,923	32,399	27,082	24,448	27,078	24,811	26,718	29,724	26,054
91-90	30,079	33,861	28,096	28,113	30,993	28,059	25,798	29,724	26,991

90-89	27,34	38,169	29,189	28,113	32,33	27,544	29,914	29,724	30,881
89-88	33,431	39,165	39,07	32,357	35,379	30,328	31,817	34,51	32,913
88-87	43,013	47,919	39,069	37,165	42,371	37,071	35,587	47,664	36,965
87-86	31,337	41,322	39,07	31,674	33,041	32,286	32,506	32,992	32,913
86-85	38,589	47,92	38,078	38,11	40,106	35,326	38,315	38,006	36,077
85-84	40,683	46,438	41,217	34,595	40,107	35,326	37,363	41,132	36,078
84-83	39,609	51,191	46,305	42,42	42,372	38,999	40,379	41,132	44,671
83-82	41,816	57,027	43,612	38,11	46,294	40,039	37,361	42,291	46,041
82-81	44,286	57,028	43,613	46,352	44,909	46,205	45,251	46,198	47,5
81-80	50,212	64,366	54,753	46,351	52,811	47,672	42,674	52,686	49,051
80-79	32,703	39,165	40,115	33,816	37,129	31,606	34,766	36,174	32,206
79-78	45,634	47,921	39,071	42,421	40,107	39	37,364	38,995	36,968
78-77	50,212	77,699	52,825	52,886	59,046	50,907	53,283	49,229	50,709
77-76	38,591	39,165	44,919	38,11	38,072	37,072	33,978	38,007	36,078
76-75	45,63	61,718	47,778	43,653	43,602	40,039	42,673	41,131	39,916
75-74	51,953	59,281	54,754	44,963	52,812	44,825	41,496	46,198	43,38
74-73	47,063	52,999	46,305	46,351	44,908	46,205	39,32	38,994	38,883
73-72	47,062	51,19	46,304	44,962	46,294	41,137	37,361	38,994	38,882
72-71	35,826	39,165	33,791	36,268	33,785	36,178	34,766	31,602	32,913
71-70	31,336	28,145	28,096	31,019	30,366	32,285	26,249	27,045	27,486
70-69	26,85	28,145	26,138	23,309	26,598	28,059	24,941	24,406	23,231
69-68	24,247	22,291	20,723	22,952	24,432	24,408	24,533	22,235	22,199
68-67	20,587	21,04	20,166	19,392	21,616	20,421	20,509	21,911	19,85
67-66	24,645	22,974	24,84	22,952	24,041	24,408	24,533	25,226	23,231
66-65	26,378	27,626	26,601	27,596	27,576	23,638	27,704	28,056	28,531
65-64	28,921	29,823	27,58	27,596	27,078	26,569	25,799	26,566	26,992
64-63	35,826	32,399	31,652	31,674	29,764	31,606	33,978	35,322	30,88
63-62	44,284	49,501	52,825	52,886	51,016	43,524	48,153	44,817	49,051
62-61	31,337	34,643	30,998	28,65	31,647	29,727	31,817	34,51	29,085
61-60	43,015	39,165	42,381	44,962	43,603	38,999	41,495	42,291	50,71
60-59	57,975	61,72	59,065	52,887	49,339	47,673	55,248	50,9	47,5
59-58	44,286	40,214	42,381	43,654	41,209	47,673	41,496	43,518	38,883
58-57	50,213	59,28	44,918	51,086	49,339	46,205	49,751	49,229	47,499
57-56	65,577	61,72	91,474	67,072	64,092	66,766	67,715	61,297	66,426
56-55	57,971	64,365	52,825	52,885	59,046	50,907	55,243	58,889	61,02
55-54	51,954	59,282	52,827	61,568	49,34	56,679	51,46	50,901	50,711
54-53	65,577	61,72	81,532	59,141	64,092	61,31	62,109	58,891	66,426
53-52	75,47	67,252	73,539	81,675	77,299	73,287	74,43	73,269	66,425
52-51	94,484	104,85	73,54	77,46	73,513	73,289	70,916	69,859	69,503
51-50	83,909	64,366	91,471	91,652	81,497	81,22	78,312	69,857	80,717
50-49	83,918	104,852	81,534	86,38	77,302	81,225	82,636	63,909	85,313
49-48	71,858	91,993	91,474	97,619	91,432	81,224	87,448	103,637	76,6
48-47	108,088	81,942	81,53	81,674	81,497	91,081	78,312	69,857	90,449
47-46	83,915	132,661	202,688	121,294	111,887	91,085	134,474	120,248	96,257
46-45	94,476	121,88	91,471	86,376	111,882	111,362	92,85	85,844	85,306
45-44	255,169	161,16	202,688	160,128	91,432	120,297	105,979	96,941	119,198
44-43	83,918	86,68	111,952	160,133	120,906	120,3	92,866	81,203	90,456
43-42	116,473	145,519	104,17	112,214	111,879	120,286	105,959	91,052	119,185
42-41	798,072	237,781	277,723	160,128	178,407	177,09	163,843	130,725	119,198
41-40	68,568	81,941	77,327	97,613	70,076	66,763	70,907	61,294	72,874
40-39	100,838	121,887	111,952	91,657	81,501	111,371	98,993	73,272	102,858
39-38	218,081	121,885	131,585	160,128	202,483	274,17	105,979	85,848	110,425
38-37	48,587	67,252	66,974	61,567	52,812	50,908	55,246	50,899	49,052
37-36	65,577	57,028	54,754	44,963	54,739	58,903	51,458	43,518	46,042
36-35	44,283	41,321	37,136	40,149	43,602	46,204	39,319	31,602	35,23
35-34	40,684	29,823	31,653	33,071	29,185	32,996	31,817	27,542	29,085
34-33	26,378	29,823	28,632	30,391	28,628	29,727	28,767	24,809	27,486
33-32	34,192	31,714	29,189	31,674	28,628	30,953	29,913	24,809	25,179
32-31	33,431	33,114	32,335	33,816	30,994	32,286	34,766	28,057	31,529
31-30	33,431	30,428	28,096	31,019	28,628	31,605	31,816	26,566	29,659
30-29	32,702	28,683	28,632	29,787	29,185	27,544	31,156	25,226	26,054
29-28	33,431	31,058	27,58	29,788	27,576	36,178	31,156	22,915	28,532
28-27	31,336	28,683	29,768	31,674	29,185	28,594	31,155	28,056	28,531
27-26	36,702	33,861	34,569	34,595	30,993	32,996	36,454	29,724	30,257
26-25	34,99	34,643	31,652	37,166	32,329	33,737	36,454	29,147	30,88

25-24	47,064	41,322	36,239	35,412	34,564	36,178	40,379	33,734	38,883
24-23	43,014	41,321	40,114	43,653	38,071	38,998	41,493	37,067	36,966
23-22	32,006	39,165	33,791	35,412	30,367	37,072	35,591	31,603	32,206
22-21	60,306	41,322	43,613	49,404	41,209	40,04	45,251	36,174	42,161
21-20	44,285	42,492	39,07	41,254	36,233	38,999	41,495	33,734	36,967
20-19	44,286	39,165	41,217	35,412	42,372	46,205	42,677	37,068	38,883
19-18	47,061	52,998	44,918	64,2	41,207	46,204	46,654	38,993	46,04
18-17	50,214	45,044	38,079	40,15	40,107	42,298	46,658	38,007	38,883
17-16	50,213	45,043	47,779	51,086	40,107	50,908	49,751	42,291	47,499
16-15	53,813	49,501	54,752	54,818	44,908	42,296	46,654	41,131	42,159
15-14	55,819	52,999	44,919	49,404	42,372	42,298	46,658	35,322	46,042
14-13	45,63	64,365	51,028	54,818	51,015	61,307	62,102	44,817	47,498
13-12	100,833	70,408	77,33	91,656	73,513	77,052	67,715	54,605	66,426
12-11	55,817	61,719	64,112	59,14	54,739	58,902	59,638	54,604	56,432
11-10	75,468	59,28	54,753	67,07	56,811	85,869	59,636	52,686	63,608
10-9	43,015	52,999	47,779	46,351	47,768	47,673	48,154	38,994	44,671
9-8	43,014	51,19	47,779	46,351	42,372	43,524	55,244	46,197	43,379
8-7	44,286	46,438	42,381	40,15	33,041	33,738	39,321	34,51	35,231
7-6	51,953	41,322	41,217	49,404	40,107	41,138	40,379	30,951	44,671
6-5	45,629	46,436	43,612	46,35	42,371	50,906	51,452	38,005	36,965
5-4	68,574	54,94	47,78	47,829	43,604	52,697	46,658	38,007	43,38
4-3	38,589	42,491	41,216	40,149	37,129	42,296	40,377	32,282	36,966
3-2	51,953	52,999	49,351	46,352	56,812	46,205	43,926	41,132	49,053
2-1	71,858	64,367	59,065	77,46	42,372	58,903	64,791	42,292	50,711
1-0	-58,128	-1602,487	-144,047	-780,083	-216,989	2509,686	89,645	-277,87	2413,053

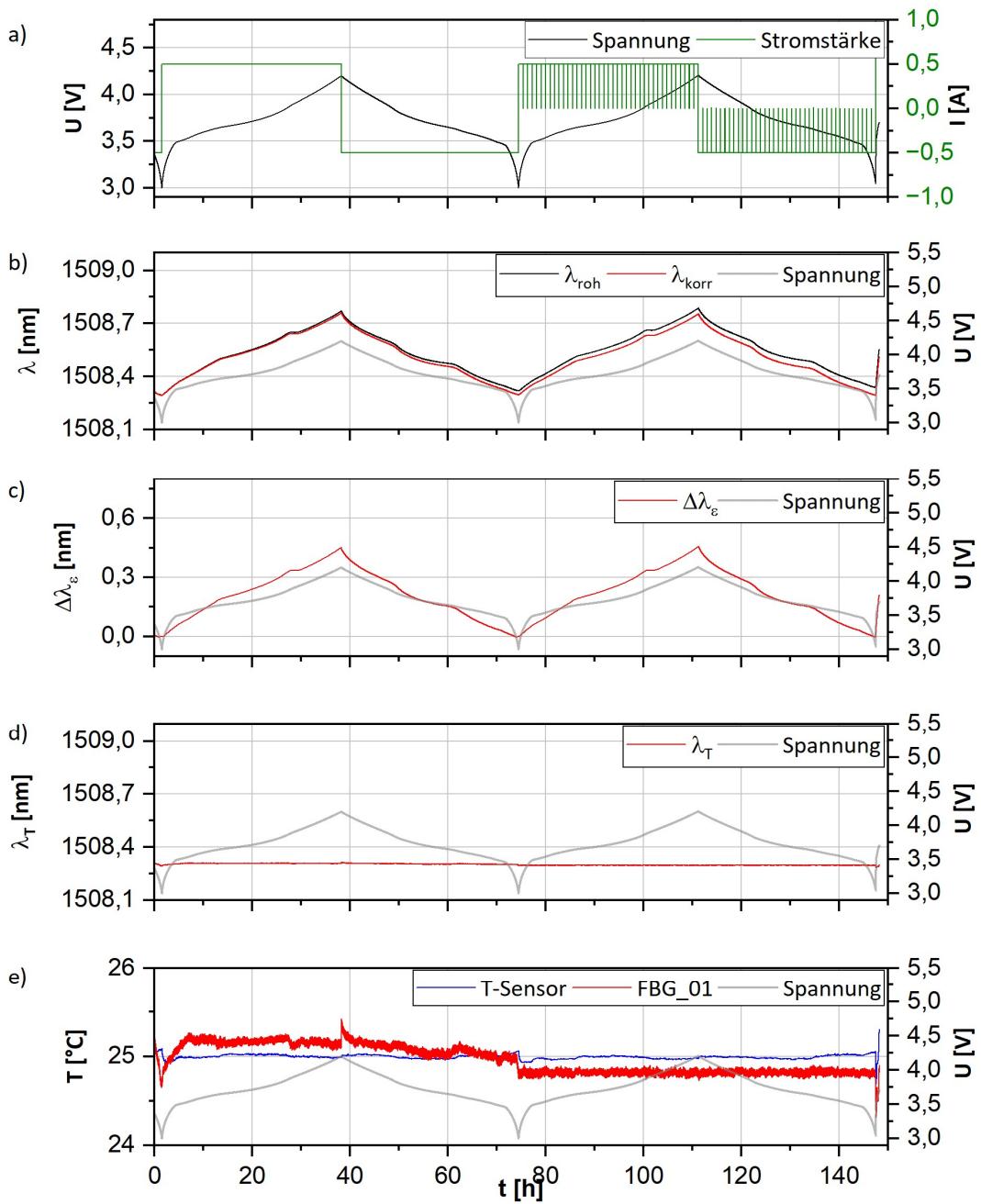


Abb. 9.23: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

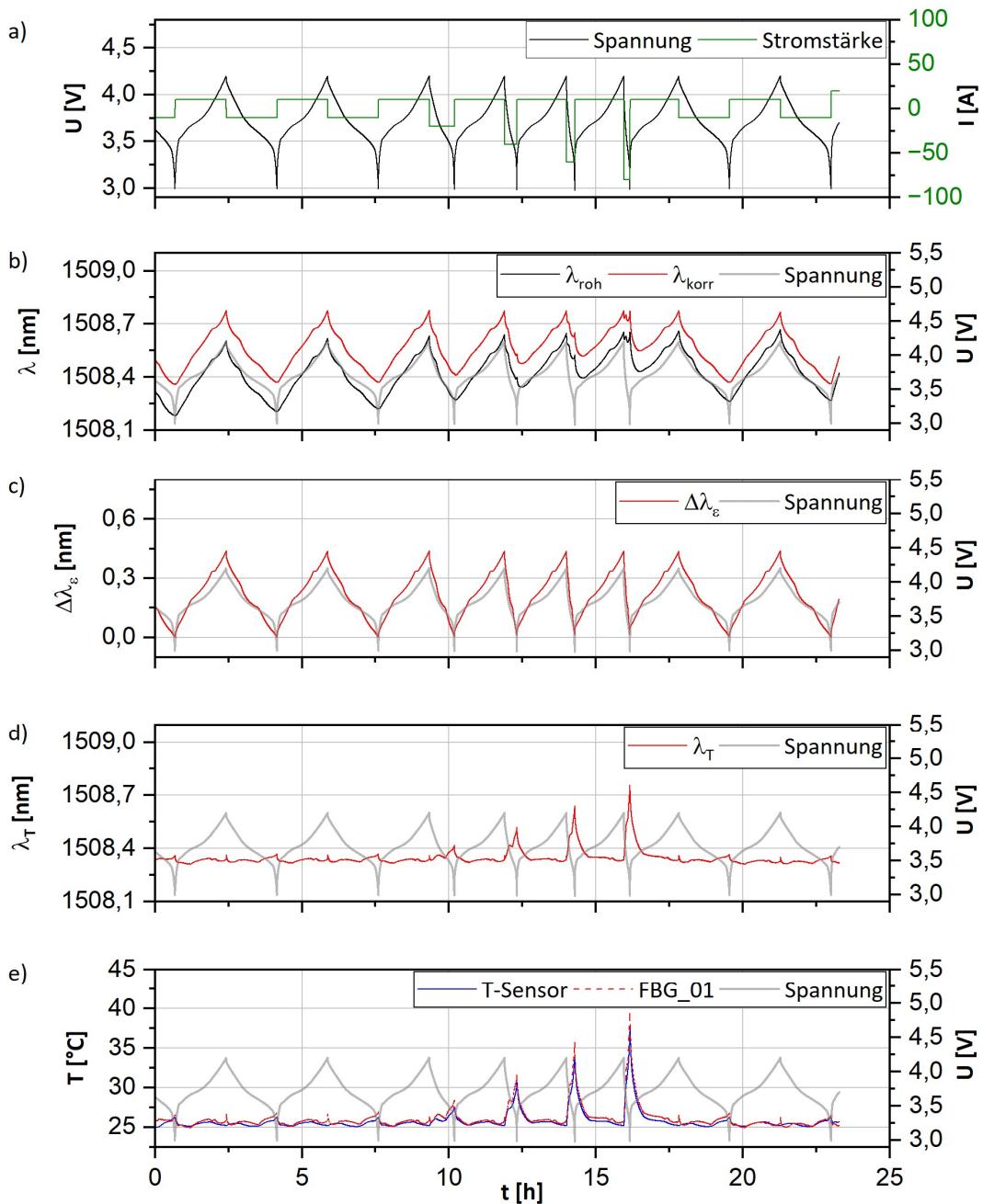


Abb. 9.24: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

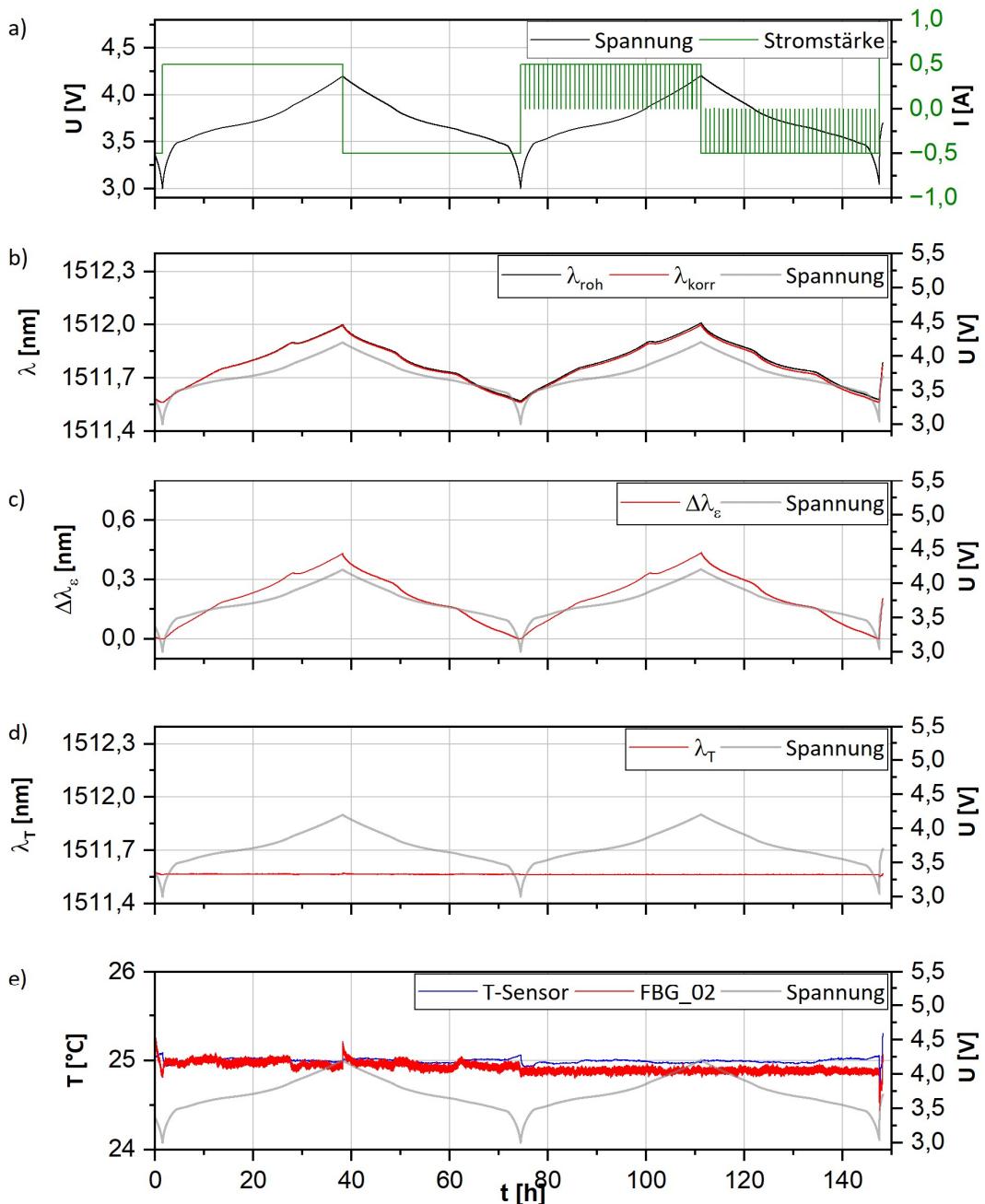


Abb. 9.25: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

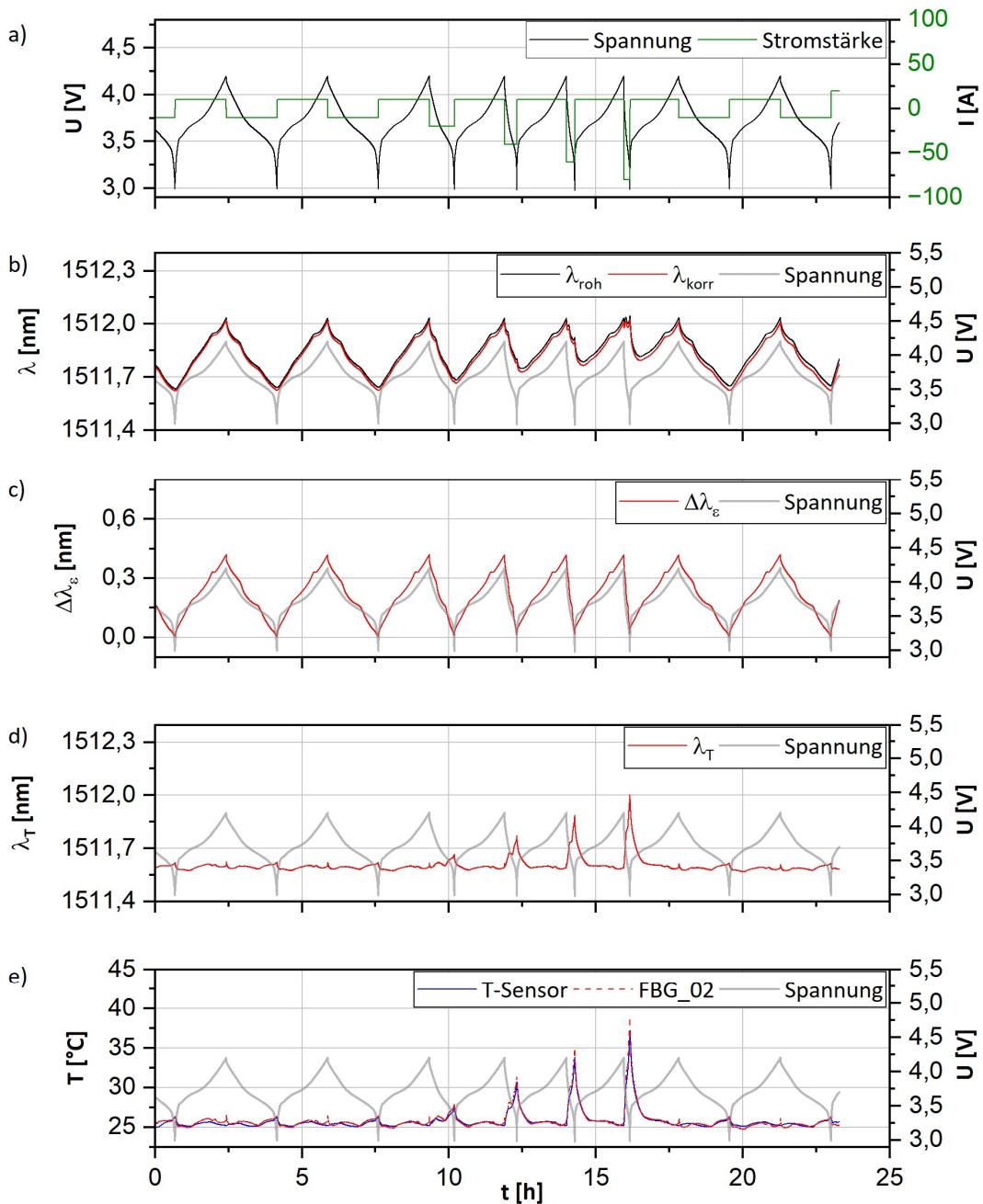


Abb. 9.26: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

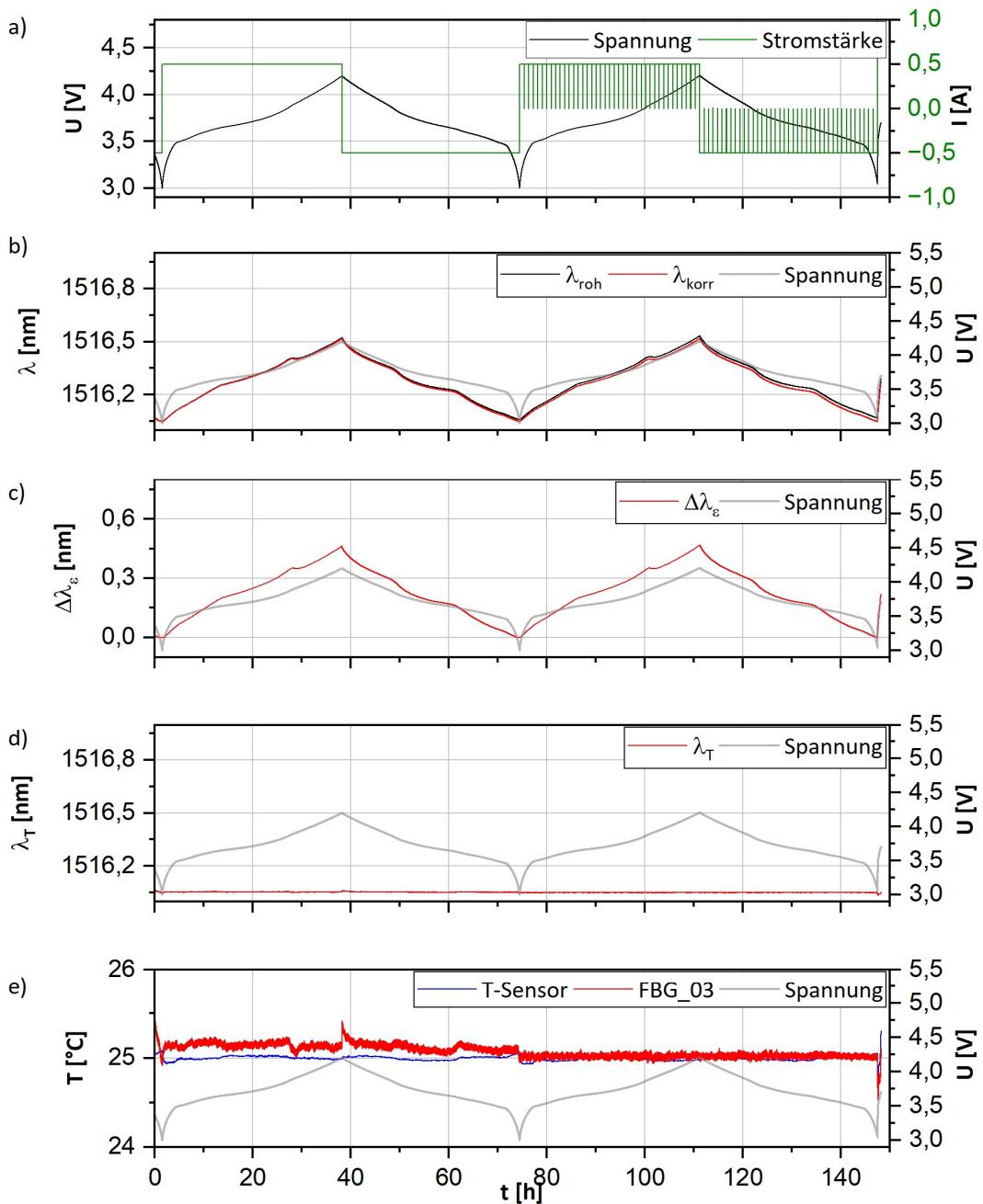


Abb. 9.27: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

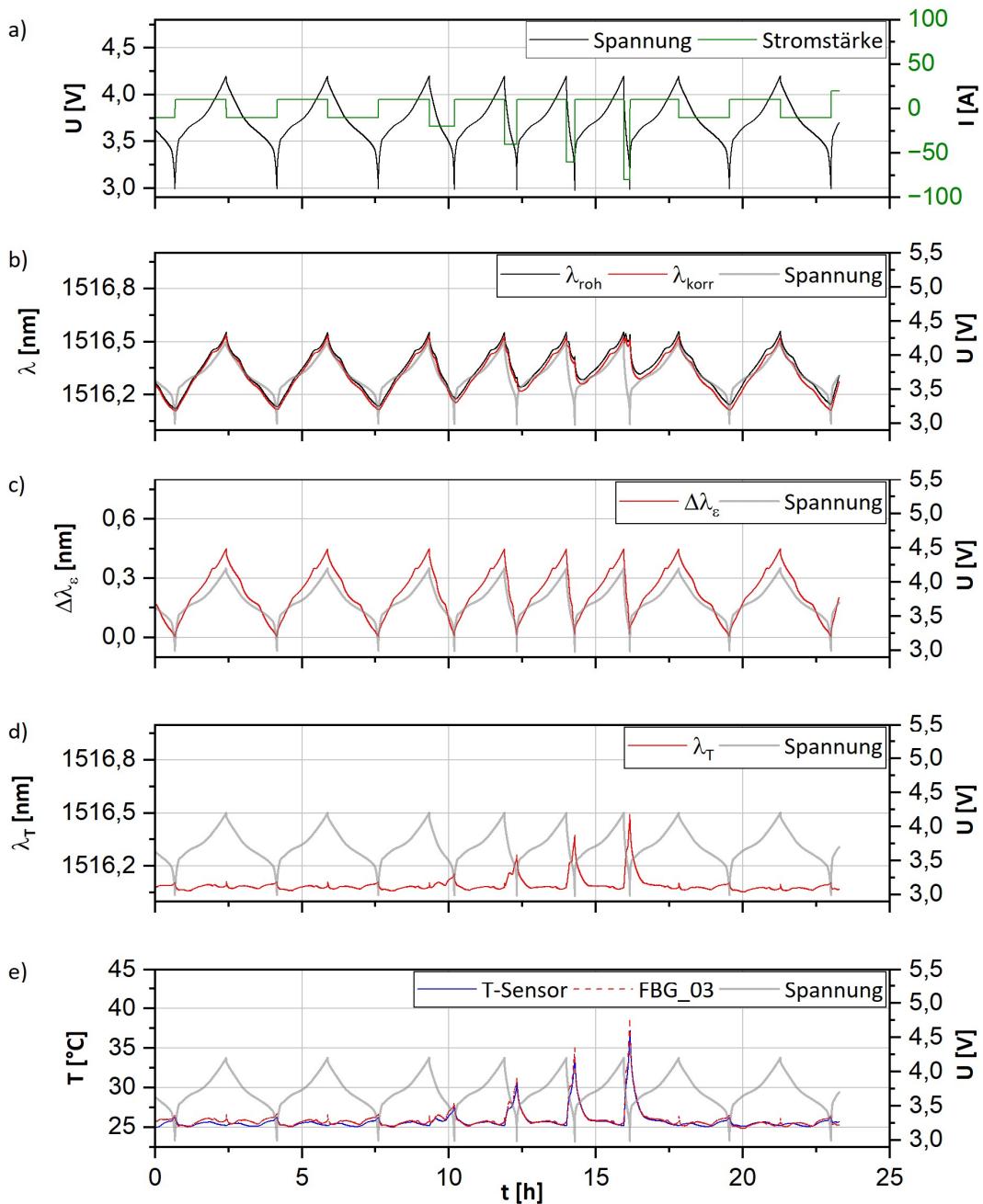


Abb. 9.28: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

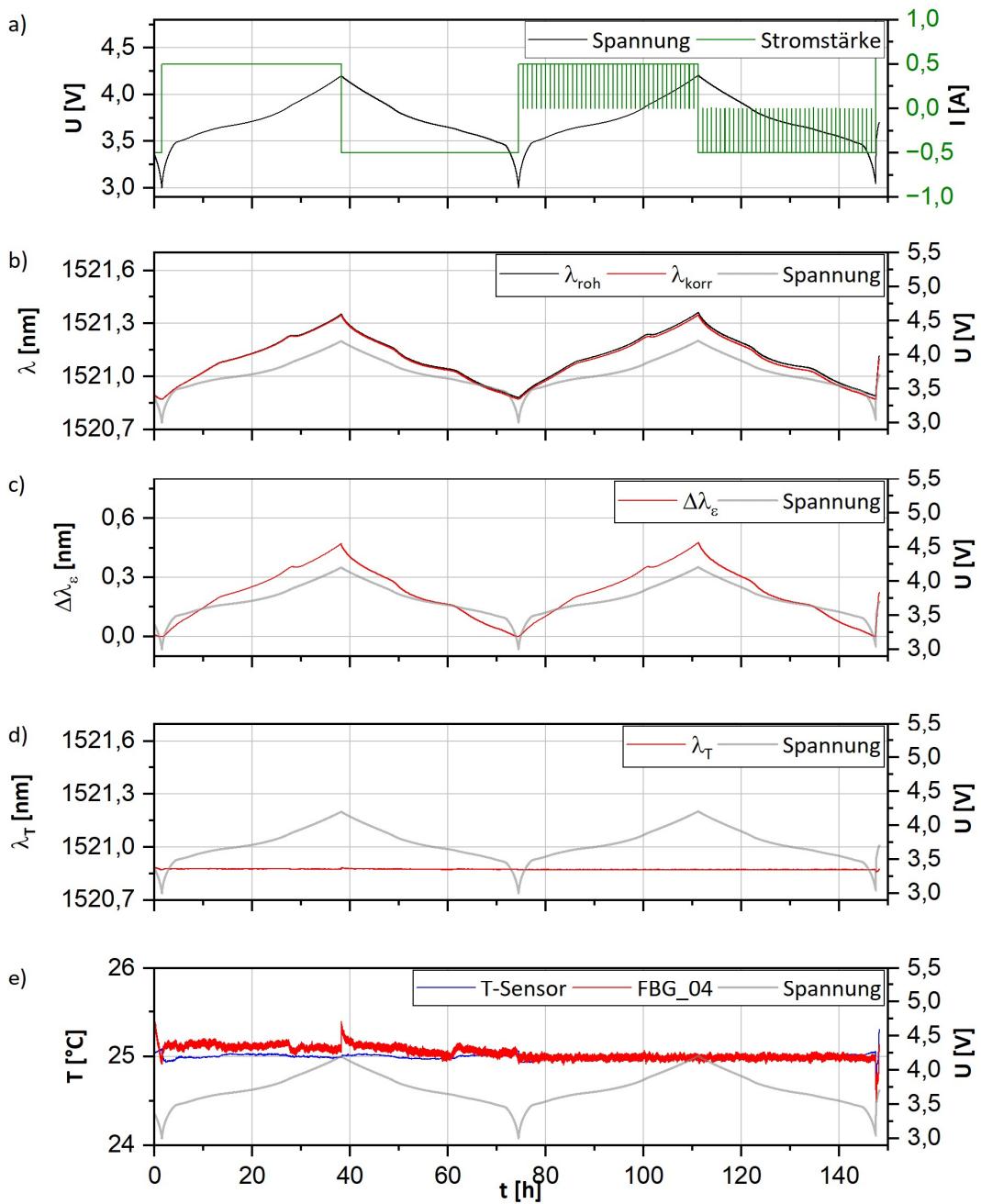


Abb. 9.29: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

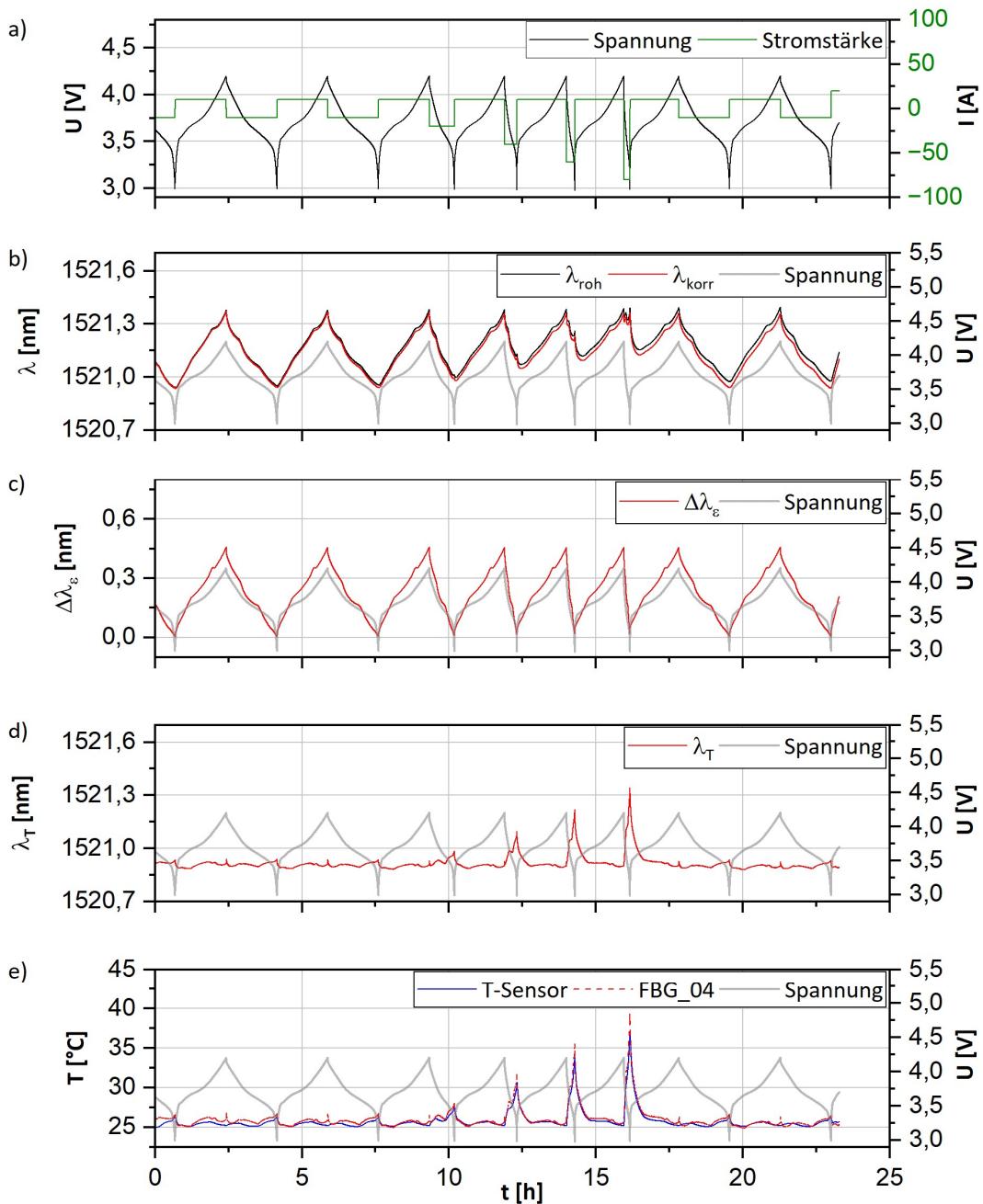


Abb. 9.30: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

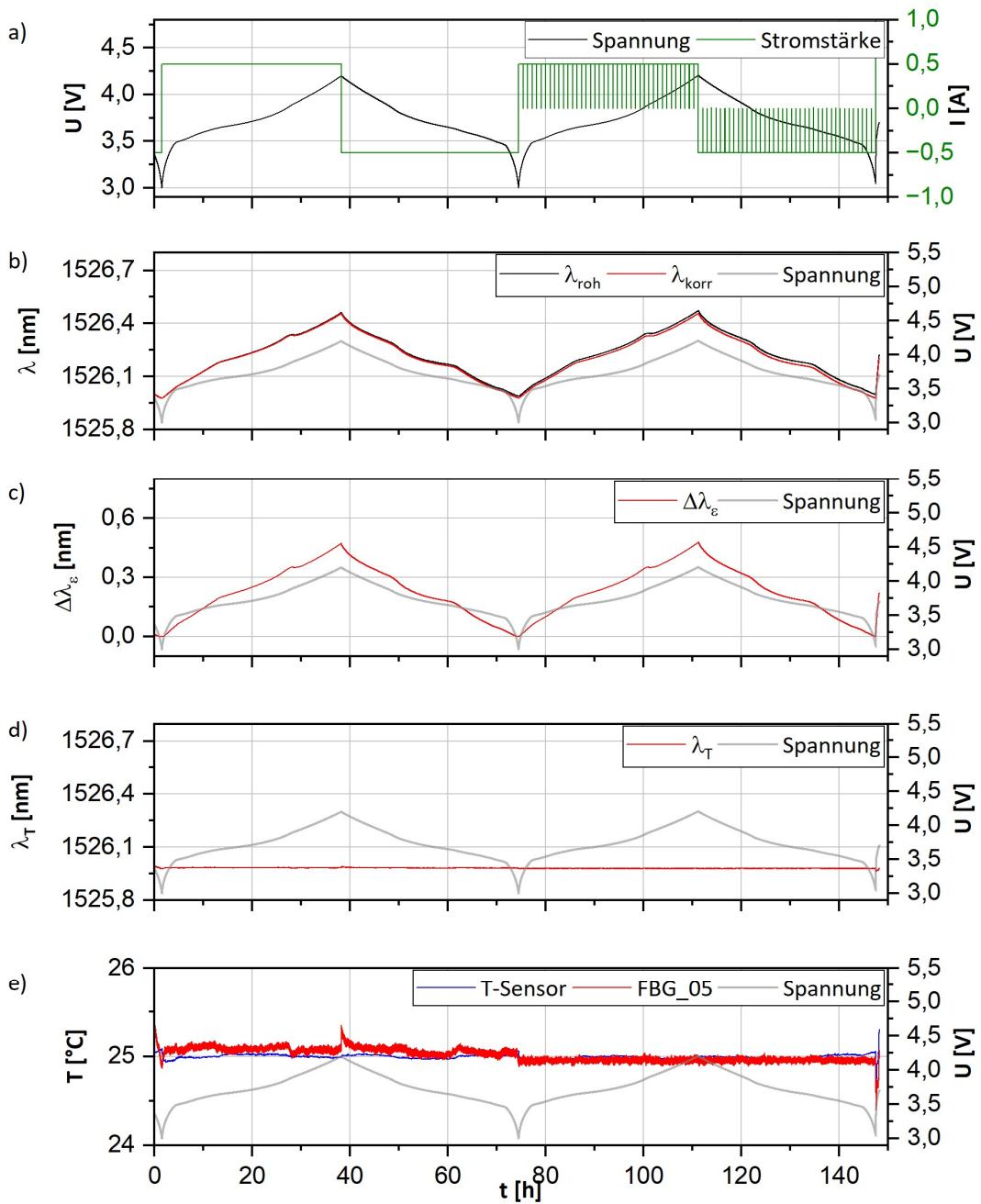


Abb. 9.31: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

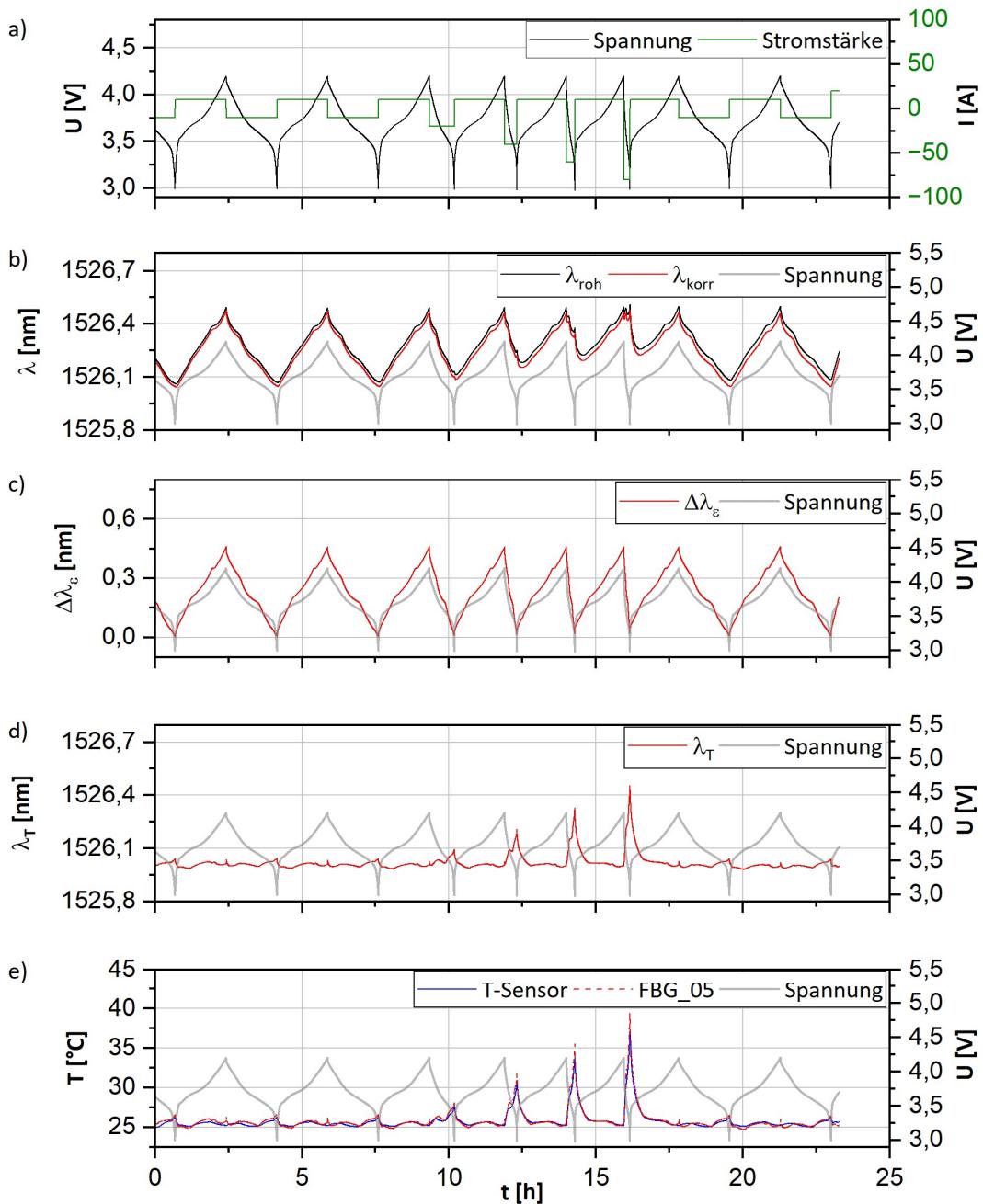


Abb. 9.32: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

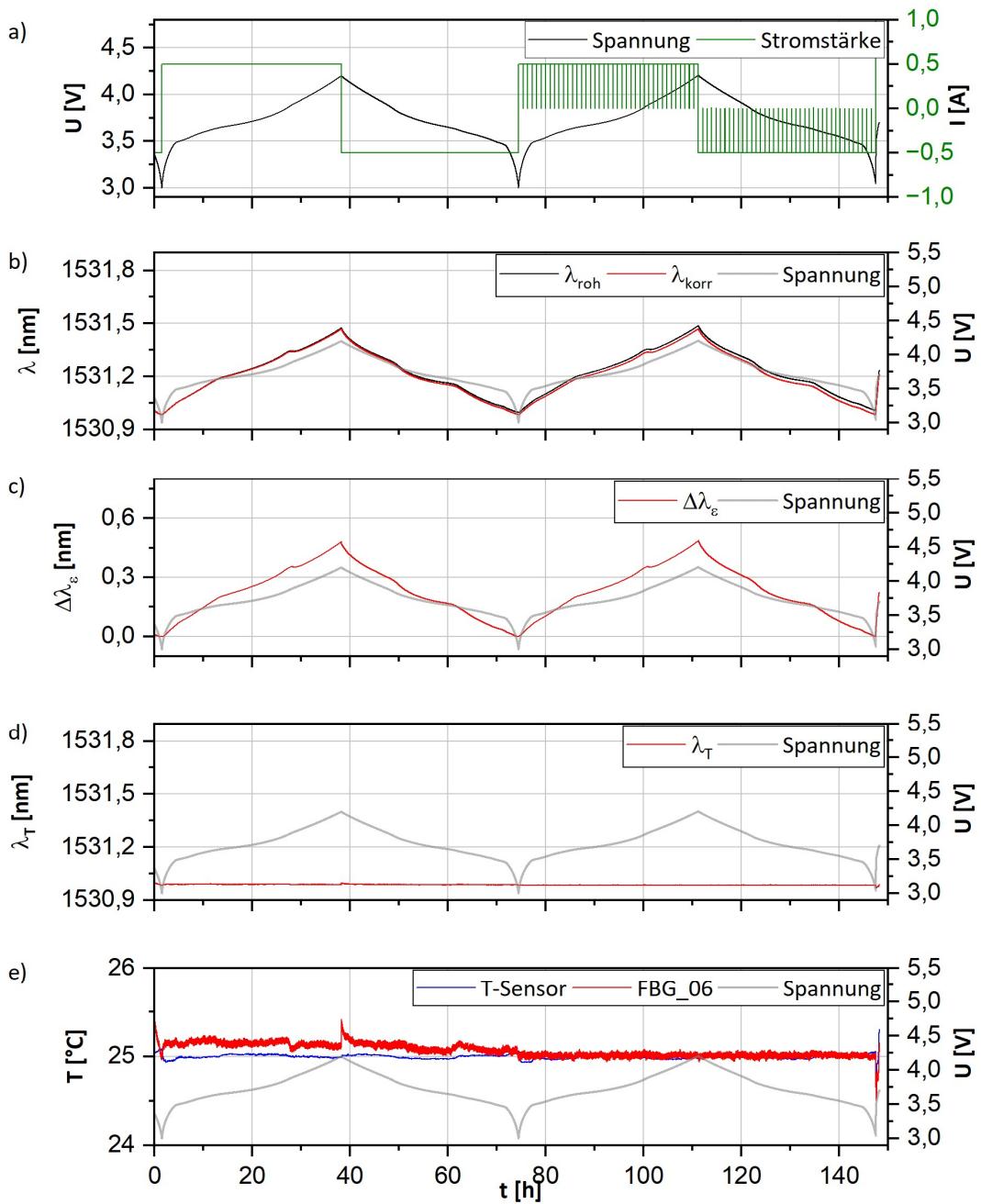


Abb. 9.33: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

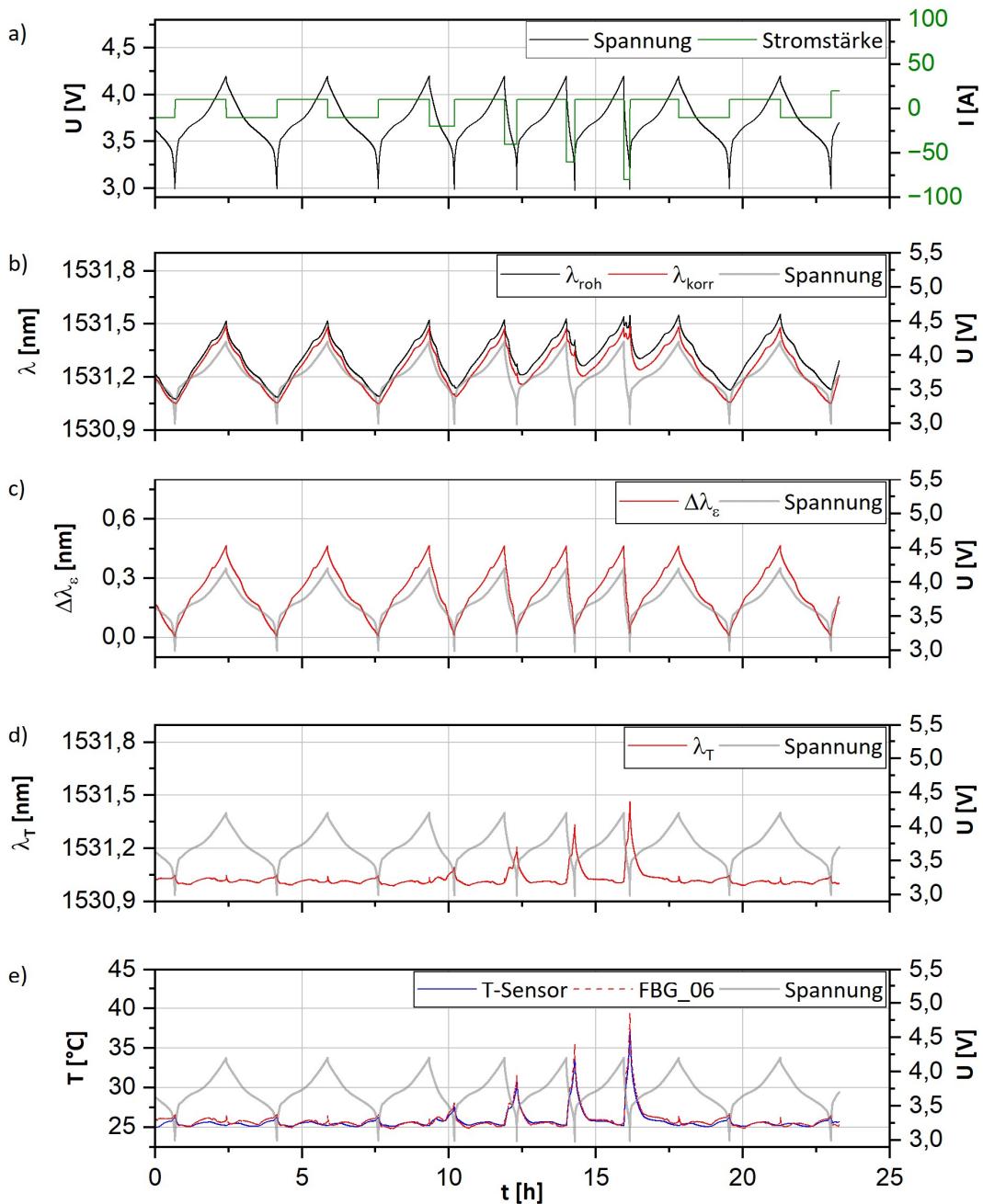


Abb. 9.34: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

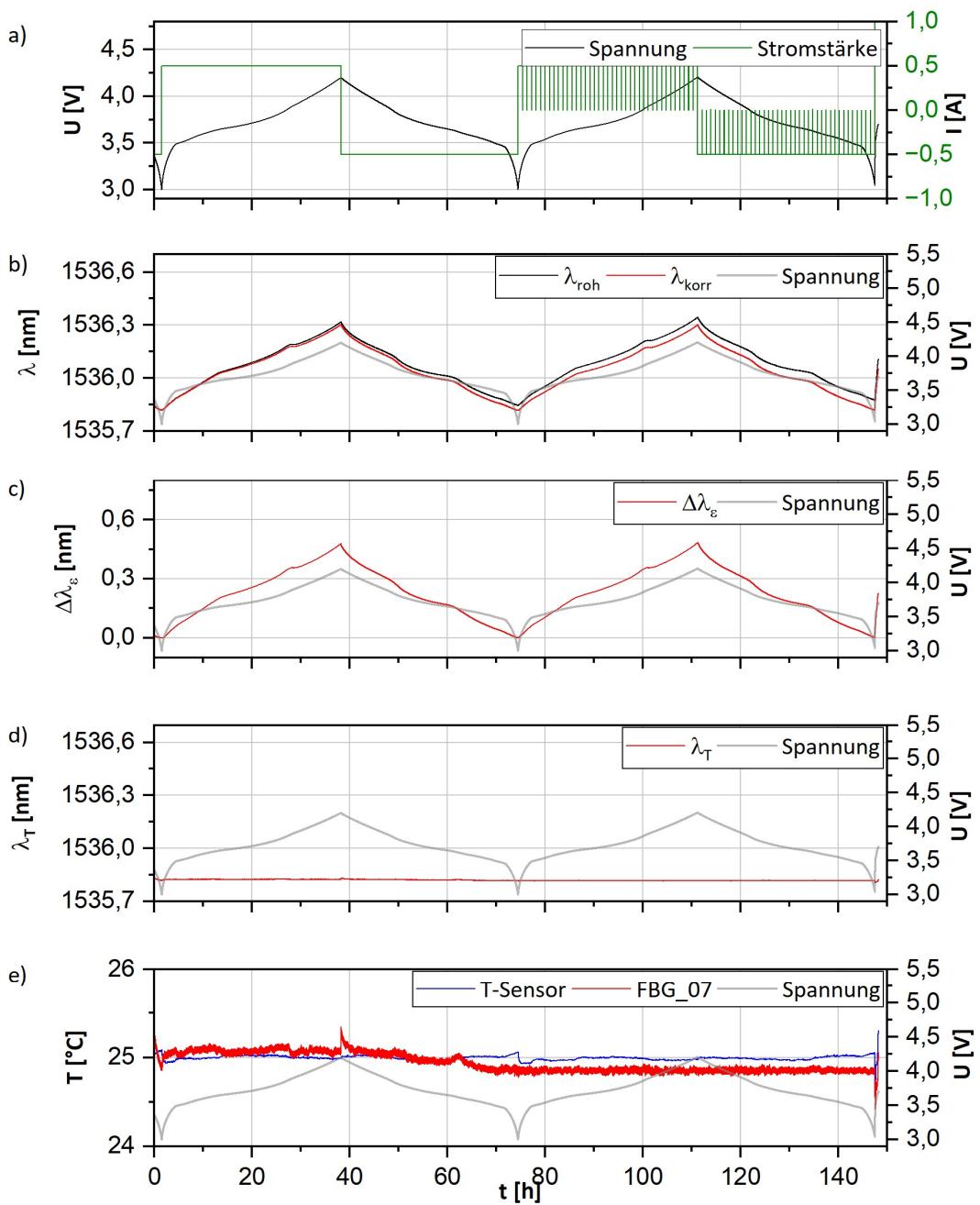


Abb. 9.35: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

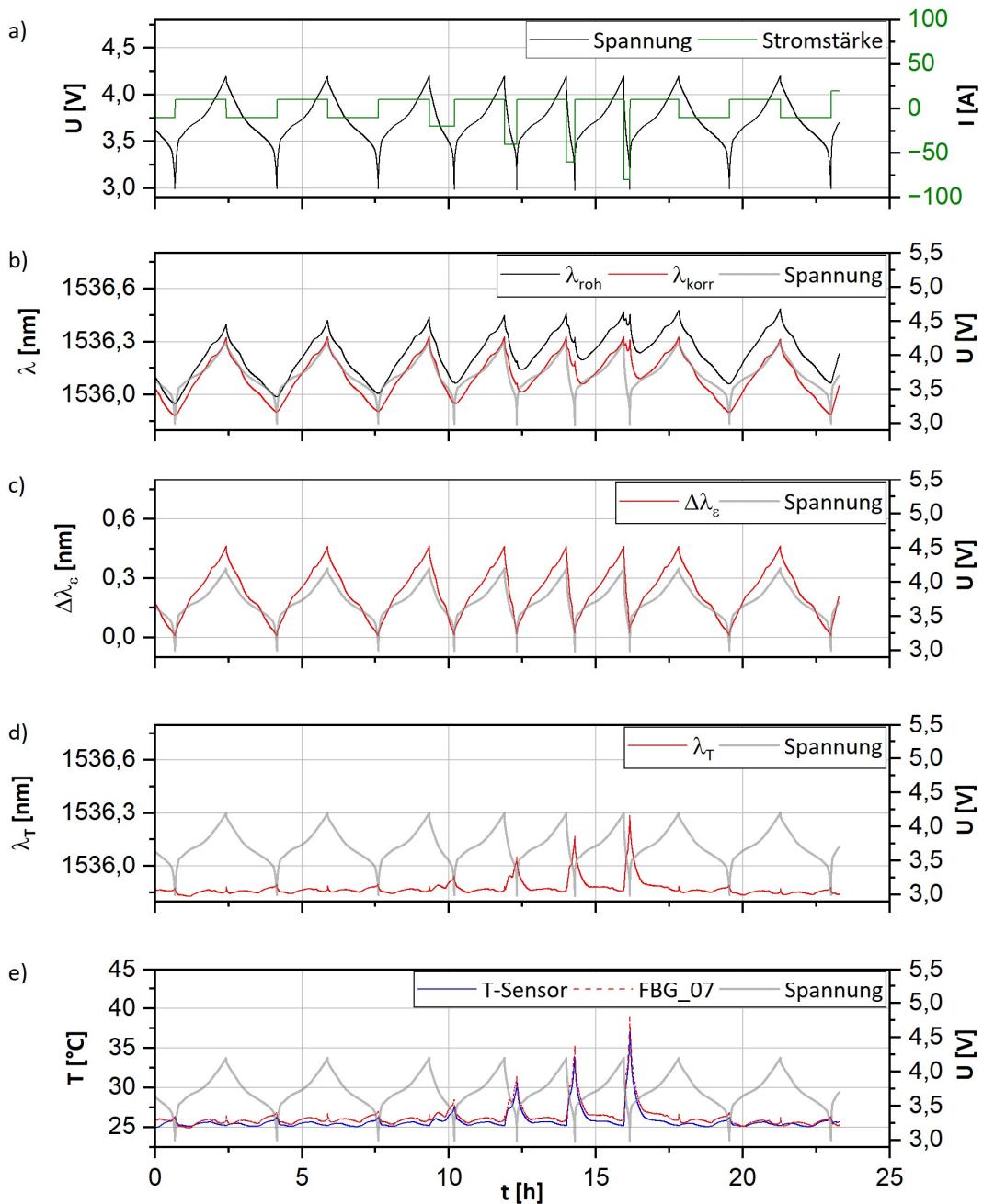


Abb. 9.36: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

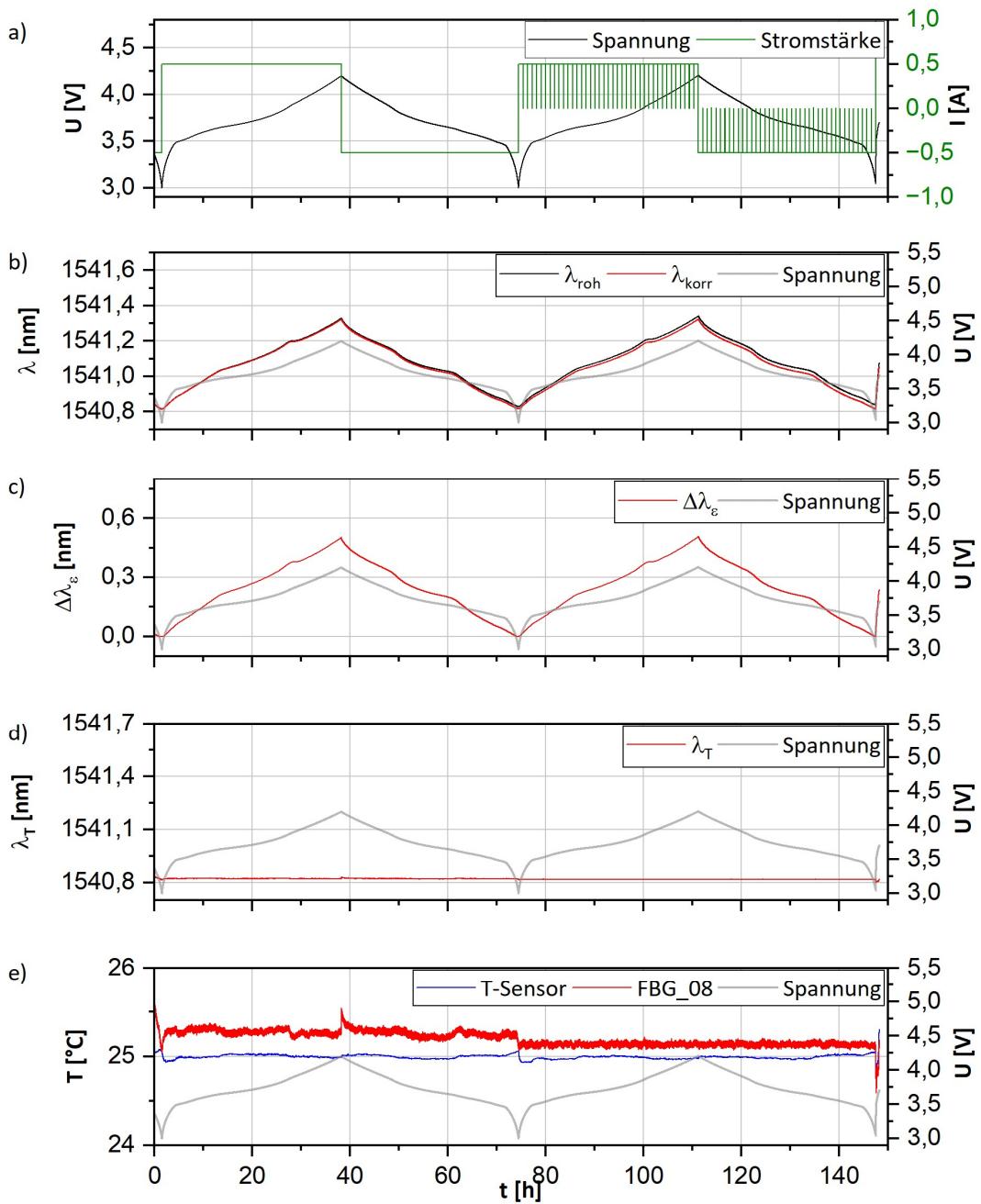


Abb. 9.37: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

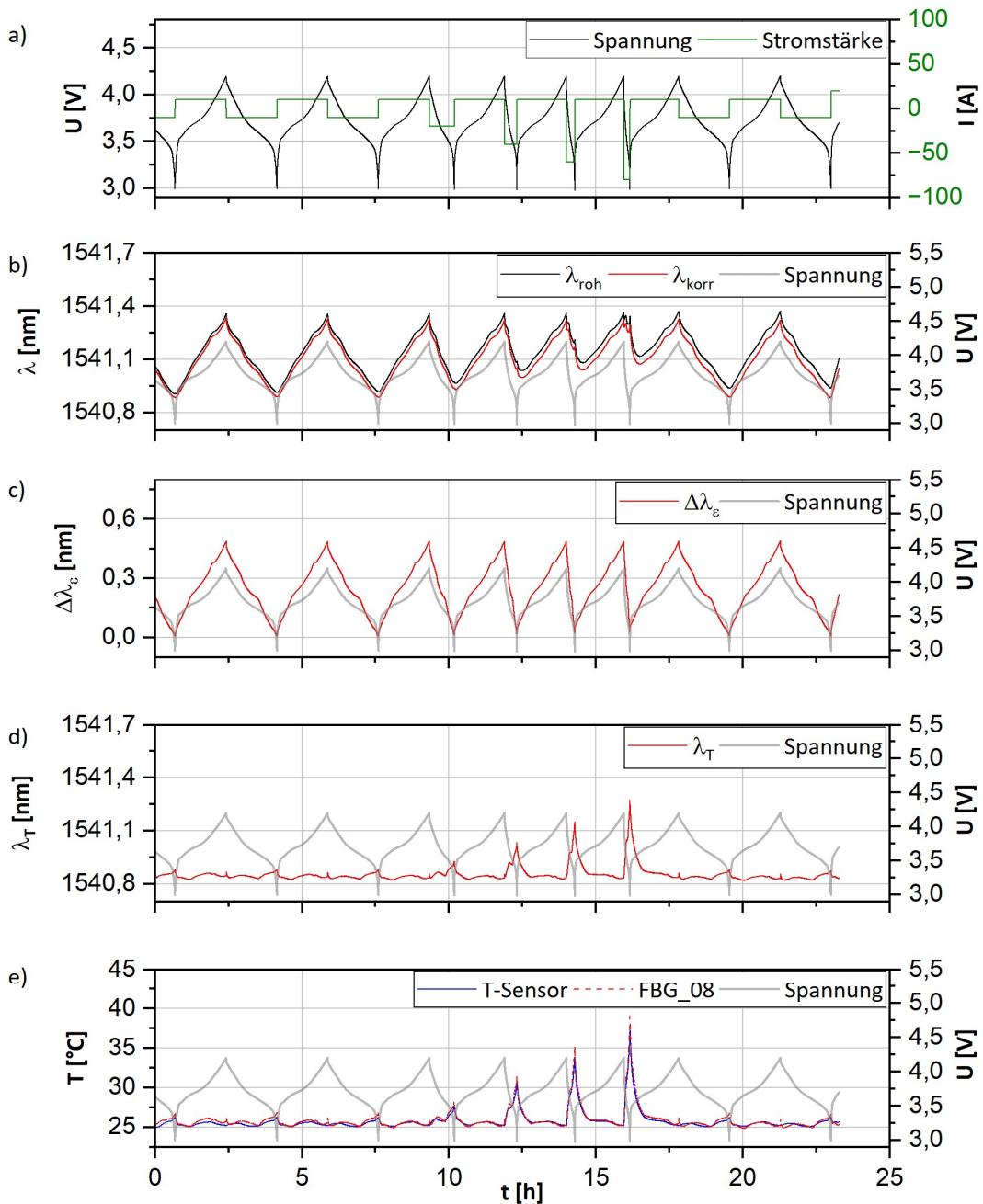


Abb. 9.38: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

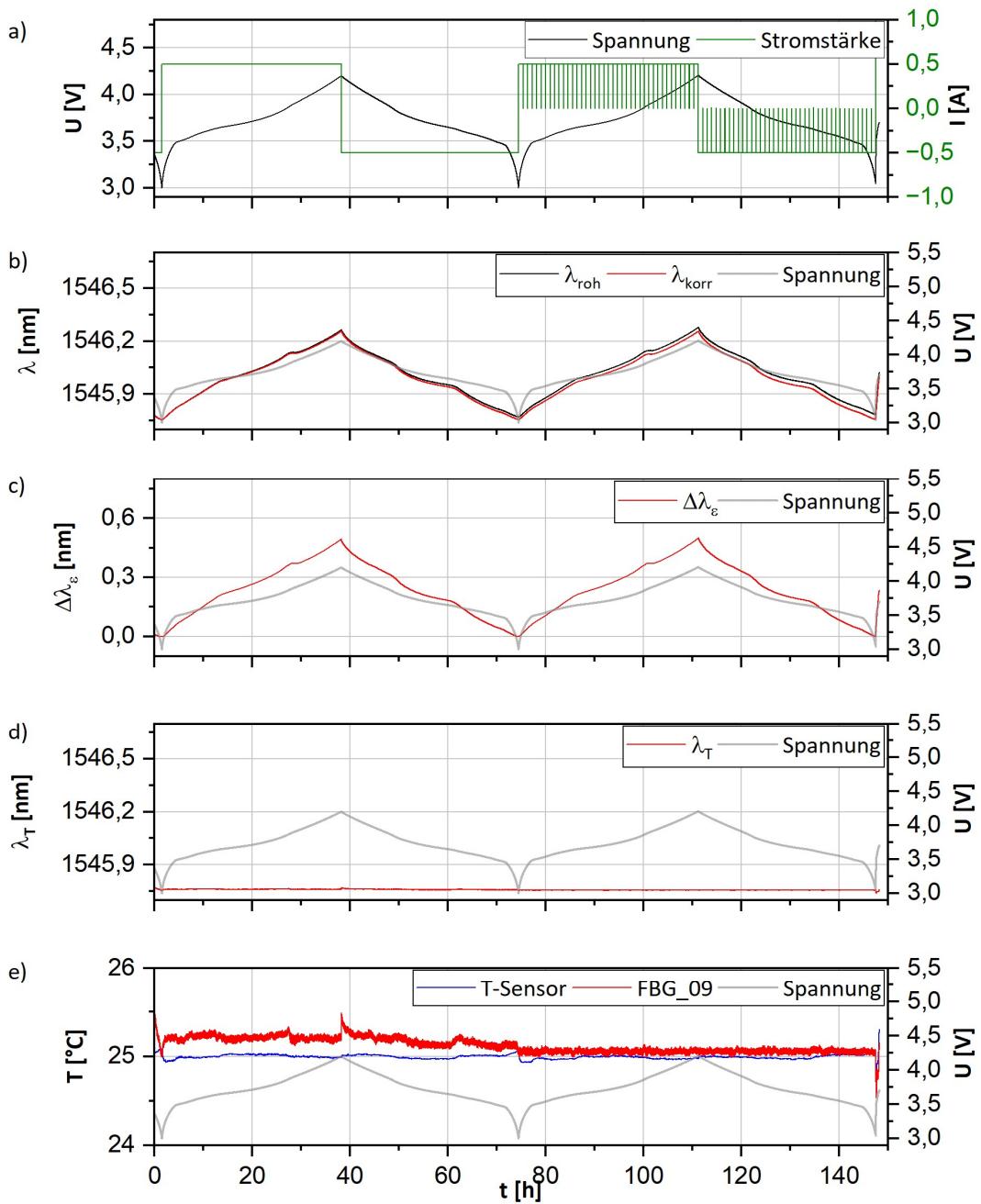


Abb. 9.39: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **NCM_18Ah** für Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

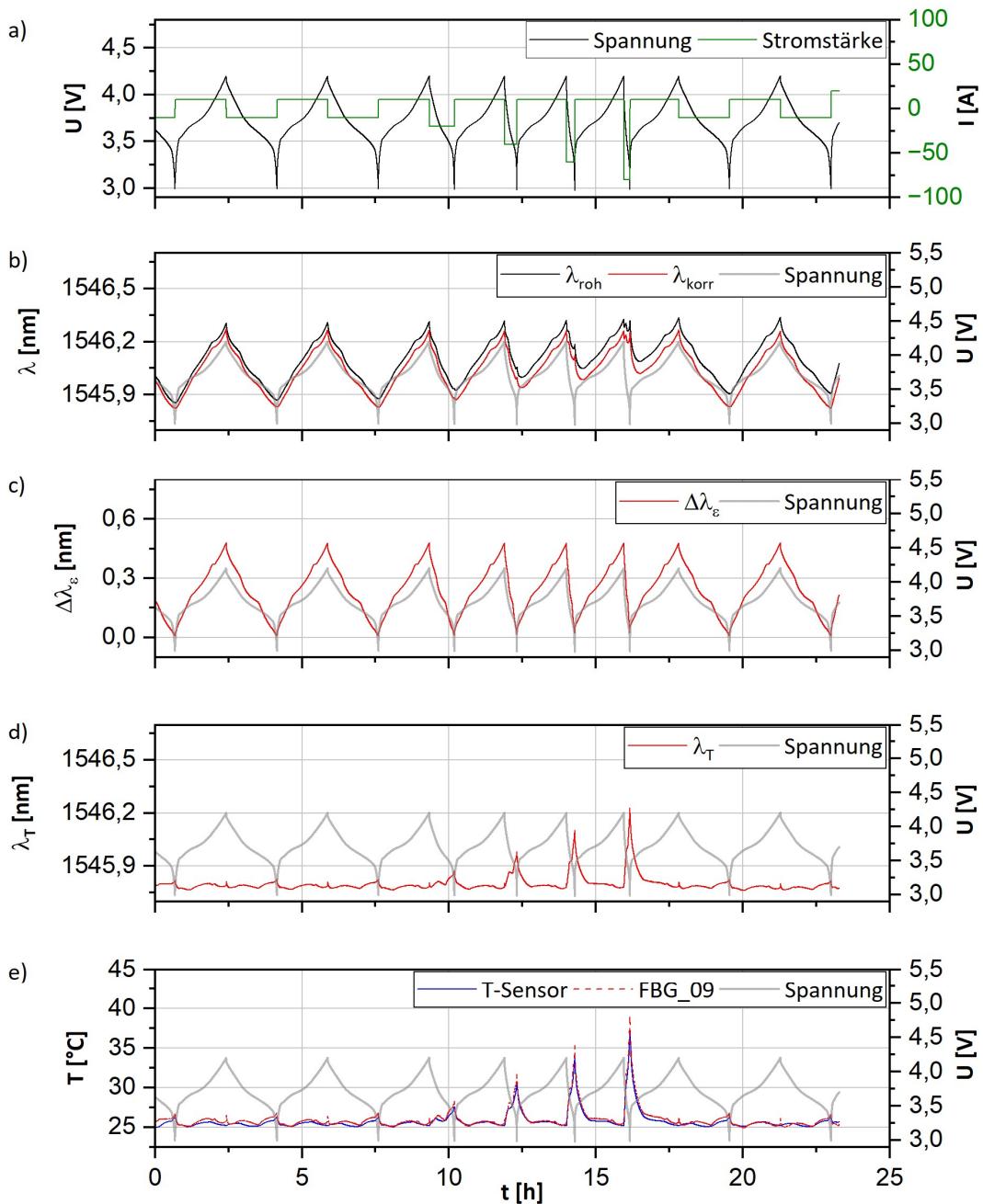


Abb. 9.40: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **NCM_18Ah** für den Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

Tabelle 9.6: Steigungsparameter für den Ladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle **LFP_20Ah**.

Laden										
SoC Bereich [%SoC]	m _{SoC} FBG_01 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_02 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_03 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_04 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_05 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_06 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_07 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_08 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_09 [nm/Ah]	
0-1	70,474	120,213	112,609	84,119	98,992	88,476	84,15	112,233	73,202	
1-2	41,162	40,061	37,436	36,573	40,061	36,561	35,801	35,803	34,346	
2-3	44,423	49,489	49,569	46,733	44,279	44,255	40,064	41,044	44,293	
3-4	38,347	42,065	41,094	37,386	37,39	41,018	36,579	37,394	35,809	
4-5	45,627	48,075	52,673	46,733	49,489	46,713	45,479	41,044	41,051	
5-6	60,361	58,023	54,376	56,079	52,582	50,958	50,993	54,288	49,507	
6-7	62,606	70,114	70,275	62,31	67,308	62,275	64,725	56,098	56,112	
7-8	76,919	70,114	99,315	84,119	76,489	105,05	76,498	80,151	80,18	
8-9	94,134	240,511	93,778	112,158	153,013	88,476	99,007	112,233	129,588	
9-10	345,294	187,035	867,236	186,93	140,256	209,902	336,98	153,082	129,588	
10-11	130,699	88,569	140,904	129,413	140,256	140,022	99,007	140,315	120,32	
11-12	89,145	153,013	93,778	105,148	98,992	105,05	99,007	76,506	76,532	
12-13	213,718	421,122	140,905	140,198	153,013	140,022	129,488	337,151	210,759	
13-14	60,36	54,279	70,275	62,31	62,322	67,255	62,327	50,997	54,301	
14-15	130,696	140,256	120,687	98,963	129,463	112,046	105,198	105,214	120,32	
15-16	84,66	84,14	112,61	98,963	88,569	84,055	99,007	99,022	99,065	
16-17	113,121	153,013	93,778	120,169	120,213	105,05	80,142	105,214	84,192	
17-18	84,66	80,132	105,546	73,147	73,163	73,099	105,198	88,593	76,533	
18-19	70,474	73,163	76,681	84,119	88,569	84,056	70,121	60,106	70,15	
19-20	105,994	84,14	99,314	98,963	84,14	93,387	80,142	88,593	76,532	
20-21	113,122	88,569	105,545	105,148	105,181	98,876	93,504	84,161	88,628	
21-22	70,474	112,196	70,275	93,465	84,14	88,476	70,121	93,517	76,532	
22-23	99,713	93,491	188,187	84,119	93,491	105,05	120,234	76,506	88,628	
23-24	60,36	70,114	67,457	70,099	58,023	57,983	50,993	62,333	52,603	
24-25	99,712	76,489	73,338	76,471	105,181	70,055	84,15	60,106	70,15	
25-26	99,713	112,196	120,688	105,148	93,491	186,618	88,581	105,214	80,18	
26-27	76,918	88,569	73,338	73,147	98,992	64,669	88,581	67,322	99,065	
27-28	80,604	98,992	84,372	93,465	84,14	88,476	70,121	93,517	70,15	
28-29	76,918	84,14	112,609	64,707	80,132	70,055	73,171	64,732	64,75	
29-30	141,705	129,463	112,609	93,465	84,14	105,05	76,498	70,128	67,342	
30-31	67,641	58,023	84,373	93,465	98,992	105,05	88,581	70,128	88,628	
31-32	154,74	280,63	242,42	210,296	140,256	120,041	210,494	562,667	210,757	
32-33	-274,548	-420,067	340,57	70968652,87	-335916,893	-847,563	562,196	210,56	848,609	
33-34	99,712	88,569	120,687	88,546	98,992	105,05	84,15	99,021	84,192	
34-35	286,493	843,299	-28005,373	841,177	843,298	279,695	1695,07	-168272,799	564,078	
35-36	99,713	153,013	112,61	88,546	98,992	120,041	88,581	93,517	93,556	
36-37	-13174,3	336,812	1789,9	-1682,414	843,298	111894,617	1695,07	562,667	848,604	
37-38	94,134	129,463	105,545	88,546	105,181	105,05	105,198	99,022	105,264	
38-39	1928,668	1690,842	-1587,036	1682,335	1690,837	557,995	336,98	337,149	337,655	
39-40	154,74	112,196	130,014	120,169	129,463	140,022	153,047	153,082	129,588	
40-41	1929,055	-1673,98	867,273	336,473	-335686,927	1657,421	336,98	421,649	-1653,435	
41-42	89,145	153,013	211,888	186,93	129,463	167,985	153,047	153,082	112,289	
42-43	154,742	120,213	80,343	105,148	105,181	105,05	99,007	88,593	112,289	
43-44	585,724	-1673,992	-816,658	-841,197	-1673,997	419,019	336,98	1699,365	337,655	
44-45	1928,668	561,729	427,007	168,237	240,511	239,824	421,383	240,683	281,215	
45-46	73,556	88,569	73,339	80,113	98,992	105,05	88,581	84,161	88,628	
46-47	286,493	153,013	427,007	336,473	187,035	209,902	153,047	210,56	-1653,474	
47-48	213,718	-839,081	283,239	560,787	843,303	335,463	336,981	337,151	564,087	
48-49	189,621	84,14	169,254	105,148	98,992	129,264	120,234	88,593	54,301	
49-50	189,621	1690,842	340,567	240,338	336,812	419,019	153,047	240,683	-209,838	
50-51	141,708	129,463	120,688	112,158	140,256	120,041	187,086	129,513	120,32	
51-52	213,711	280,63	211,889	186,93	153,013	129,264	120,234	280,864	153,187	
52-53	80,604	80,132	112,61	98,963	93,491	140,022	88,581	70,128	80,18	
53-54	94,133	120,213	120,687	93,465	105,181	112,046	120,234	120,256	112,289	
54-55	-407,573	-839,085	1789,978	-420,596	-420,068	-1708,074	421,383	-168157,448	-833,895	
55-56	89,146	88,569	99,315	70,099	70,114	70,055	67,315	64,732	76,532	
56-57	121,277	210,429	188,187	152,943	280,63	152,734	240,597	187,139	153,187	

57-58	105,996	120,213	120,689	129,413	112,196	129,264	93,504	93,517	129,588
58-59	94,134	88,569	93,778	67,295	70,114	80,056	80,142	84,161	58,048
59-60	89,145	105,181	112,609	112,158	140,256	88,476	93,504	84,161	120,32
60-61	52,785	62,322	54,376	46,733	54,279	50,958	48,078	54,288	51,008
61-62	76,918	105,181	93,778	84,119	88,569	76,419	84,15	129,513	80,18
62-63	58,27	56,089	64,857	54,27	60,096	46,713	49,493	50,997	49,507
63-64	31,82	31,746	31,19	32,353	31,746	31,734	29,519	30,594	30,052
64-65	434,464	1690,842	572,251	-560,796	-336147,424	111894,631	-838,049	-1665,721	564,078
65-66	-206,986	1690,86	-549,76	-560,796	-335457,027	-563,622	-224168,585	-1665,687	-418,76
66-67	105,994	93,491	112,609	98,963	98,992	98,876	105,198	105,214	99,065
67-68	189,627	561,731	188,189	210,296	240,512	209,902	240,597	280,865	187,295
68-69	60,36	64,719	54,376	56,079	56,089	54,244	49,493	52,591	48,092
69-70	70,474	73,163	105,545	62,31	84,14	70,055	70,121	80,151	80,18
70-71	67,641	58,023	60,214	54,27	54,279	54,244	49,493	46,746	49,507
71-72	54,495	52,582	43,204	41,034	44,279	50,958	40,064	41,044	42,078
72-73	49,669	60,096	99,315	56,079	67,308	56,051	62,327	54,288	62,351
73-74	44,422	45,476	45,544	35,795	39,13	39,111	35,801	39,134	35,809
74-75	51,179	58,023	54,376	50,981	54,279	57,983	49,493	46,746	52,603
75-76	44,423	46,739	41,094	38,236	44,279	41,018	36,579	37,394	39,141
76-77	41,162	43,143	40,114	39,125	39,13	41,018	37,392	39,134	35,809
77-78	41,162	44,279	49,569	35,795	39,13	44,255	36,579	39,134	44,293
78-79	41,162	49,489	45,544	39,125	46,739	44,255	42,067	42,07	38,251
79-80	33,071	37,39	35,841	30,042	35,799	32,978	30,046	32,994	35,062
80-81	42,194	42,065	41,094	35,049	36,577	41,018	35,801	34,341	34,346
81-82	43,28	52,582	60,214	45,47	49,489	45,451	41,041	45,482	48,092
82-83	35,143	36,577	32,391	29,515	32,991	32,344	29,519	30,594	30,052
83-84	37,493	40,061	51,074	34,334	41,039	40,042	35,055	37,394	41,051
84-85	33,071	39,13	33,027	32,353	34,338	34,324	31,159	31,749	32,364
85-86	36,675	40,061	39,18	29,515	35,053	36,561	31,747	33,654	33,659
86-87	34,424	32,991	35,093	30,589	32,356	29,508	30,046	30,594	30,598
87-88	28,577	37,39	37,436	31,743	35,053	35,038	29,519	32,994	32,364
88-89	28,099	29,518	29,546	23,366	28,042	27,573	25,886	27,139	28,523
89-90	36,675	42,065	37,436	32,988	35,053	37,374	35,055	37,394	35,062
90-91	27,191	30,591	31,19	27,58	29,009	27,573	26,29	28,044	29,524
91-92	28,577	31,158	32,391	25,491	31,746	30,034	28,043	30,048	29,015
92-93	25,934	27,137	25,907	24,741	24,384	25,877	23,698	24,744	25,89
93-94	29,071	32,991	32,391	27,135	30,045	29,508	28,043	32,994	31,165
94-95	25,934	28,517	28,068	25,491	26,289	26,281	27,138	30,594	28,523
95-96	30,66	31,746	30,622	28,04	29,009	30,034	29,519	34,341	31,165
96-97	22,774	24,743	24,763	23,046	22,138	22,73	23,698	27,139	22,74
97-98	26,34	29,009	29,037	25,491	24,743	24,377	25,886	27,584	24,747
98-99	28,577	27,137	28,544	29,006	25,492	26,281	25,113	28,52	22,142
99-100	27,192	27,582	25,514	24,382	24,743	22,73	23,698	23,699	21,034

Tabelle 9.7: Steigungsparameter für den Entladeschritt der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ für die Sensoren FBG_01 bis FBG_09 der Zelle LFP_20Ah.

Entladen									
SoC Bereich [%SoC]	m _{SoC} FBG_01 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_02 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_03 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_04 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_05 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_06 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_07 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_08 [nm/Ah]	m _{SoC} FBG_09 [nm/Ah]
100-99	4,583	4,992	4,948	4,381	4,572	4,547	4,303	4,475	4,292
99-98	7,643	8,37	8,538	7,099	7,682	7,754	7,069	7,347	7,22
98-97	9,138	10,648	10,781	8,997	9,725	10,26	8,997	9,244	9,398
97-96	12,451	13,568	13,453	11,217	12,65	12,282	11,291	11,848	11,847
96-95	13,03	14,138	14,373	11,849	13,678	13,355	12,65	13,042	12,744
95-94	19,092	19,118	19,55	16,825	17,167	17,348	15,723	17,167	16,655
94-93	18,263	20,517	19,78	16,178	18,903	17,713	16,657	17,524	17,896
93-92	19,999	23,366	23,348	19,339	21,296	21,855	19,562	21,028	20,025
92-91	22,697	23,046	21,281	19,119	21,849	20,775	20,028	20,769	20,514
91-90	23,992	26,287	28,978	23,697	25,49	23,053	22,734	24,38	25,105

90-89	26,652	30,042	28,014	24,384	27,135	27,144	24,033	26,702	25,486
89-88	30,52	32,987	30,012	27,137	31,154	28,049	26,703	29,003	28,508
88-87	38,128	49,478	52,479	38,238	43,135	39,141	40,052	40,05	41,019
87-86	36,475	34,333	38,186	30,591	33,646	30,053	31,153	39,119	31,735
86-85	34,247	37,385	36,528	30,591	35,048	34,347	30,04	32,349	35,039
85-84	43	46,729	49,398	40,059	42,057	37,401	40,052	45,46	41,019
84-83	41,929	49,478	39,073	42,062	43,135	42,078	41,029	40,05	42,044
83-82	47,896	54,265	59,96	44,276	58,007	58,047	48,061	54,256	57,982
82-81	41,929	48,064	54,169	43,141	45,467	42,078	42,054	38,23	39,112
81-80	57,762	70,089	54,169	49,485	58,007	56,111	54,261	76,442	80,052
80-79	52,369	50,977	49,398	39,128	46,729	44,294	41,029	44,264	48,047
79-78	83,592	80,1	139,51	98,97	93,446	84,188	93,433	88,506	93,381
78-77	57,763	70,089	57,897	58,017	62,303	64,749	56,069	60,067	64,668
77-76	50,788	56,074	59,96	46,736	56,074	45,491	54,261	57,997	50,958
76-75	87,961	105,123	76,269	80,119	80,099	88,622	64,693	67,273	73,096
75-74	66,958	60,078	64,562	64,711	70,089	62,349	76,451	73,12	84,051
74-73	119,093	168,165	277,639	129,423	152,884	168,502	105,106	129,323	120,028
73-72	151,197	152,884	88,273	93,472	112,129	88,622	84,093	120,092	112,035
72-71	79,635	80,1	98,622	84,125	80,1	88,622	112,11	98,912	88,471
71-70	72,748	88,529	83,873	80,119	80,099	73,2	88,517	84,082	88,471
70-69	151,201	152,884	208,746	152,954	152,884	168,502	129,348	210,049	140,004
69-68	79,635	112,129	67,138	80,119	120,135	80,176	88,517	88,506	88,471
68-67	-1928,8	336,161	816,714	560,834	152,884	210,707	280,065	1665,835	1653,588
67-66	128,164	186,839	332,506	152,954	240,184	210,707	280,066	240,013	239,757
66-65	407,609	168,165	549,82	336,5	152,884	210,707	335,995	140,091	120,028
65-64	57,763	80,099	50,892	70,104	60,078	67,34	54,261	73,12	70,053
64-63	119,093	112,129	167,246	112,166	240,184	153,163	129,348	105,09	93,381
63-62	138,731	112,129	208,744	186,944	140,149	140,383	112,11	105,09	167,955
62-61	151,2	336,162	139,51	186,944	129,373	140,383	140,12	129,323	129,249
61-60	274,571	240,184	414,399	420,625	336,162	422,21	419,836	419,574	152,711
60-59	151,201	140,149	111,719	168,249	140,149	153,163	140,12	120,092	186,581
59-58	236,055	168,165	816,746	280,416	-1690,941	187,256	240,099	279,949	239,758
58-57	151,197	280,181	167,244	240,357	152,884	422,211	168,123	129,323	167,955
57-56	-345,305	-1690,946	-572,274	-71118809,4	1674,123	281,119	-1695,169	168515,502	833,967
56-55	184,328	168,165	139,509	240,357	240,184	240,873	210,115	140,091	186,581
55-54	236,055	280,181	277,639	210,312	186,84	422,207	152,85	240,013	186,581
54-53	-345,305	-421,149	-242,433	-210,311	336632,15	-112056,007	-421,41	-562,703	-337,677
53-52	138,731	168,165	167,244	168,249	152,884	187,256	186,788	186,736	129,249
52-51	-1928,413	1674,118	1587,268	-71113210,3	-336,835	-558,037	838,111	1665,858	-1712,379
51-50	236,049	559,895	332,503	210,312	168,165	187,256	240,099	186,736	186,581
50-49	-345,299	-421,149	-867,24	-280,414	-210,443	-279,716	-337,002	-421,674	-337,676
49-48	166,13	129,373	238,313	186,944	129,373	129,572	152,85	140,091	140,004
48-47	236,047	280,181	139,509	140,208	186,839	168,503	112,11	210,049	152,711
47-46	13202,369	839,148	-340,582	-841,235	-421,148	-834,981	-337,002	558,971	-848,646
46-45	166,126	140,149	167,244	336,5	168,165	281,12	240,099	168,081	140,003
45-44	-898,539	-336,835	-572,274	-841,235	-1690,941	-834,977	-1695,169	-845,466	833,967
44-43	207,014	280,182	139,511	152,954	336,162	187,256	186,788	240,014	239,758
43-42	207,007	186,839	277,635	336,5	140,149	153,163	240,099	168,081	279,601
42-41	-434,464	-280,649	28065,04	-560,826	-561,765	-558,039	838,113	-845,463	-848,646
41-40	184,326	240,184	414,395	280,416	420,097	240,873	240,099	210,049	239,757
40-39	1492,196	210,18	1587,269	841,255	1674,123	563,651	335,995	168515,502	335,327
39-38	138,733	336,162	185,705	186,944	140,149	240,872	335,995	140,091	186,581
38-37	-121,284	-129,472	-99,321	-112,166	-105,189	-120,049	-140,295	-140,324	-140,412
37-36	138,734	210,18	139,511	140,208	105,123	168,502	140,12	168,081	140,004
36-35	236,049	120,135	167,244	168,249	186,839	168,502	152,85	210,049	209,853
35-34	274,579	420,097	332,509	336,5	1674,123	337,512	240,099	279,949	279,602
34-33	151,201	240,184	208,746	152,954	140,149	153,163	335,995	152,815	120,028
33-32	166,128	168,165	152,123	152,954	186,839	281,119	105,106	140,091	152,711
32-31	166,13	420,097	208,746	152,954	336,162	129,572	210,115	140,091	186,581
31-30	92,813	64,699	76,269	88,552	67,286	73,2	64,693	80,08	64,668
30-29	166,13	168,165	167,246	240,357	168,165	153,163	419,838	210,049	239,758
29-28	407,635	336,162	332,511	280,416	1674,129	210,706	168,123	168,081	152,711
28-27	87,961	88,529	76,268	80,119	70,089	80,176	76,451	105,09	73,096
27-26	13202,369	280,182	-572,266	-71163633,3	336863,523	-112133,016	1670,008	240,014	96458,703
26-25	76,035	120,135	76,268	112,166	88,529	88,622	73,128	98,912	93,381

25-24	790,853	186,84	414,412	280,416	240,184	337,511	838,113	186,736	167,956
24-23	407,627	420,097	208,746	420,625	420,098	281,119	419,838	240,013	279,602
23-22	537,932	839,144	816,714	560,834	240,184	563,655	419,836	279,949	239,757
22-21	111,221	76,459	88,274	93,472	112,129	105,254	80,09	93,42	84,051
21-20	184,328	336,161	167,244	152,954	120,135	168,502	168,123	112,091	140,004
20-19	790,82	1674,118	549,835	1682,53	420,098	240,872	419,838	-1699,458	239,758
19-18	274,583	129,373	185,706	240,357	168,165	240,872	240,099	140,091	140,004
18-17	138,73	140,149	208,743	152,954	152,884	129,572	140,12	152,815	186,581
17-16	236,058	420,098	167,246	210,312	210,18	422,206	240,099	186,736	239,758
16-15	166,129	112,129	332,506	420,625	140,149	187,256	210,115	210,049	129,249
15-14	-244,816	-421,149	549,835	-71113210,3	336632,15	-112056,007	419,838	1665,858	96392,454
14-13	-585,711	-336,835	-211,899	-280,414	-561,765	-239,842	-153,058	-240,699	-281,233
13-12	111,22	152,884	139,51	140,208	168,165	129,572	84,093	80,08	152,711
12-11	274,579	240,184	332,509	186,944	186,84	112,278	240,099	279,949	129,249
11-10	128,164	120,135	93,161	120,178	93,446	187,256	140,12	93,42	98,868
10-9	537,977	280,182	549,842	560,834	839,149	563,649	210,115	558,971	557,588
9-8	537,977	336664,269	-1789,787	841,255	240,184	563,649	559,436	279,949	418,796
8-7	55,845	46,729	47,989	54,274	60,078	54,3	56,069	52,561	48,047
7-6	104,325	120,135	119,665	88,552	80,1	80,176	93,433	98,912	93,381
6-5	207,005	186,839	238,309	210,312	240,184	337,514	152,85	186,736	140,003
5-4	79,635	84,103	76,269	80,119	84,104	84,188	105,107	80,081	88,471
4-3	111,22	120,135	88,273	129,423	112,129	120,307	84,093	105,09	93,381
3-2	328,123	186,839	185,705	210,312	129,373	281,119	240,099	129,323	152,711
2-1	-898,497	420,098	-340,582	-420,62	559,898	1708,119	-562,231	-1699,446	-848,646
1-0	468,742	-420,993	185,986	186,845	-1689,427	844,705	160,089	335,788	74,704

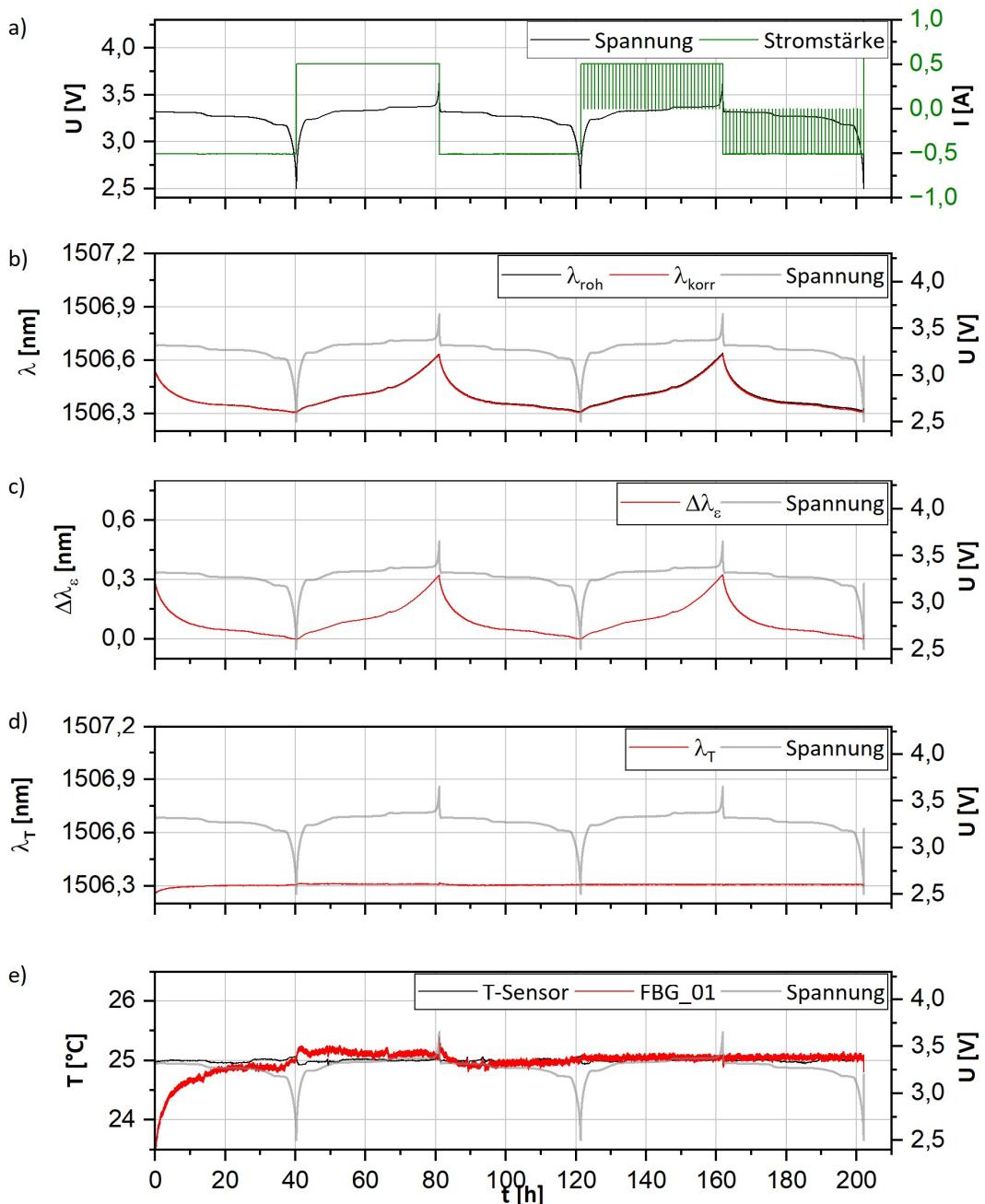


Abb. 9.41: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle LFP_20Ah für Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

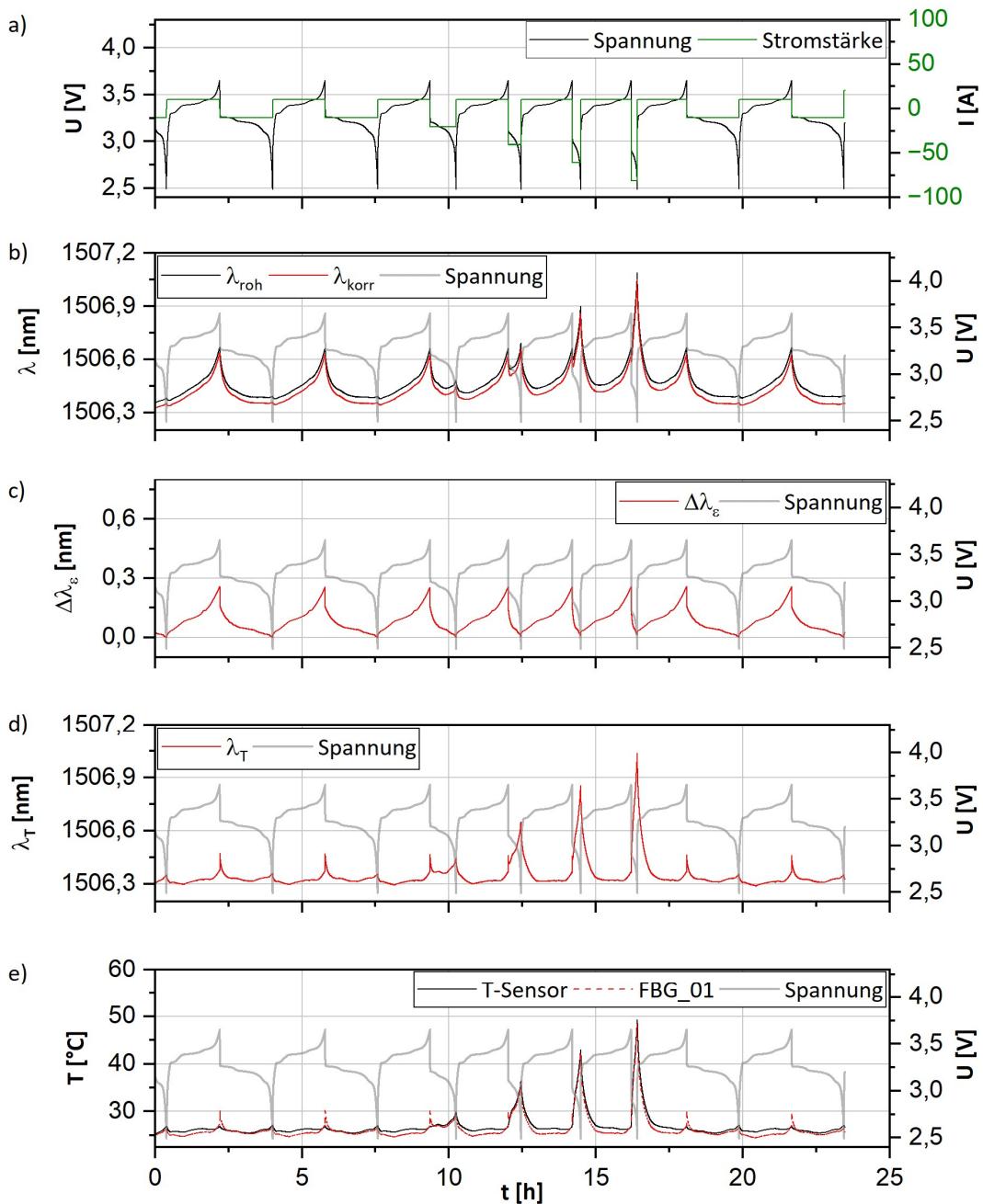


Abb. 9.42: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_01 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_01 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

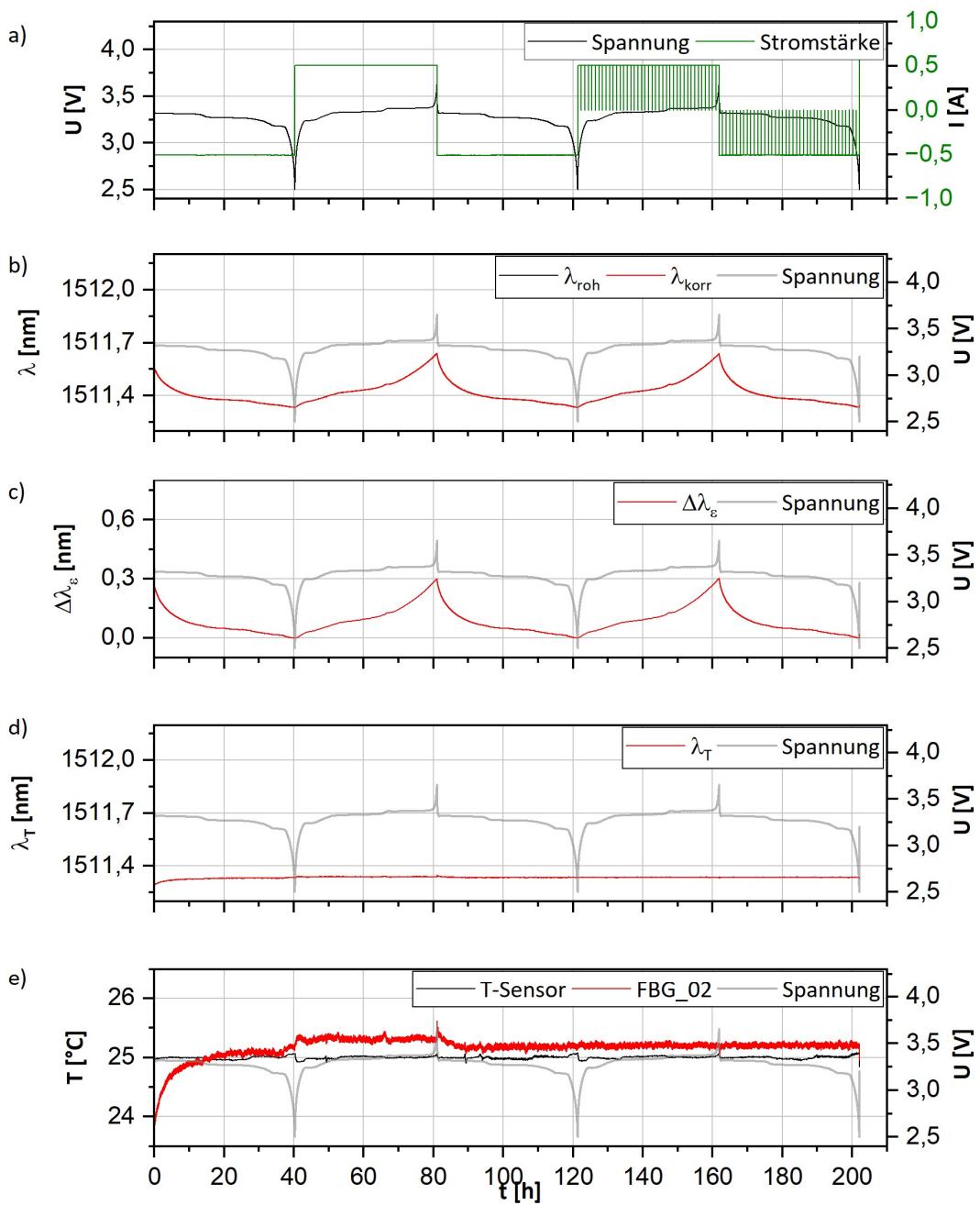


Abb. 9.43: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle LFP_20Ah für Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

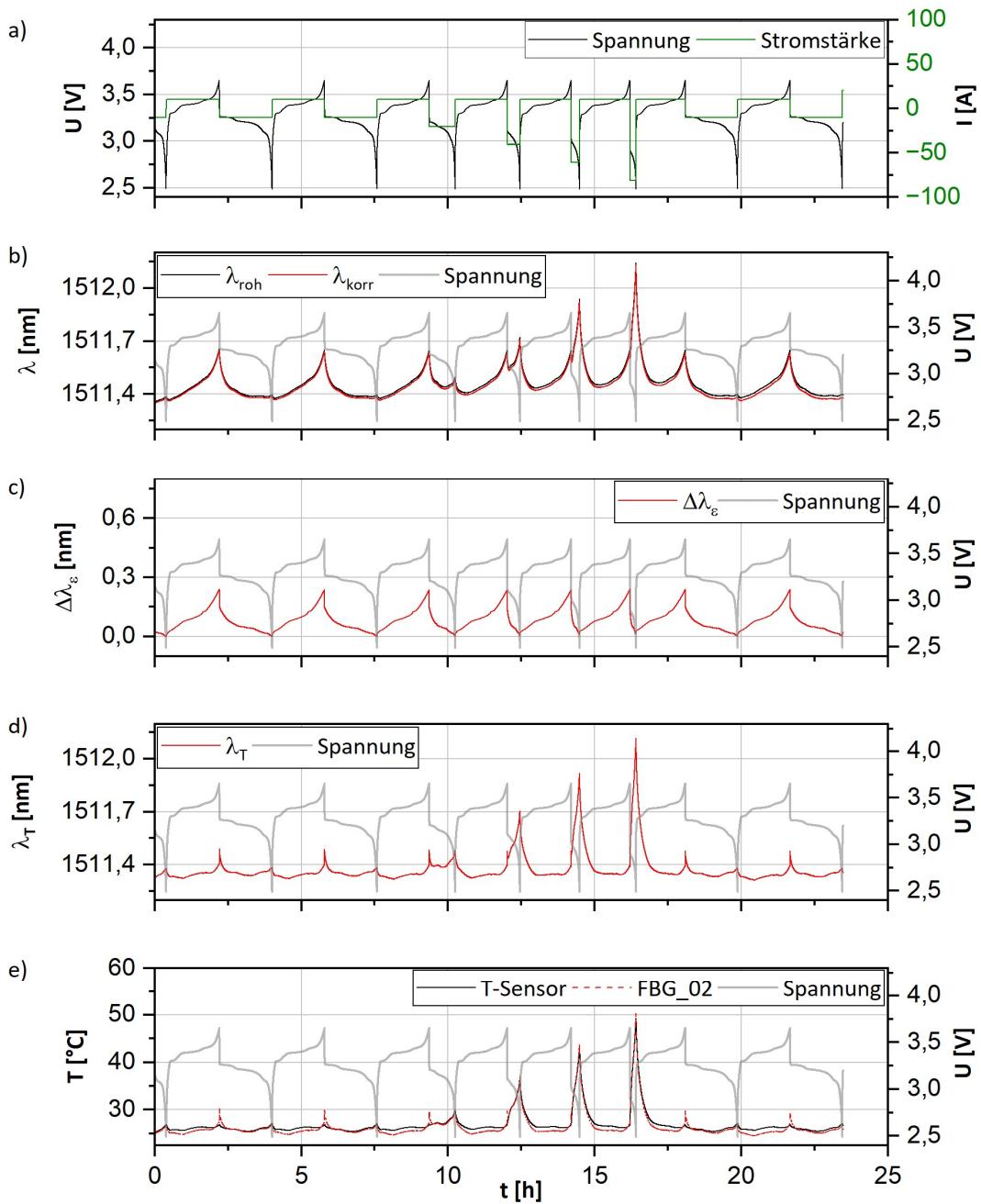


Abb. 9.44: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_02 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_02 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

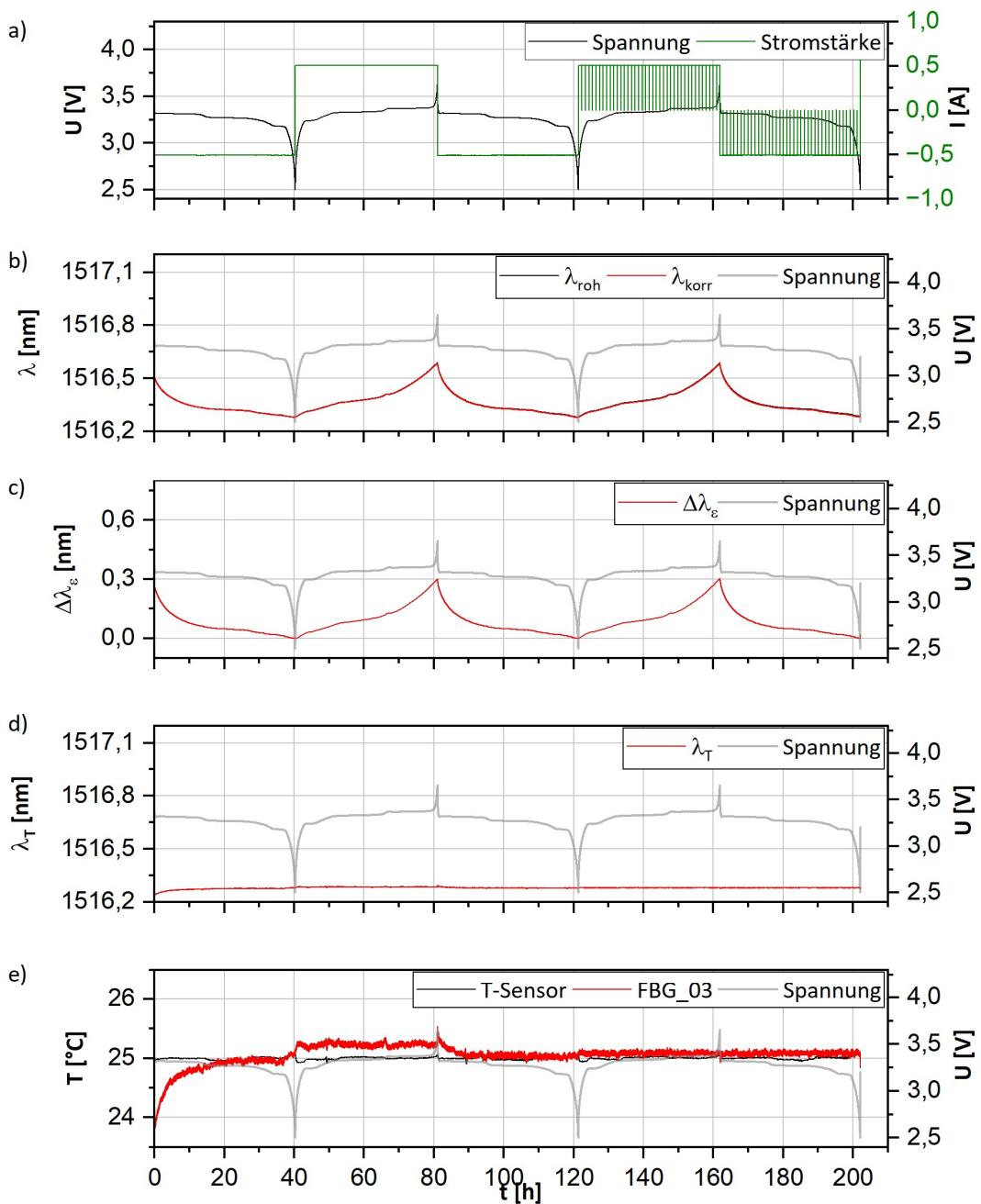


Abb. 9.45: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle LFP_20Ah für Sensor FBG_03 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_03 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

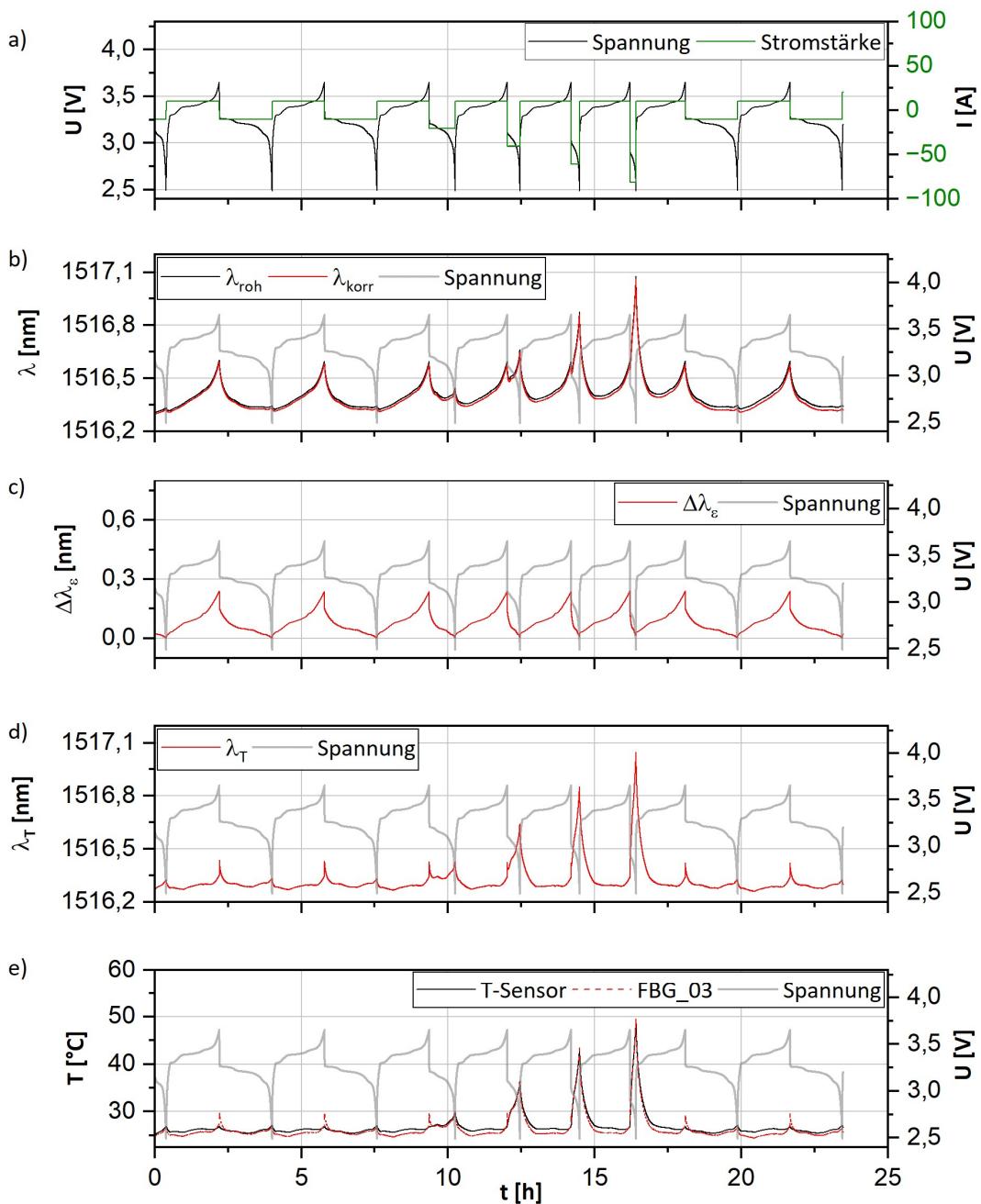


Abb. 9.46: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor **FBG_03** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_03** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

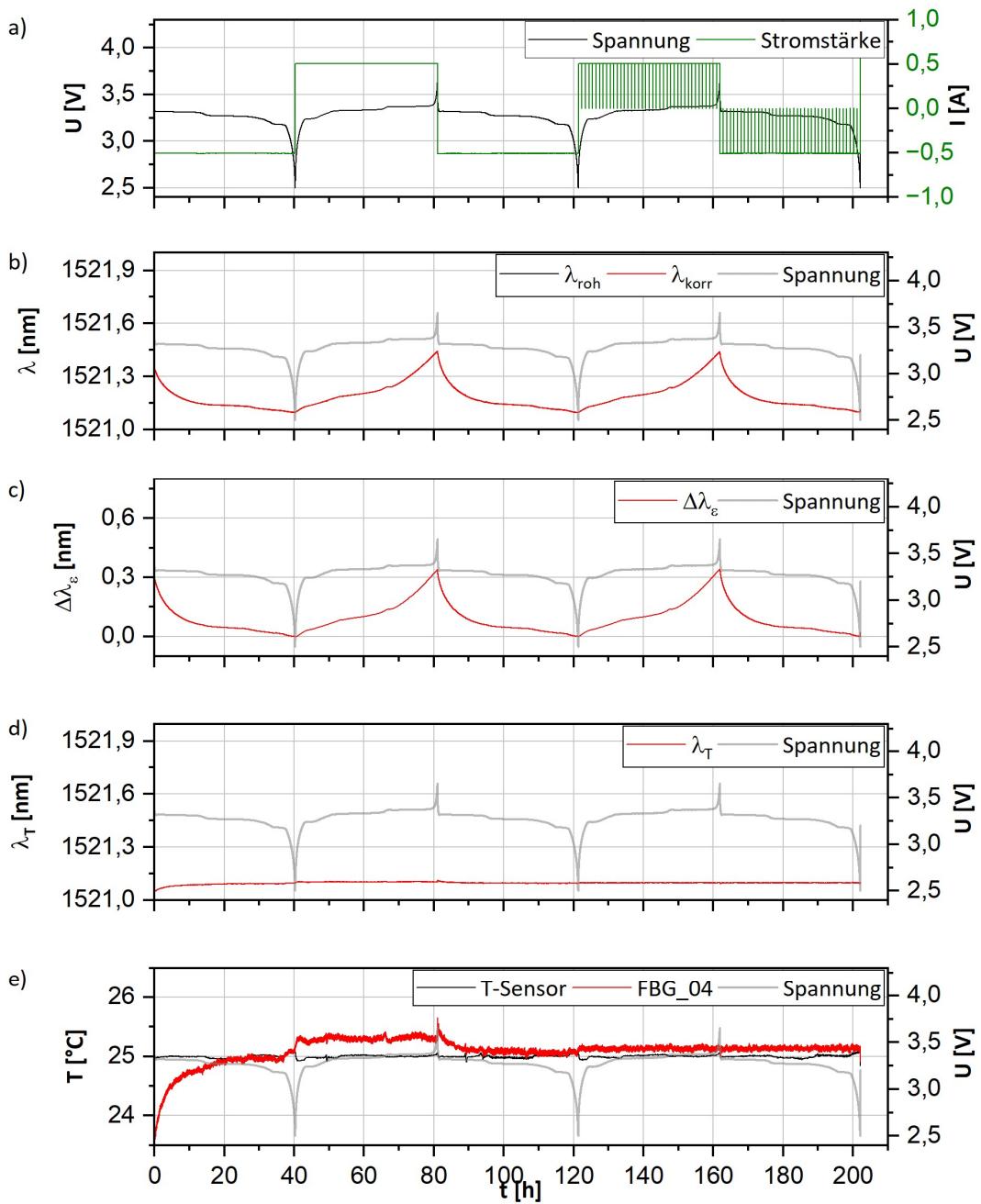


Abb. 9.47: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **LFP_20Ah** für Sensor **FBG_04** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_04** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

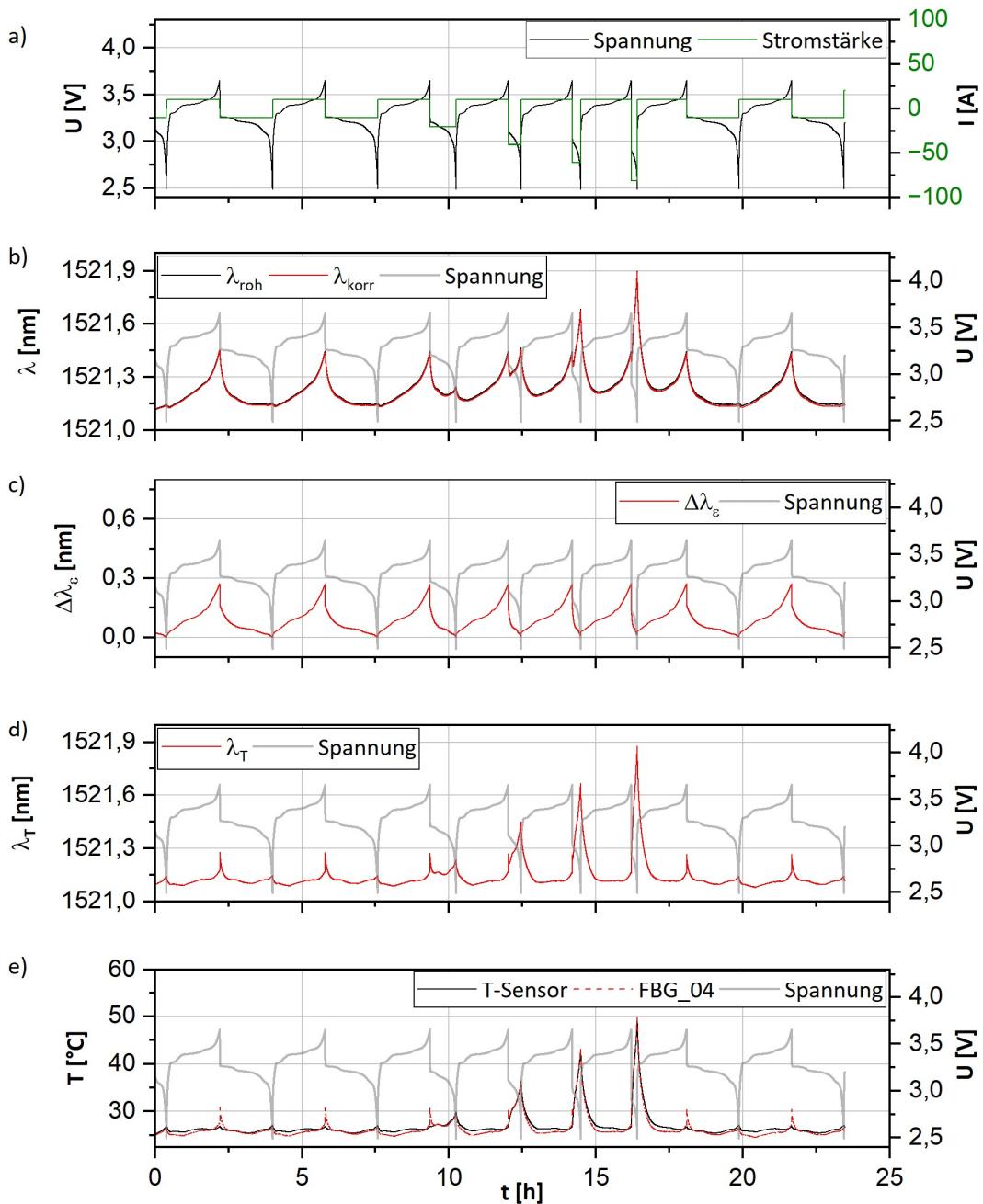


Abb. 9.48: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_04 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_04 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

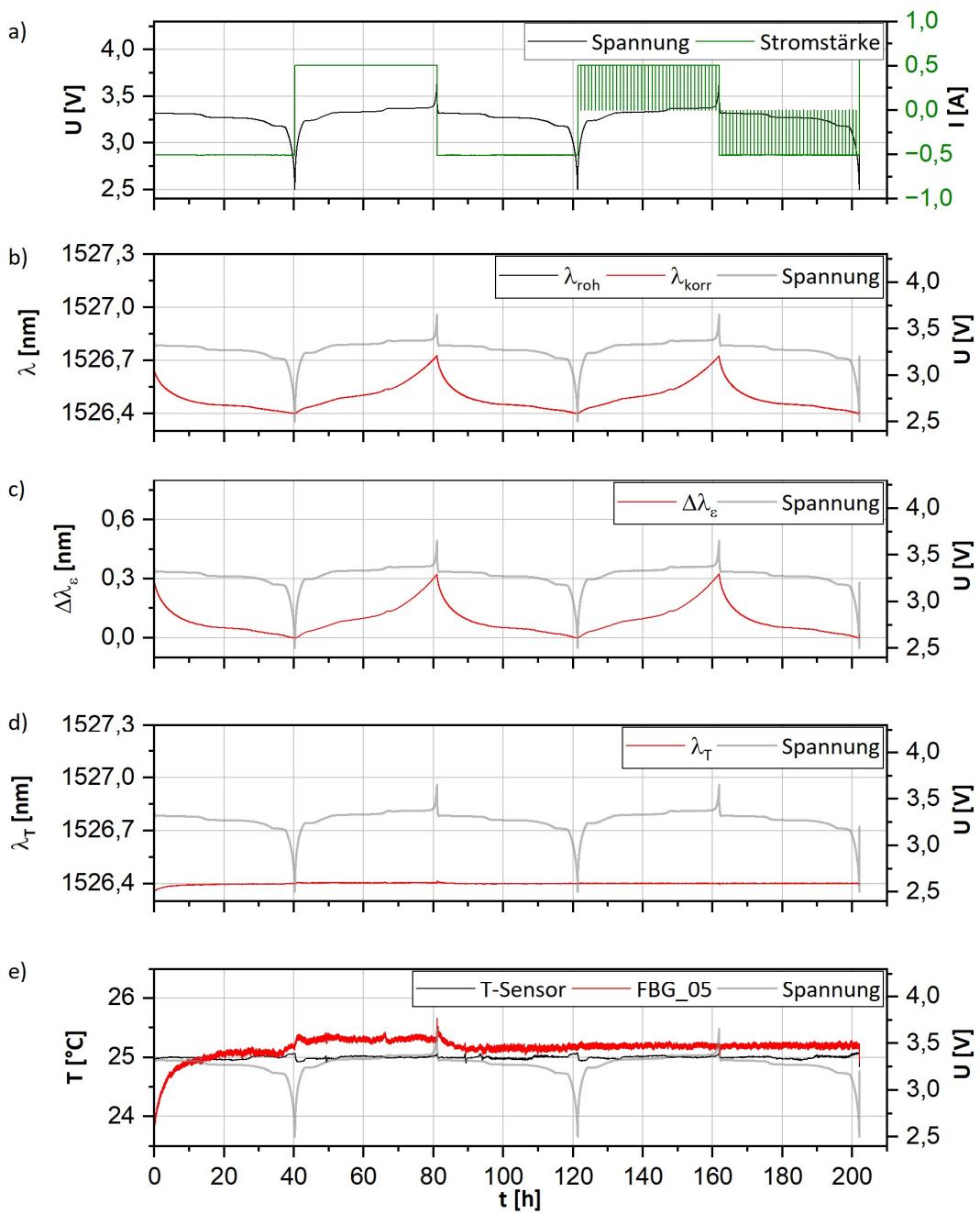


Abb. 9.49: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **LFP_20Ah** für Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

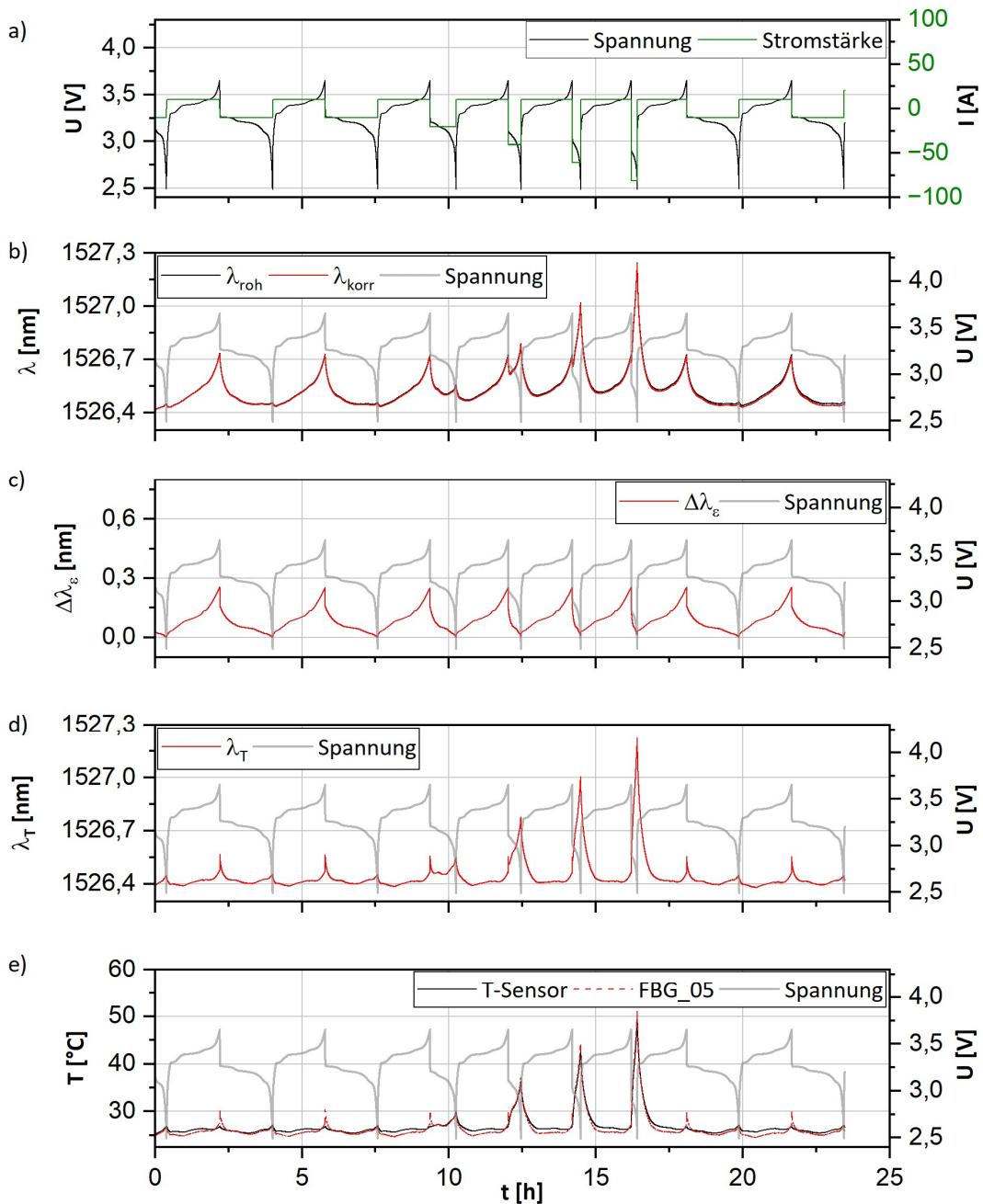


Abb. 9.50: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_05 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_05 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

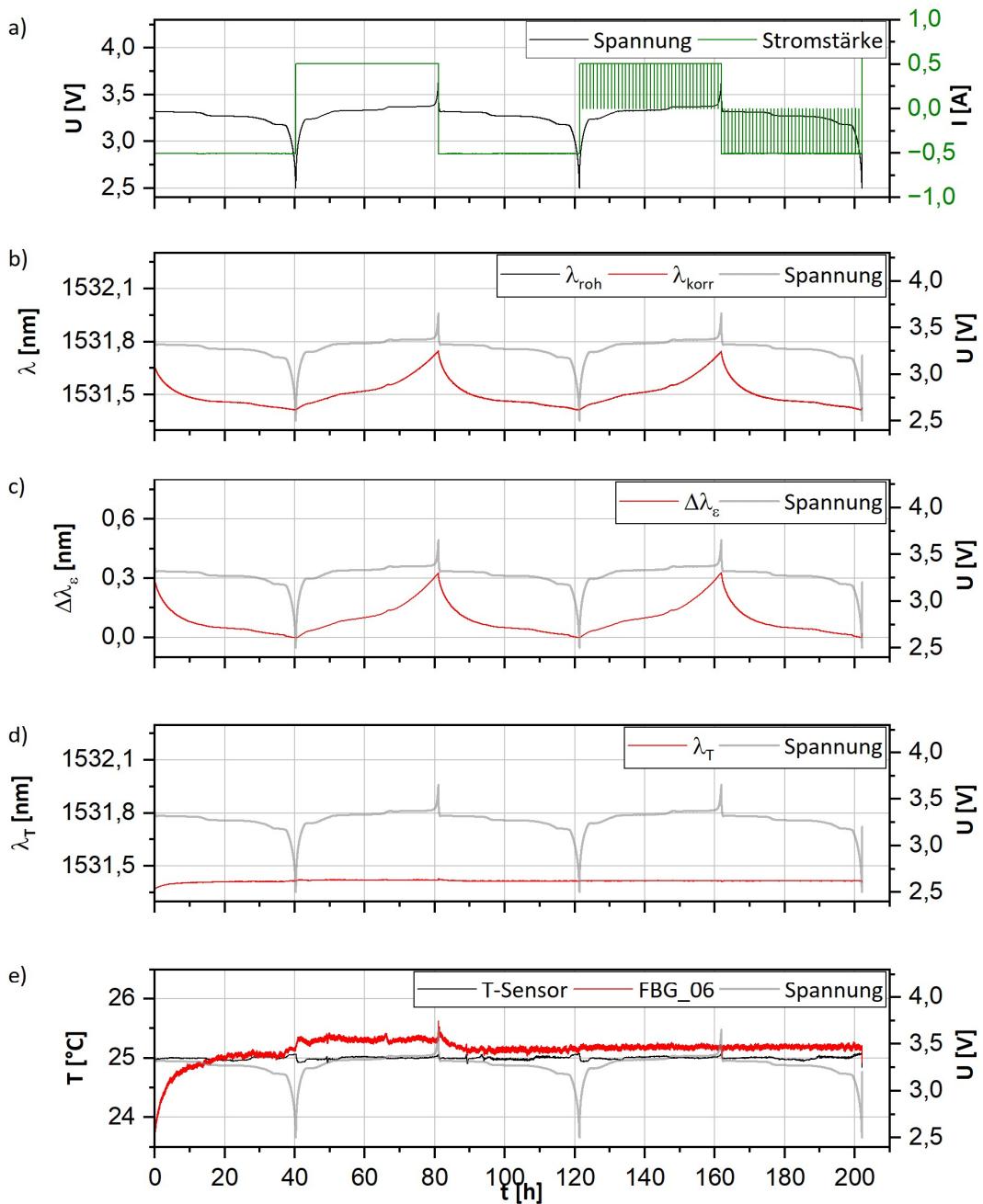


Abb. 9.51: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **LFP_20Ah** für Sensor **FBG_06** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_06** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

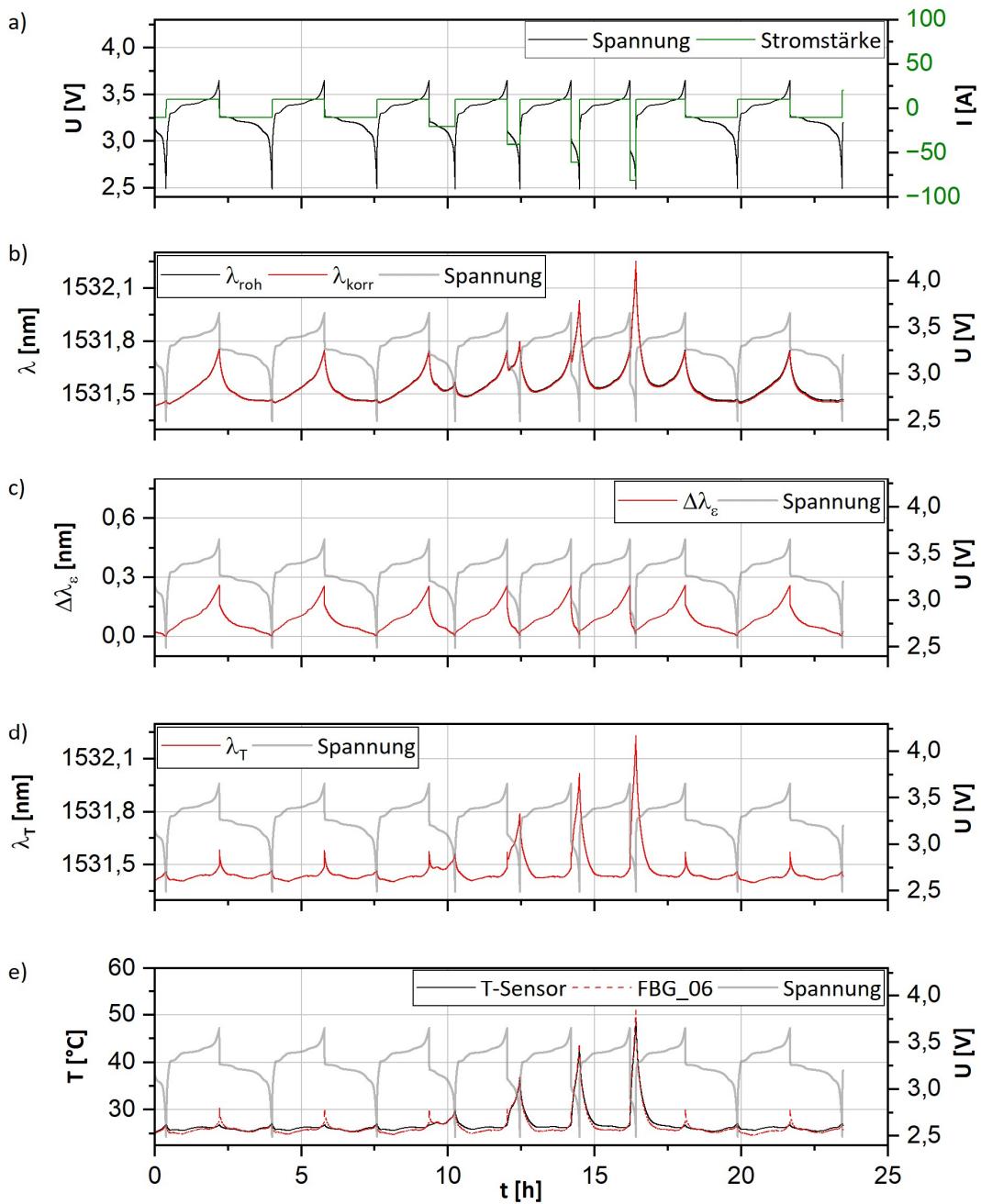


Abb. 9.52: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_06 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_06 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

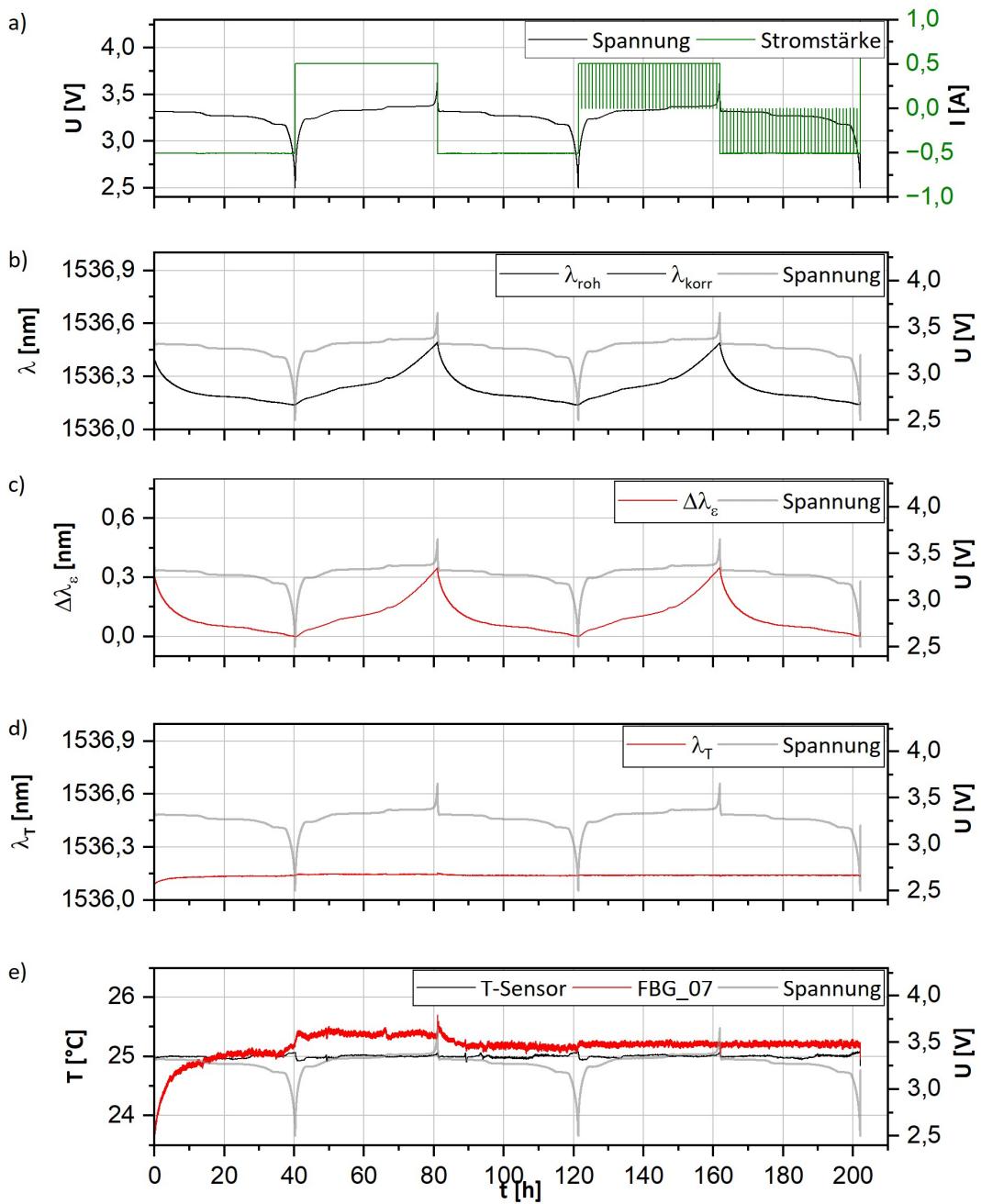


Abb. 9.53: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **LFP_20Ah** für Sensor **FBG_07** mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor **FBG_07** im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

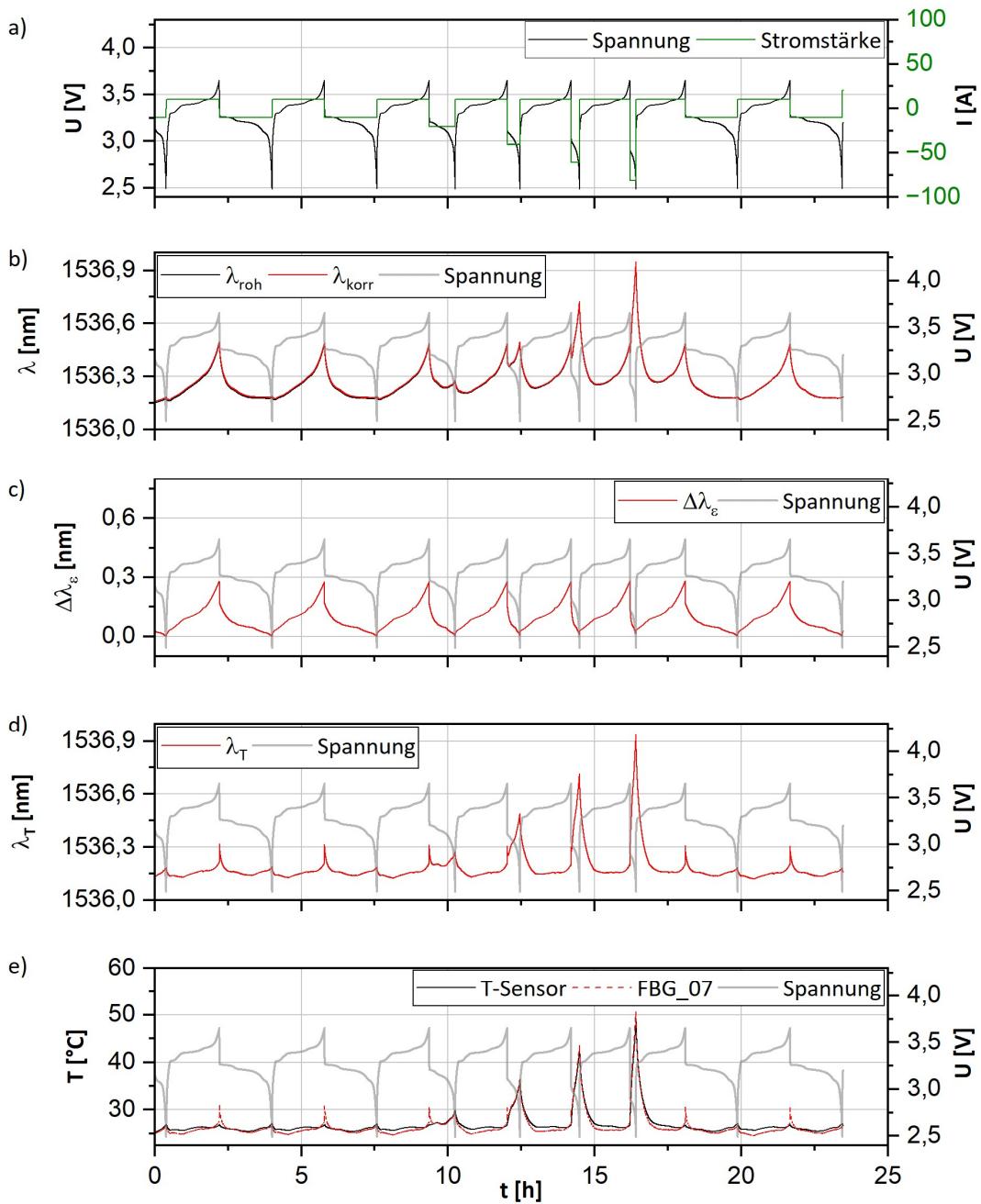


Abb. 9.54: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_07 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_07 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

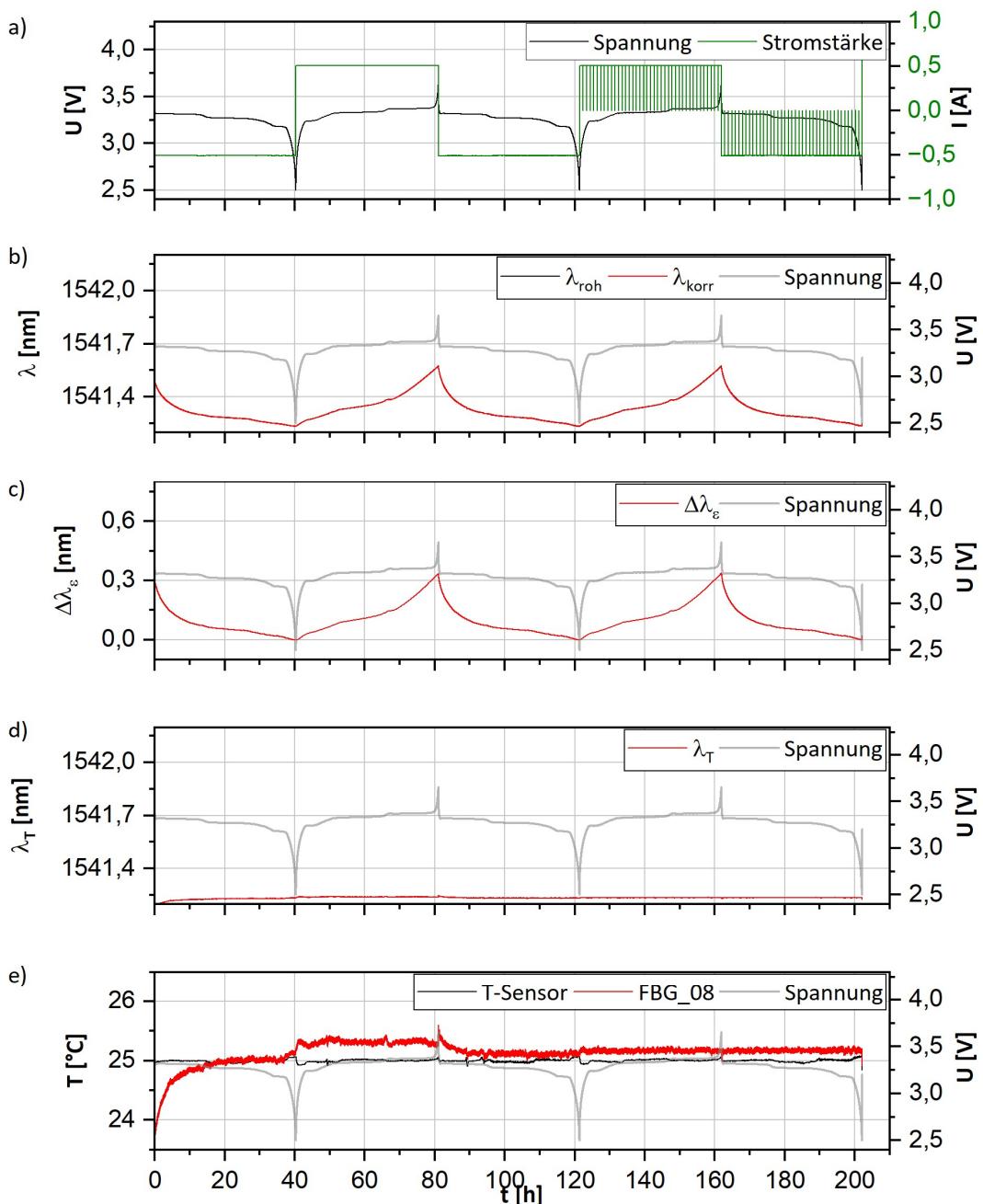


Abb. 9.55: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_e$ der Zelle **LFP_20Ah** für Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

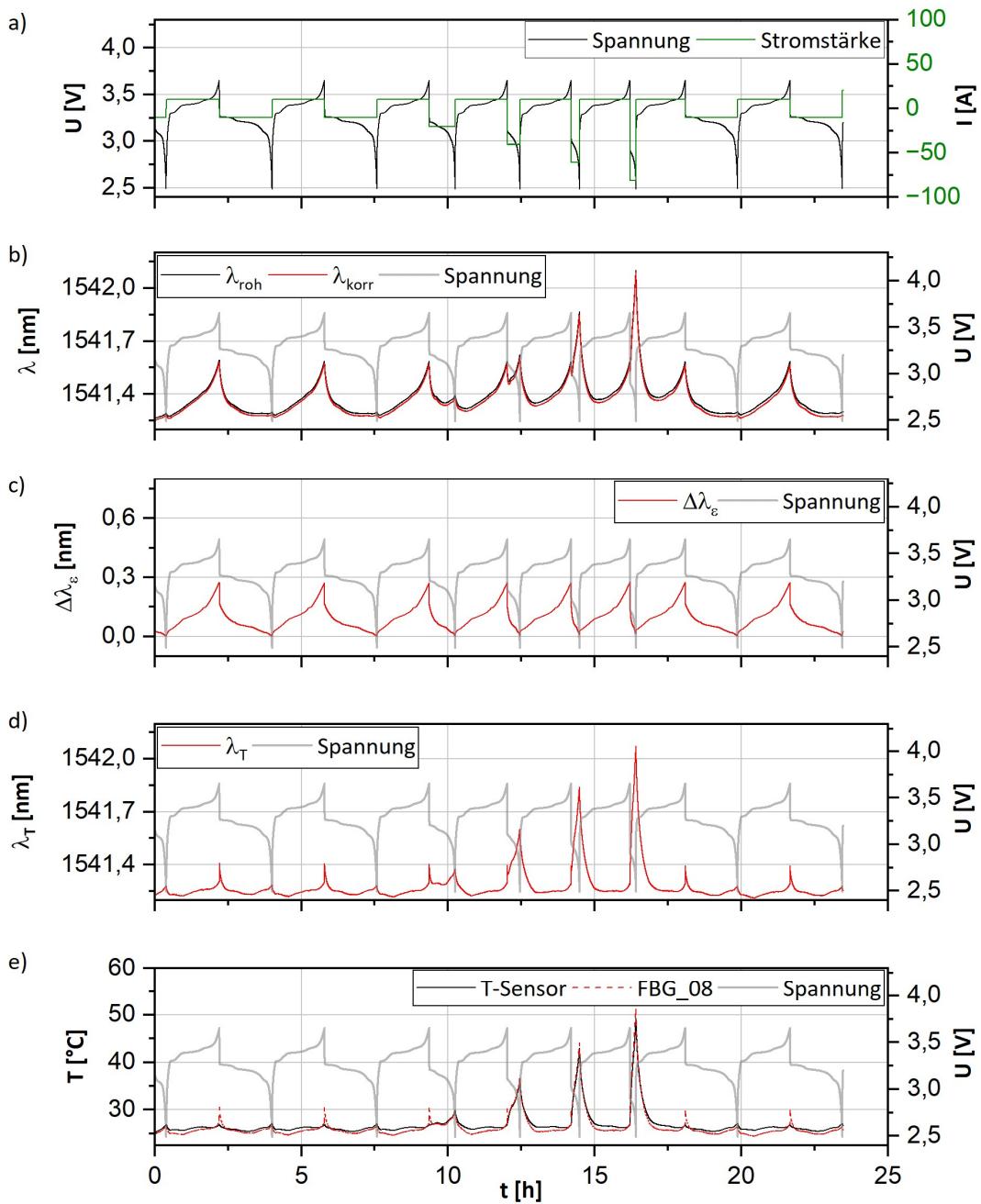


Abb. 9.56: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_08 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_08 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

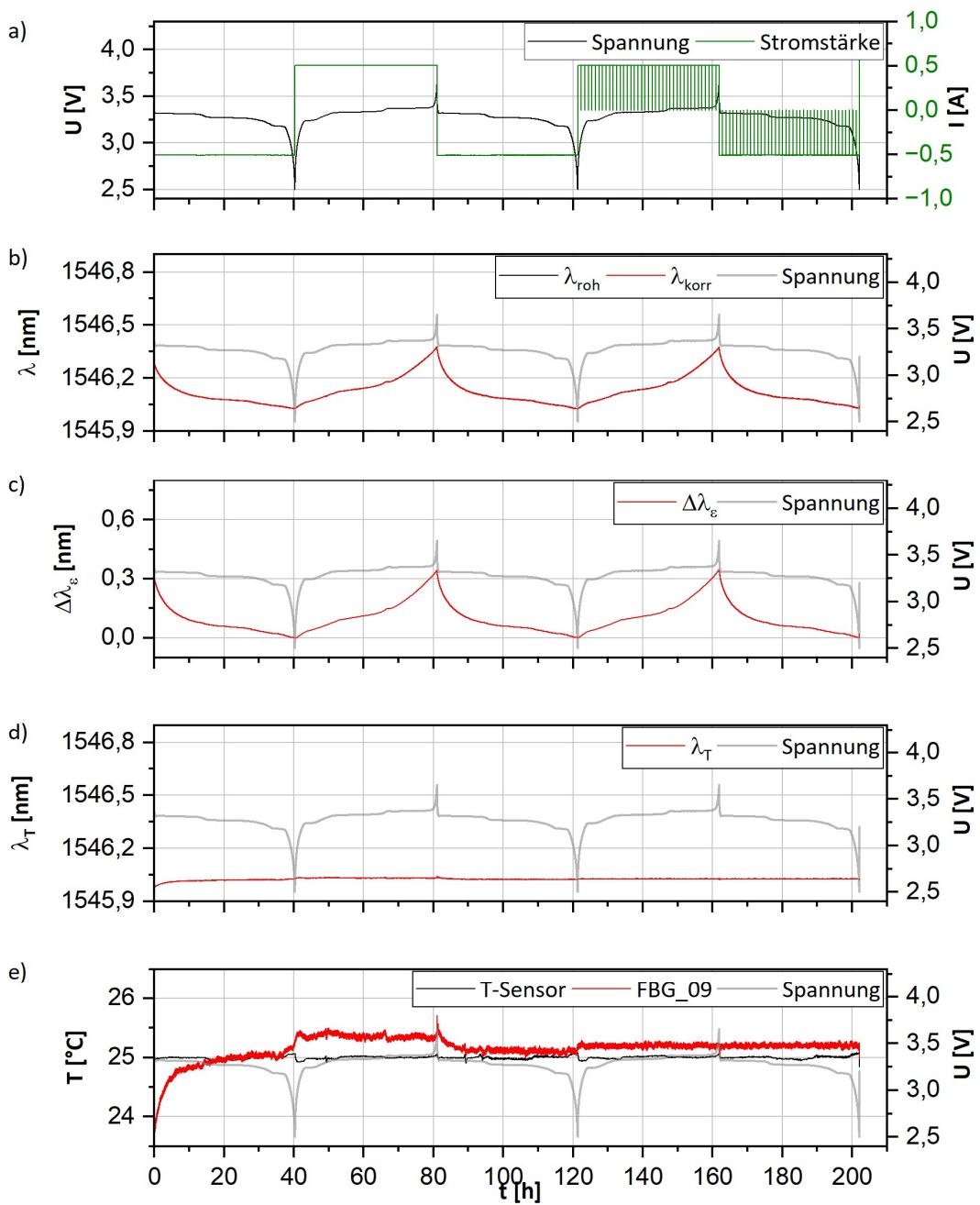


Abb. 9.57: Ergebnisse der Kalibration von $\Delta\lambda_{\epsilon}$ der Zelle **LFP_20Ah** für Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_{ϵ} c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Mit Ausnahme des terminalen Ladevorgangs auf U_N (1C) betragen alle Lade- und Entladeraten C/40.

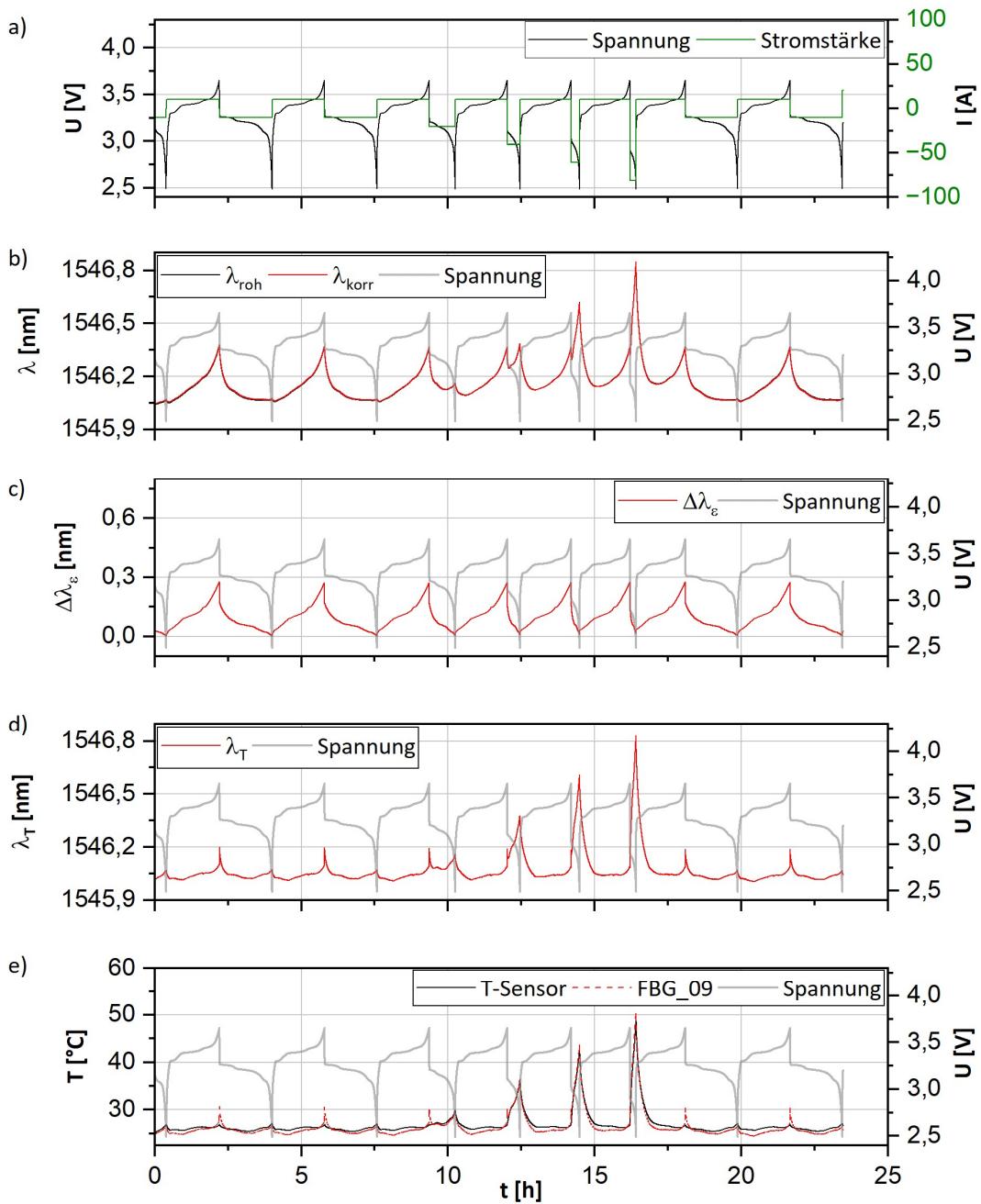


Abb. 9.58: Ergebnisse des Ratentests der Zelle **LFP_20Ah** für den Sensor FBG_09 mit den elektrochemischen Daten a), den Rohdaten λ_{roh} und deren Korrektur λ_{korr} b), die errechneten Wellenlängen λ_e c), die Wellenlängen λ_T d), sowie die Temperaturergebnisse für Sensor FBG_09 im Vergleich zum außen angebrachten T-Sensor e). Die Laderate beträgt C/2 für jeden Zyklus (CC). Entladeraten betragen C/2 für die zwei vor und nachgelagerten Zyklen, sowie 1C, 2C, 3C und 4C für die 4 zentral dargestellten Zyklen.

Danksagungen

Viele Menschen haben mich die letzten Jahre begleitet und zu dieser Arbeit auf die ein oder andere Weise beigetragen. Dafür möchte ich mich an dieser Stelle herzlichst bedanken:

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Helmut Ehrenberg, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis danken, für die weisen Worte, das Bremsen meines Perfektionismus und die Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit.

Ebenso möchte ich Prof. Dr. Patrick Théato für die Übernahme des Korreferats danken.

Ein großer Dank gilt Dr. Anna Smith, in deren Arbeitsgruppe ich forschen und experimentieren durfte. Die Möglichkeit mich so frei im Zellbau auszutoben war unersetztlich. Was ich bei dir in der Arbeitsgruppe über Zellen gelernt habe wird mich sicher noch das restliche Leben begleiten.

Hieran anknüpfend möchte ich Dr. Lea Leuthner ein riesiges Dankeschön aussprechen. Du hast dir alle meine wilden Theorien angehört, hattest stets ein offenes Ohr und hast mich auch zum Ende hin durch diese Arbeit begleitet. Eine bessere Betreuung hätte ich mir nicht wünschen können!

An dieser Stelle möchte ich auch Dr. Ronald Gordon, Dr. Pirmin Stüble, Dr. Robert Löwe und Dr. Xinyang Liu-Théato danken, welche immer bereit für eine fachliche Diskussion waren und mit denen man im Büro und außerhalb stets lachen konnte.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei Sven Leuthner und Steffen Jokisch. Ohne euch gibt es kein Batterietechnikum. Mit euch beiden zu arbeiten war wahrlich brillant. Der Zellbau ging von Zauberhand, Teststände gingen magisch in betrieb. Und zwischendurch hattet ihr immer Zeit für einen Kaffee und den Frust eines genervten Doktoranden der mehr meckert als atmet. Das ist alles keine Selbstverständlichkeit und wird mir lange in Erinnerung bleiben.

Ich möchte mich auch bei den anderen Doktoranden des Arbeitskreises bedanken! Es gab immer etwas zu tun. Viele Treffen, Ausflüge, Geburtstage, Feierabendbierchen, Pizzaabende und vieles mehr. Die Aufzählung hätte hier kein Ende. Ich werde das alles sehr vermissen.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden Sergej, Julian und Dennis bedanken, die die letzten Jahre zu so einer schönen Zeit haben werden lassen.

Hier besonders möchte ich mich bei Alex und Greta bedanken. Ihr habt stets Zeit und ein offenes Ohr für mich gehabt. Meinen Dank kann ich an dieser Stelle nicht in Worte fassen.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Ihr habt mich immer unterstützt, mich geerdet und mir viel Geduld entgegengebracht. Ohne das wäre diese Promotionen sicherlich nicht möglich gewesen.