

Lokale Halbzell-Modellierung zur Identifikation von elektrisch-thermischen Betriebsfenstern von Lithium-Ionen-Batteriezellen

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

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

DISSERTATION

von

M.Sc. Anne Christine Heß
geb. Schiefer

aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2025

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Jan Philipp Schmidt



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind die derzeit vorherrschende Batterietechnologie und werden in einer großen Bandbreite von Anwendungen und Größenordnungen eingesetzt. Insbesondere im Mobilitätssektor spielen sie eine Schlüsselrolle, wobei die Reichweite, Lebensdauer sowie Ladezeit der Elektrofahrzeuge entscheidend vom Leistungs- und Alterungsverhalten der verwendeten LIB abhängen. Das Gesamtverhalten der LIB wird durch die zugrundeliegenden multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse beeinflusst. Für die Bestimmung der Betriebsfenster, innerhalb derer die Batterie optimal hinsichtlich Sicherheit und Schädigung betrieben werden kann, sind Kenntnisse über die lokalen Prozesse der beiden Halbzellen entscheidend. Insbesondere bei großformatigen Batteriezellen kann es abhängig vom Belastungsfall sowie der Umgebungseinflüsse zu Inhomogenitäten in Ladezustand sowie Temperatur innerhalb der Zelle kommen. Diese beiden Faktoren beeinflussen signifikant die lokalen Prozesse und haben somit eine direkte Auswirkung auf die Betriebsfenster der Batteriezellen.

In dieser Arbeit werden vor dem oben genannten Hintergrund die Betriebsfenster einer 60 Ah Pouchzelle für den Fahrzeugeinsatz mittels eines echtzeitfähigen lokal aufgelösten elektrisch-thermischen Halbzell-basierten Modells untersucht und identifiziert. Die Parametrierung des Modells erfolgt auf Halbzellebene mithilfe von Experimentalzellen, in denen die aus der Pouchzelle entnommenen Elektroden gegen eine Lithium-Referenzelektrode vermessen werden. Bei Experimentalzellen handelt es sich um kleine im Labor gefertigte Batteriezellen, die die Möglichkeit bieten, einfach und schnell einzelne Komponenten auszutauschen und hierdurch umfangreiche Materialstudien durchzuführen. Im Vergleich zu kommerziell gefertigten Zellen weisen sie jedoch eine zumeist große Zell-zu-Zell-Streuung auf. Daher stellt sich die Frage, inwiefern die Ergebnisse einer

manuell gefertigten Experimentalzelle genutzt werden können, um aussagekräftige Ergebnisse über die lokalen Prozesse der Halbzellen in einer großformatigen Batteriezelle zu erhalten.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde eine Methodik für den Aufbau und die Nachformierung der Experimentalzellen entwickelt, die eine reproduzierbare und aussagekräftige Charakterisierung auf Halbzellebene mittels Experimentalzellen ermöglicht. Mit Hilfe dieser Methodik konnten fundierte Untersuchungen zur Halbzell-Impedanz von Anode und Kathode durchgeführt und das in der Literatur bereits aufgezeigte Phänomen von „*inductive loops*“ (IL) im Impedanzspektrum der Anode untersucht werden. Durch verschiedene Analysen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den IL nicht um Elektrodenprozesse handelt. Zur Untersuchung, für welche Betriebsfälle das Verhalten der Experimentalzelle auf die Pouchzelle übertragen werden kann, wurde ein systematischer Vergleich des Impedanz- sowie Leistungsverhaltens von Pouch- und Experimentalzellen in einem für diese Arbeit definierten Standardaufbau, bestehend aus den präparierten Elektroden aus der Pouchzelle in Kombination mit kommerziell verfügbarem Separator und Elektrolyt, durchgeführt. Auf Grundlage dieser Studien konnte für die Modellierung ein ohmscher Korrekturfaktor abgeleitet werden, durch den die Nachbildungsgüte des realen Pouchzellverhaltens durch das Simulationsmodell entscheidend verbessert werden konnte.

Das in MATLAB entwickelte echtzeitfähige elektrisch-thermische Modell simuliert das Gesamtzellverhalten auf Basis der in einer 2D-Schnittebene lokal aufgelösten Halbzellen. Dies ermöglicht die Darstellung von inhomogenen Temperaturen sowie Ladezuständen in der Pouchzelle. Mit dem entwickelten Modell wurden sichere Betriebsfenster für verschiedene Bedingungen unter Betrachtung der Elektrodenpotentiale simulativ untersucht und identifiziert. Weiterhin wurde das Schnellladeverhalten der Pouchzelle betrachtet und mithilfe des Modells dynamische Ladeprotokolle mit reduzierter Ladezeit im Vergleich zu einer konstanten 2C-Ladung entwickelt. Ergänzend erfolgte eine experimentelle Untersuchung der Zellen nach der Schnellladung mit einer optischen Post-Mortem-Analyse, welche Rückschlüsse auf tatsächliche Schädigungen sowie die Anwendbarkeit des Modells aufzeigt.

Abstract

Lithium-ion batteries (LIB) are currently the predominant battery technology and are used in a wide range of applications and sizes. They play a key role in the mobility sector in particular, where the range, service life and charging time of electric vehicles depend crucially on the performance and aging behavior of the LIB used. The overall behavior of the LIB is influenced by the underlying multiphysical transport and reaction processes. Knowledge of the local processes of the two half cells is crucial for determining the operating windows within which the battery can be operated optimally in terms of safety and damage. Depending on the operating scenario and environmental influences, inhomogeneities in the state of charge and temperature within the cell can occur, particularly in large-format battery cells. These two factors significantly influence the local processes and therefore have a direct impact on the operating window of the battery cells.

In this context, this work investigates and identifies the operating windows of an automotive 60 Ah pouch cell using a real-time capable, locally resolved electro-thermal half-cell model. The model is parameterized at half-cell level using experimental cells in which the potential of the electrodes taken from the pouch cell are measured against a lithium reference electrode. Experimental cells are small battery cells manufactured in the laboratory, which offer the possibility to easily and quickly exchange individual components and thus carry out extensive material studies. Compared to commercially manufactured cells, however, they usually exhibit large cell-to-cell variations. Therefore, the question arises to what extent the results of a manually manufactured experimental cell can be used to obtain meaningful insights into the local processes on the half-cells in a large-format battery cell.

To investigate this question, a methodology was developed for the assembly and post-formation of the experimental cells, which enables reproducible and meaningful characterization at half-cell level using experimental cells. With the help of this methodology, profound investigations of the half-cell impedance of anode and cathode could be carried out and the phenomenon of *inductive loops* (IL) in the impedance spectrum of the anode, which has already been shown in the literature, could be investigated. Various experimental studies have shown that the IL are not caused by electrode processes. To investigate for which operating cases the behavior of the experimental cell can be transferred to the pouch cell, a systematic comparison of the impedance and performance behavior of pouch and experimental cells was carried out with a standard setup defined for this work, consisting of the extracted electrodes from the pouch cell in combination with a commercially available separator and electrolyte. Based on these studies, an ohmic correction factor could be derived for the modeling, through which the simulation model was able to significantly improve the reproduction quality of the real pouch cell behavior.

The real-time capable electro-thermal model developed in MATLAB simulates the overall cell behavior from the locally resolved half-cells in a 2D cross section. This enables the representation of inhomogeneous temperatures and states of charge in the pouch cell. The developed model was used to investigate various operating scenarios, taking into account the electrode potentials, and to identify operating windows. Furthermore, the fast charging behavior of the pouch cell was investigated and charging protocols with reduced charging time compared to a constant 2C charge were developed using the model. In addition, an experimental study of the cells after fast charging was carried out with an optical post-mortem analysis, which showed the actual degradations and the applicability of the model.

Vorwort

Die nachfolgende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzels, für die Ermöglichung dieser Arbeit, das sehr gute Betreuungsverhältnis sowie die vertrauensvolle Zusammenarbeit. Weiterhin möchte ich mich herzlich für die mir entgegengebrachten Freiheiten bei der Gestaltung meiner Arbeitszeit nach dem Wiedereinstieg aus der Elternzeit sowie für die Unterstützung bei der zeitlichen Planung meiner Dissertation bedanken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Jan Philipp Schmidt gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Arbeitskollegen am TVT gilt mein Dank für die fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen beim Einarbeiten in die Lehre als Elektrotechnik-, „Exotin“ sowie die gute gemeinsame Zeit am Institut. Insbesondere bei Philipp Seegert bedanke ich mich sehr für die langjährige stets gute und lustige Zeit im gemeinsamen Büro, die tatkräftige Unterstützung zunächst als Kollege und später Teamleiter sowie die hilfreichen Diskussionen und sehr gute Zusammenarbeit. Weiterhin bedanke ich mich bei meinen zwischenzeitlichen Bürokollegen Raphael Mühlpfort und Leonie Pfeifer für die stets gute Zusammenarbeit und fachlichen Diskussionen. Insbesondere für die Unterstützung und Vertretung bei der Weiterführung meines Projektes während meiner Schwangerschaft sowie Elternzeit danke ich den drei genannten sehr.

Den Mitarbeitern der TVT-Werkstatt gilt mein Dank für die Unterstützung, konstruktiven Diskussionen und die stets zuverlässige Umsetzung. Insbesondere Sabrina Herberger danke ich sehr für die Konstruktionen im Rahmen des Projektes,

die tatkräftige Hilfe beim Prüfstandsaufbau und der steten Unterstützung im Labor an der Glovebox.

Meinen ehemaligen Studenten danke ich für ihre Unterstützung im Zuge ihrer Abschlussarbeiten und Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für ihren unermüdlichen Rückhalt, die stete Unterstützung und die vielen Möglichkeiten, die mir geboten wurden. Mein Mann und meine Tochter gaben mir auch in dieser intensiven Zeit stets den nötigen Rückhalt, gute Laune und ihre uneingeschränkte Liebe und halfen mir so, den Blick fürs Wesentliche nie zu verlieren.

Karlsruhe, im August 2025

Anne Heß

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Vorwort	v
Abkürzungen und Symbole	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Lithium-Ionen-Batterie	7
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise	8
2.1.2 Verlustprozesse	14
2.1.3 Wärmefreisetzung	17
2.2 Experimentelle Charakterisierungsmethoden	19
2.2.1 Ladeverfahren	19
2.2.2 Kennlinien verschiedener C-Raten	20
2.2.3 Leerlaufkennlinie	20
2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	21
2.2.5 Kramers-Kronig-Residuen	24
2.2.6 Experimentalzellen	25
2.2.7 Bestimmung der Wärmefreisetzung	28
2.3 Modellierung	30
2.3.1 Elektrische Ersatzschaltbildelemente	31
2.3.2 Kettenleitermodelle	34
2.3.3 Thermische Modellierung	37

3	Experimentelle Untersuchungen	39
3.1	Prüfstandsaufbau	39
3.2	Pouchzelle	44
3.2.1	Voruntersuchungen	44
3.2.2	Zellöffnung, Elektrodenpräparation und thermische Stoffdaten	46
3.3	Experimentalzellen	49
3.3.1	Zusammenbau	49
3.3.2	Nachformierung	52
3.3.3	Aufbauvariation	55
3.3.4	Halbzell-Messungen	61
3.4	Übertragbarkeit von Experimental- und Pouchzell-Messungen	70
3.4.1	Impedanzverhalten	70
3.4.2	Leistungsverhalten	74
4	Modellaufbau	81
4.1	Stand der Technik	81
4.2	Modellanforderungen	83
4.3	Entwickelter Modellierungsansatz	84
4.4	Elektrisches Modell	86
4.4.1	Einheitszell-Modell	88
4.4.2	Ortsaufgelöstes Modell	92
4.5	Thermisches Modell	94
4.6	Das gekoppelte elektrisch-thermische Gesamtmodell	98
5	Simulationsstudien	101
5.1	Modellvalidierung	101
5.1.1	Pulsprofile	102
5.1.2	Fahrprofil	106
5.1.3	Konstantstrombelastungen	109
5.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Modellvalidierung	113
5.2	Sensitivitäten und Unsicherheiten im Modellierungsansatz	114
5.3	Betriebsfensteridentifikation	119
5.3.1	Maximale kurzzeitige Belastungen	119
5.3.2	Langzeitbelastungen – Lithium-Plating Detektion	121
5.3.3	Schnellladung	123

5.3.4 Zusammenfassung der Betriebsfensteridentifikation	126
6 Untersuchungen zur Schnellladung	127
6.1 Kapazitätsabnahme im Verlauf der Ladezyklen	128
6.2 Optische Post-Mortem Analyse	131
6.3 Diskussion der Ergebnisse zur Schnellladungs-Untersuchung	138
7 Zusammenfassung und Ausblick	143
7.1 Zusammenfassung	143
7.2 Ausblick	150
A Anhang	153
Abbildungsverzeichnis	161
Tabellenverzeichnis	165
Eigene Veröffentlichungen	167
Journalartikel	167
Konferenzbeiträge	167
Betreute Abschlussarbeiten	171
Literaturverzeichnis	173

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

BEV	Batterieelektrisches Fahrzeug, engl. Battery Electric Vehicle
BoL	engl. Begin of Life
BMS	Batterie-Management-System
CC-CV	Constant Current–Constant Voltage
CNLS-Fit	Complex Non-Linear Square-Fit
CPE	Konstantphasenelement, engl. Constant Phase Element
CT	Ladungstransfer, engl. Charge Transfer
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EoL	engl. End of Life
ESB	Ersatzschaltbild
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FIB	Fokussierter Ionenstrahl, engl. Focused Ion Beam
FLW	Finite Length Warburg Element
FSW	Finite Space Warburg Element
IL	Inductive Loops
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KK	Kramers-Kronig
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
LMO	LiMn_2O_4
LTi	engl. linear time-invariant
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
MSCC	Multistage Constant Current

NCA	$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$
NMC	$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Leerlaufspannung, engl. Open Circuit Voltage
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenenterephthalat
PP	Polypropylen
qOCV	Quasi-Leerlaufspannung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	Passivierungsschicht, engl. Solid Electrolyte Interface
SoC	Ladezustand, engl. State of Charge
TLM	Kettenleitermodell, engl. Transmission Line Model
TVT	Institut für Thermische Verfahrenstechnik
VC	Vinylencarbonat
WLTP	Standardisiertes Fahrzeug-Testverfahren, engl. Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure

Lateinische Symbole und Variablen

a	Temperaturleitfähigkeit
A	Fläche
C	Kapazität
c_p	spezifische Wärmekapazität
f	Frequenz
I	Strom
j	imaginäre Zahl
L	Induktivität
l	Elektrodenschichtdicke
n	Exponent von Konstantphasen- und Warburgelement
\dot{Q}	Wärmestrom
Q_{CPE}	Konstantphasenelement

\dot{q}	volumenspezifische Wärmestromdichte
R	Widerstand
s	charakteristische Länge
t	Zeit
T	Temperatur
U	Spannung
V	Volumen
x	Ort
y	Ort
z	Ort
Z	Impedanz

Griechische Symbole und Variablen

ϵ	Porosität
ζ	Sprossenwiderstand
κ	Eindringtiefe
λ	Wärmeleitfähigkeit
ρ	Dichte
σ	Leitfähigkeit
τ	Zeitkonstante
$\tau_{\text{ion/el}}$	Tortuosität
ϕ	Phase
χ_1	Impedanz elektrischer Pfad im Kettenleitermodell
χ_2	Impedanz ionischer Pfad im Kettenleitermodell
ω	Kreisfrequenz

Operatoren und mathematische Symbole

Im	Imaginärteil
Re	Realteil

Allgemeine Tiefindizes

A	Anode
CC	Ableiter CC, engl. Current Collector
Diff	Diffusion
eff	effektiv
el	elektrisch
Exp	Experimentalzelle
ges	gesamt
i	Innen
ion	ionisch
irr	irreversibel
K	Kathode
max	maximal
min	minimal
N	Nenn-
ohm	ohmsch
pol	Polarisation
Pouch	Pouchzelle
RB	Randbedingung
rev	reversibel
VZ	Vollzelle

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund des Klimaschutzes und der mit dem Klimawandel verbundenen Folgen hat sich die Bundesregierung neben vielen weiteren Ländern das Ziel gesetzt, bis 2050 treibhausgasneutral zu sein und hierzu unter anderem die erneuerbaren Energien so weit auszubauen, dass diese bis 2030 bereits einen Mindestanteil von 80 % des erzeugten Stromes ausmachen. Der Verkehrssektor weist einen Anteil von ca. 18 % der Emissionen in Deutschland auf und bietet somit das Potential die Emissionen signifikant zu senken. Um dies zu erreichen, ist eins der Ziele der Bundesregierung, CO₂-arme Autos auf die Straße zu bringen, worunter unter anderem die Elektrofahrzeuge fallen. Rein batterieelektrische Fahrzeuge wiesen im Jahr 2023 einen Anteil von rund 18 % der Gesamtzulassungen auf. Dieser Anteil soll weiter erhöht werden, indem unter anderem die Ladeinfrastruktur beständig ausgebaut wird. Die Emissionen des Verkehrssektors werden sowohl durch den zunehmenden Einsatz von Elektrofahrzeugen als auch durch den Ausbau erneuerbarer Energien reduziert. [1–4]

Batterien stellen eine Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität dar. Die Nachfrage nach Batterien wird sich im kommenden Jahrzehnt vermutlich verzehnfachen [5]. Unter den Batterietechnologien nehmen die Lithium-Ionen-Batterien (LIB) vor allem durch ihre hohen Energie- und Leistungsdichten eine vorherrschende Rolle ein. Sie weisen die höchsten Wachstumsraten auf und gelten in absehbarer Zeit als die einzige Batterietechnologie, die in großem Maßstab eingesetzt werden kann [5]. LIB zeichnen sich durch ein breites Anwendungsspektrum aus, das von mobilen Endgeräten der Unterhaltungselektronik und Notebooks über Power-Tools und den Einsatz in der Elektromobilität bis hin zu stationären Energiespeichersystemen reicht. Für jede Anwendung werden spezifische und

unterschiedliche Anforderungen an die LIB gestellt. Für den Einsatz in Elektrofahrzeugen werden vor allem hohe Reichweiten, lange Lebensdauern, Schnellladefähigkeit und niedrige Kosten gefordert. Die begrenzte Reichweite und die langen Ladezeiten im Vergleich zu herkömmlichen Fahrzeugen gelten als zentrale Hürden für eine breitere Akzeptanz der Elektromobilität in der Bevölkerung. Die Schnellladefähigkeit wird durch ablaufende Nebenreaktionen in der LIB begrenzt, welche zu Schädigungen der Zelle und damit einer geringen Lebensdauer führen können. [5–11]

Das Gesamtverhalten der LIB wird durch die zugrundeliegenden multiphysikalischen Transport- und Reaktionsprozesse beeinflusst. Diese Prozesse laufen an den beiden Elektroden (Anode und Kathode), im Elektrolyten sowie den metallischen Ableitern der LIB ab und sind unter anderem stark von den Betriebsbedingungen wie Temperatur und Ladezustand, engl. State of Charge (SoC), der LIB beeinflusst. LIB können typischerweise in einem Temperaturbereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden. In Abhängigkeit von der tatsächlichen Betriebstemperatur kann es jedoch zu Leistungseinbußen infolge erhöhter Innenwiderstände sowie zum verstärkten Auftreten temperaturabhängiger Alterungsmechanismen kommen [12]. Der optimale Betriebsbereich liegt im Bereich von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Das Betriebsfenster bezeichnet den Temperatur- und Strombereich, in dem eine Batterie effizient betrieben werden kann, ohne Schaden zu nehmen. Um dieses zu bestimmen, sind Kenntnisse über die lokalen Prozesse der beiden Halbzellen z.B. in Form der Elektrodenpotentiale entscheidend. So kann es während der Ladung an der Anodenoberfläche in Abhängigkeit von der Stromstärke sowie der Temperatur bei Unterschreiten des Anodenpotentials von 0 V zur Abscheidung von metallischem Lithium, dem sogenannten „Lithium-Plating“, kommen. Dieses kann einerseits Kapazitätsverluste durch den Verlust an zyklisierbarem Lithium verursachen und andererseits bei Dendritenbildung zu einem großen Sicherheitsproblem werden, sobald diese Dendriten den Separator durchstoßen und somit zu einem Kurzschluss der Elektroden führen [11, 13]. Schädigungsmechanismen wie das beschriebene Lithium-Plating müssen somit prädiktiv beschrieben und darauf aufbauend sichere Betriebsfenster zu deren Vermeidung identifiziert und festgelegt werden.

Simulationsmodelle stellen ein leistungsfähiges Werkzeug dar, um Einblicke in das Zellinnere von LIB zu ermöglichen und die dort ablaufenden lokalen Prozesse detailliert zu beschreiben. Insbesondere die getrennte Betrachtung der beiden Halbzellen ermöglicht die Identifikation und Vorhersage kritischer Elektrodenpotentiale, bei denen beispielsweise schädigende Effekte wie Lithium-Plating auftreten können. Eine hohe Recheneffizienz der Modelle bildet die Grundlage für fundierte Studien, da sie umfangreiche Parameterstudien mit geringem Ressourcenaufwand ermöglichen. Darüber hinaus können echtzeitfähige Modelle unmittelbar in ein Batterie-Management-System (BMS) integriert werden.

In der Literatur finden sich verschiedene Arbeiten zur Modellierung auf Halbzellebene und der Optimierung der Schnellladung von LIB. In der Dissertation von Hauck [14] wurde ein Simulationsmodell für eine 560 mAh Pouchzelle auf Basis von Halbzellen entwickelt und zur Simulation von Entladekennlinien genutzt. In der Dissertation von Dippon [15] wurde ebenso für eine 560 mAh Pouchzelle ein Anoden-Simulationsmodell aufgebaut, um ein optimiertes Schnellladeprotokoll zur Vermeidung von Lithium-Plating zu erstellen. In der Dissertation von Schindler [16] wurde unter anderem das Alterungsverhalten einer 1,1 Ah und einer 2,6 Ah Rundzelle basierend auf Halbzellpotentialen beschrieben.

In großformatigen Batteriezellen kann es abhängig vom Belastungsfall sowie der Umgebungseinflüsse und Einbausituation zu Inhomogenitäten in SoC sowie Temperatur innerhalb der Zelle kommen. Diese beiden Faktoren beeinflussen wiederum signifikant die lokalen Prozesse und haben somit eine direkte Auswirkung auf die Betriebsfenster der Batteriezellen. Durch diese lokalen Unterschiede kann es auch zu lokalem Lithium-Plating kommen [13]. Um die lokalen Inhomogenitäten berücksichtigen zu können, werden ortsauflösende 2D- oder 3D-Simulationen durchgeführt, bei denen unter anderem wie bei Zhao et al. [17] oder in der Dissertation von Gerschler [18] gekoppelte elektrisch-thermische Modelle zum Einsatz kommen. Bei beiden Arbeiten wird jedoch nur das Gesamtzellverhalten simuliert, sodass keine Kenntnisse über die beiden Halbzellen vorliegen.

Zielsetzung und Aufbau dieser Arbeit

In dieser Arbeit wird die Modellierung auf Halbzellebene mit der orts aufgelösten elektrisch-thermischen Simulation des Gesamtzellverhaltens kombiniert. Mit diesem echtzeitfähigen, lokal aufgelösten elektrisch-thermischen Halbzell-Modell werden Betriebsfenster einer 60 Ah Pouchzelle für den Fahrzeugeinsatz untersucht und identifiziert. Die Parametrierung des Modells erfolgt auf Halbzellebene durch Experimentalzellen, in denen die aus der Pouchzelle entnommenen Elektroden gegen eine Lithium-Referenzelektrode vermessen werden.

Experimentalzellen sind kleine im Labor gefertigte Batteriezellen und ein weit verbreitetes Werkzeug zur Charakterisierung der Spannung der beiden Halbzellen. Sie ermöglichen die Untersuchung der Vollzelle sowie der beiden Halbzellen und den einfachen, schnellen Austausch einzelner Komponenten, weisen jedoch im Vergleich zu kommerziell gefertigten Zellen eine zumeist große Zell-zu-Zell Streuung auf. Daher wird in dieser Arbeit untersucht, inwiefern die Ergebnisse einer manuell gefertigten Experimentalzelle im Labormaßstab genutzt werden können, um aussagekräftige Ergebnisse über das Halbzellverhalten in einer großformatigen Batteriezelle für den Fahrzeugeinsatz zu erhalten.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wird eine Methodik für den Aufbau und die Nachformierung der Experimentalzellen entwickelt, die eine reproduzierbare und aussagekräftige Charakterisierung auf Halbzellebene mittels Experimentalzellen ermöglicht. Mit Hilfe der entwickelten Experimentalzell-Methodik werden fundierte Untersuchungen zur Halbzell-Impedanz von Anode und Kathode durchgeführt. Um die Übertragbarkeit des Experimentalzellverhaltens auf die Pouchzelle zu untersuchen, erfolgt ein systematischer Vergleich des Impedanz- sowie Leistungsverhaltens von Pouchzelle und Experimentalzellen. Die Experimentalzellen werden hierbei in einem für diese Arbeit definierten Standardaufbau, bestehend aus den präparierten Elektroden aus der Pouchzelle in Kombination mit kommerziell verfügbarem Separator und Elektrolyt, aufgebaut. Aus dem Vergleich des Impedanzverhaltens zwischen Experimental- und Pouchzelle wird ein ohmscher Korrekturfaktor abgeleitet, welcher in das Simulationsmodell einhergeht.

Das Simulationsmodell zur Untersuchung des Gesamtzellverhaltens, basierend auf den lokal aufgelösten Halbzellen, ist elektrisch-thermisch in einem 2D-Querschnitt der Pouchzelle aufgelöst und ermöglicht die Darstellung von inhomogenen Temperaturen sowie Ladezuständen. Mit dem entwickelten Modell werden verschiedene Betriebsszenarien der Pouchzelle unter Berücksichtigung der lokalen Elektrodenpotentiale untersucht und sichere Betriebsfenster identifiziert. Weiterhin wird das Schnellladeverhalten der Pouchzelle betrachtet und mithilfe des Modells Schnellladeprotokolle entwickelt. Abschließend folgt die experimentelle Untersuchung der Zellen nach der Schnellladung mit einer optischen Post-Mortem-Analyse, welche Rückschlüsse auf die tatsächlichen Schädigungen sowie die Anwendbarkeit des Modells aufzeigt.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde eine Methodik entwickelt, die eine echtzeitfähige und lokal aufgelöste Simulation des elektrisch-thermischen Verhaltens von Pouchzellen auf Halbzellebene zur Identifikation von Betriebsfenstern ermöglicht. Die Basis der entwickelten Halbzell-Modellierung bildet hierbei die Parametrierung mithilfe von Experimentalzellen, welche lediglich die entnommenen Elektroden mit der Pouchzelle gemeinsam haben. Durch diesen Aufbau der Experimentalzellen ist eine schnelle Übertragbarkeit und Anwendung der Methodik auf weitere Zellen in der Zukunft gewährleistet.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst allgemein die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) vorgestellt, indem auf ihren Aufbau, Funktionsweise sowie die ablaufenden elektrischen und thermischen Prozesse eingegangen wird. Anschließend folgt eine Übersicht der genutzten experimentellen Charakterisierungsmethoden, um das Verhalten von LIB untersuchen zu können. Hierzu werden die zentralen Messmethoden sowie insbesondere die Experimentalzellen vorgestellt. Abschließend werden die dieser Arbeit zugrundeliegenden Modellierungsansätze zur Beschreibung des elektrischen und thermischen Verhaltens von LIB dargelegt.

2.1 Lithium-Ionen-Batterie

Die LIB gehört zu den galvanischen Zellen und ist eine sogenannte Sekundärbatterie, welche auch als Akkumulator bezeichnet wird. Sie ist seit mehreren Jahren eine etablierte Speichertechnologie für Mobilgeräte, Powertools sowie Notebooks und auch für die Elektromobilität spielt sie eine immer größere Rolle. Die Energiespeicherung in LIB basiert auf der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in den Elektroden durch elektrochemische Reaktionen. [8]

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst die Funktionsweise und der Aufbau von LIB vorgestellt. Anschließend folgt eine Beschreibung der Verlustprozesse sowie der Wärmefreisetzung von LIB.

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Eine LIB besteht aus zwei auf metallischen Ableitern aufgebrachtten porösen Elektroden, dem ionenleitenden Elektrolyten, der die beiden Elektroden miteinander verbindet, sowie dem elektrisch isolierenden Separator, der den direkten Kontakt zwischen den Elektroden und somit einen Kurzschluss verhindert. Über einen externen Verbraucher werden die Elektroden elektrisch verbunden. Dieser grundlegende Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

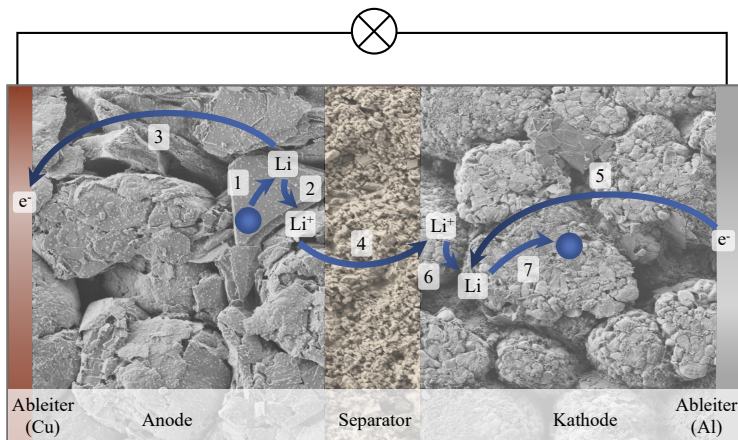
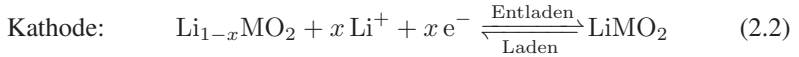
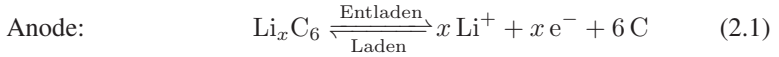


Abbildung 2.1: Grundlegender Aufbau einer LIB bestehend aus dem Separator, den beiden Elektroden (Anode und Kathode) sowie den metallischen Ableitern aus Kupfer und Aluminium. Zusätzlich sind die Prozessschritte einer Entladung in Form von Pfeilen dargestellt, deren Nummerierung sich auf die Beschreibung im Text bezieht.

Als Anode (beim Entladen die negative Elektrode) wird zumeist Graphit eingesetzt, während für die Kathode (beim Entladen die positive Elektrode) üblicherweise ein Übergangsmetalloxid zum Einsatz kommt. Am Beispiel von Graphit (C_6) und einem Übergangsmetalloxid ($LiMO_2$) werden die grundlegenden ablaufenden elektrochemischen Reaktionsgleichungen vereinfacht aufgezeigt [19]:



Beim Entladen deinterkalieren Lithium-Ionen aus der Anode und diffundieren durch den Elektrolyten in die Kathode, wobei die Elektronen über den äußeren Verbraucher zur Kathode geführt werden, wodurch dort die Interkalation des Lithiums stattfinden kann. Beim Laden laufen die Prozesse umgekehrt ab. In Abbildung 2.1 sind die ablaufenden Schritte detaillierter und beispielhaft für eine Entladung eingezeichnet und gemäß der Beschreibung von Ender [20] nummeriert. Es laufen die folgenden Schritte ab:

1. Transport des Lithiums im Anoden-Aktivmaterial an die Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche
2. Ladungstransferreaktion an der Anode durch Ausbau des Lithiums aus dem Wirtsgitter und Solvatisieren des Lithium-Ions im Elektrolyten
3. Elektronen-Transport von der Grenzfläche zum Anodenableiter
4. Transport des Lithium-Ions im Elektrolyten durch den Separator zur Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche
5. Elektronen-Transport vom Kathodenableiter an die Elektrolyt-Grenzfläche
6. Ladungstransferreaktion an der Kathode durch Einbau des Lithiums in das Wirtsgitter und Abstreifen der Solvathülle des Lithium-Ions
7. Transport des Lithiums in das Innere des Kathoden-Aktivmaterials

Die Spannung der Batterie (Vollzelle) setzt sich aus der Differenz der Spannungen der beiden Elektroden (Halbzellen) gemäß folgender Formel zusammen:

$$U_{\text{Vollzelle}} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}} \quad (2.3)$$

Aus diesem Zusammenhang ist ersichtlich, dass für eine hohe Vollzellspannung die Kathode eine möglichst hohe und die Anode eine möglichst geringe Spannung aufweisen muss [21]. In Abbildung 2.2 ist beispielhaft die Spannung einer Vollzelle und der beiden Elektroden über dem Ladezustand, engl. State of Charge (SoC), aufgetragen dargestellt.

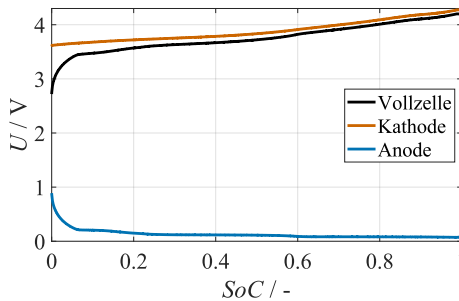


Abbildung 2.2: Leerlaufkennlinie einer Graphit-Elektrode (blau), NMC-Kathode (rot) und der Addition der beiden Elektroden zu einer zusammengesetzten Vollzelle (schwarz).

Im Ruhezustand, also ohne angeschlossenen Verbraucher, weist die Batterie eine Leerlaufspannung, engl. Open Circuit Voltage (OCV), auf, welche sich aus den beiden Leerlaufspannungen der Elektroden zusammensetzt. Die elektrochemischen Potentiale der Halbzellen sind definiert durch ihre Materialien und werden typischerweise gegenüber Lithium gemessen. Diese Halbzell-Potentiale unterscheiden sich je nach Material sowohl in ihrer Form als auch in ihrem Spannungsniveau sehr stark, und prägen damit die Form der Vollzell-Leerlaufspannung.

Die theoretische Kapazität einer LIB ist bestimmt über die Anzahl der Lithium-Ionen, die in den Elektroden eingelagert werden können. Dabei definiert in einer Vollzelle immer die Elektrode mit der geringeren Kapazität die resultierende Zellkapazität. Die tatsächlich entnehmbare Kapazität der Batteriezelle ist unter anderem von den Betriebsparametern wie der Stromstärke und Temperatur abhängig und weicht mit zunehmenden Verlusten immer stärker von der theoretischen Kapazität ab. [21]

Zur Berechnung des Ladezustands wird in dieser Arbeit die gemessene Nennkapazität (C_N) herangezogen. Hierbei wird die Zelle bei der vom Zellhersteller vorgegebenen Nenntemperatur und C-Rate geladen und dabei geladene bzw. entnommene Kapazität als Bezug gewählt. Die Angabe des Ladezustands erfolgt typischerweise entweder dimensionslos in Form von 0 - 1, oder alternativ in Form von 0 % - 100 %.

Kommerzielle LIB werden in drei Bauformen hergestellt. Bei zylindrischen Zellen, auch Rundzellen genannt, befinden sich die Elektroden mit Separator in einem Zellwickel innerhalb eines zylindrischen Metallgehäuses. Bei den prismatischen Zellen sind teilweise ebenfalls Zellwickel, oder alternativ gestapelte Schichten aus den Elektroden und dem Separator (Zellstack) in einem rechteckigen Metallgehäuse eingebracht. Beide Bauformen gehören zu den sogenannten „Hardcase“-Zellen, da die Metallgehäuse eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. In Pouchzellen ist der Zellstack in einer flexiblen Aluminium-Verbundfolie eingebaut. [8, 22]

Grundlegend müssen alle Elektrodenmaterialien gewisse Anforderungen erfüllen, um für den Einsatz in der LIB geeignet zu sein. Darunter fallen hohe spezifische Energiedichten, gute elektrische sowie ionische Leitfähigkeit, thermische, elektrochemische sowie strukturelle Stabilität und schnell ablaufende Interkalationsprozesse [21]. Neben den eigentlichen Aktivmaterialien werden den Elektroden auch Leitrüß und Binder beigemischt [7, 8, 23, 24]. Die am meisten verbreiteten Materialien für jede Komponente werden nachfolgend kurz vorgestellt.

Anode

Metallisches Lithium als Anode weist die höchste spezifische Kapazität und gleichzeitig ein sehr geringes Potential auf und wäre damit die naheliegendste Materialwahl. Über die Lade-Entlade-Zyklen wird das Lithium jedoch nicht gleichmäßig abgeschieden und es kommt zu einem nadelförmigen Wachstum von sogenannten Dendriten. Diese können mit der Zeit durch den Separator zur Kathode wachsen und somit zu einem Kurzschluss führen. Dies stellt ein enormes

Sicherheitsrisiko dar, sodass metallisches Lithium in kommerziellen Anwendungen derzeit nicht zum Einsatz kommt. [21, 25]

Das am weitesten verbreitete Material für Anoden ist Kohlenstoff, in amorpher Form oder überwiegend in Form von Graphit, zwischen dessen Graphenschichten sich das Lithium bei Interkalation anordnet. Graphit weist eine typische stufenförmige Spannungskurve auf, die sich durch sogenannte „Stages“ sowie „Plateaus“ auszeichnet. Innerhalb einer Stage besetzt das Lithium nur jede x-te Lage und es findet eine starke Potentialveränderung statt. Innerhalb der Plateau-Phasen (auch 2 Phasen-Plateau genannt) werden die Graphitschichten mit Lithium-Ionen gefüllt bzw. entleert und es liegt eine Mischform zwischen zwei Stages vor. Das Elektrodenpotential bleibt hierbei nahezu konstant. Bei niedrigen Interkalationsgraden von Lithium, also niedrigen Ladezuständen, steigt das Potential steil an. Die Plateaus liegen in einem Spannungsbereich von typischerweise 0,09 V und 0,21 V gegenüber Lithium. [7, 8, 21, 26]

Graphite weisen eine hohe Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen und eine eher geringe mechanische Dehnung von ca. 10 % - 13 % bei Interkalation auf [21, 27] und stellen damit ein sehr sicheres Material dar.

Die typischen Spannungen der Anode von < 1 V liegen außerhalb des Stabilitätsfensters konventioneller Elektrolyte. Dies führt zur Ausbildung einer Passivierungsschicht, engl. Solid Electrolyte Interface (SEI), da sich der Elektrolyt an der Anodenoberfläche zersetzt. Da hierbei zyklisierbares Lithium eingebaut wird, führt dies zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust. Die SEI wird bei starken Volumenveränderungen der Anode immer wieder aufgebrochen, woraus eine weitere Zersetzung des Elektrolyten folgt. Sie hat damit einen maßgeblichen Einfluss auf die Zyklenstabilität und Lebensdauer der LIB. [7]

Ein anderes kommerziell eingesetztes Material ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Es weist im Vergleich zu Graphit eine geringere spezifische Kapazität und eine höhere Spannung gegenüber Lithium auf. Charakteristisch für LTO ist der überwiegend konstante Spannungsverlauf bei knapp 1,5 V gegenüber Lithium über nahezu den gesamten Ladezustandsbereich. Diese hohe Spannung führt dazu, dass an LTO

keine SEI gebildet wird, da sich das Potential nicht außerhalb des Elektrolyt-Stabilitätsfensters befindet. [7, 19, 24]

Kathode

Für die Kathode werden im Vergleich zur Anode eine große Vielzahl verschiedener Materialien eingesetzt, welche ein möglichst hohes sowie konstantes Potential gegenüber Lithium aufweisen sollten. Die meisten Vertreter gehören zu den Übergangsmetalloxiden, wie beispielsweise LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) sowie $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NMC). Bei NMC wird für weitere Kapazitätssteigerungen zunehmend der Nickel-Anteil erhöht. Auch eine Mischung aus verschiedenen Materialien in Form sogenannter Blend-Kathoden ist üblich, wodurch verschiedene Eigenschaften der Materialien kombiniert und je nach Anwendungsfall angepasst werden können.[6, 7, 24]

Ein anderes gängiges Material ist LiFePO_4 (LFP), das sich durch eine sehr flach verlaufende Potentialkurve bei zugleich geringerer Potentialhöhe im Vergleich zu den anderen Materialien auszeichnet. [8, 20]

Die Energiedichte der LIB wird hauptsächlich durch die Kathoden-Kapazität und weniger durch die Anode beschränkt. An der Kathode sind Spannungen $> 4,3 \text{ V}$ kritisch, da diese sehr hohen Potentiale außerhalb des Elektrolyt-Stabilitätsfensters liegen. [7]

Elektrolyt

Elektrolyte ermöglichen grundsätzlich den Ionentransport zwischen beiden Elektroden. Sie müssen über den gesamten Temperaturbereich von -40°C bis $+60^\circ\text{C}$ eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen, idealerweise im gesamten Betriebsbereich der Batterie stabil gegenüber den Potentialen sowie den Materialien an den Elektroden sein und zudem eine hohe Zyklenfestigkeit über die gesamte Lebensdauer der LIB aufweisen. Eingesetzt werden können Flüssig-, Fest- oder Polymerelektrolyte. [7, 8, 21]

Da in dieser Arbeit nur flüssige Elektrolyte verwendet werden, soll auch nur auf diese genauer eingegangen werden. Zum Einsatz kommen in der Regel organische Lösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC). Hierbei kann nur ein Lösungsmittel oder auch eine Mischung aus verschiedenen Lösungsmitteln genutzt werden. Als Leitsalz wird überwiegend LiPF_6 mit einer typischen Konzentration von 1 mol/L eingesetzt. [8, 21]

Um beispielsweise den Brandschutz zu erhöhen oder die Qualität der SEI und damit verbunden den Schutz der Elektroden zu verbessern, werden Elektrolyten Additive (wie beispielsweise Vinylencarbonat (VC)) zugesetzt. [7, 21]

Separator

Der Separator trennt die beiden Elektroden elektrisch voneinander und muss zugleich den Ionenfluss gewährleisten. Mehrheitlich weisen Separatoren eine Dicke von 20-30 μm und eine Porosität von 35 % - 68 % [28–30] auf. Typische Materialien sind beispielsweise Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), auch oft kombiniert zu einem PP-PE- oder PP-PE-PP-Separator, Polyvinylidendifluorid (PVDF) sowie keramikbeschichtetes Polyethylenenterephthalat (PET). [7, 8, 21]

2.1.2 Verlustprozesse

Unter Last entstehen durch die ablaufenden Prozesse (siehe Unterabschnitt 2.1.1) Verluste innerhalb der Zelle, welche zu Überspannungen und damit einer Verringerung der nutzbaren Kapazität der Zelle führen. Die Überspannung wird aus der Multiplikation des Innenwiderstands der Zelle mit der Stromstärke berechnet und hängt somit proportional von der Stromstärke ab. Diese Verluste treten in den beiden Halbzellen auf und stellen addiert die Verluste der Vollzelle dar. [14, 15, 31, 32]

Die Stromstärke wird auch in Form der sogenannten C-Rate angegeben. Hierbei entspricht der Strom von 1 C derjenigen Stromstärke, die notwendig ist, um die Zelle in 1 h vollständig zu laden bzw. zu entladen. Bei 2 C benötigt die Zelle entsprechend 30 min zur vollständigen Ladung bzw. Entladung. Zusammenfassend skaliert die resultierende Stromstärke mit der Kapazität der Zelle und gibt eine Aussage über die benötigte Zeit für einen Lade- bzw. Entladeschritt.

In Abbildung 2.3 sind in a) beispielhafte Spannungskurven für die Entladung einer Zelle bei gleicher C-Rate und drei unterschiedlichen Temperaturen und in b) bei einer Temperatur und mehreren C-Raten dargestellt. Die Auftragung erfolgt hierbei über dem SoC, wobei dieser auf die Nennkapazität bezogen ist und damit bei sehr niedrigen C-Raten auch Werte < 0 oder > 1 betragen kann.

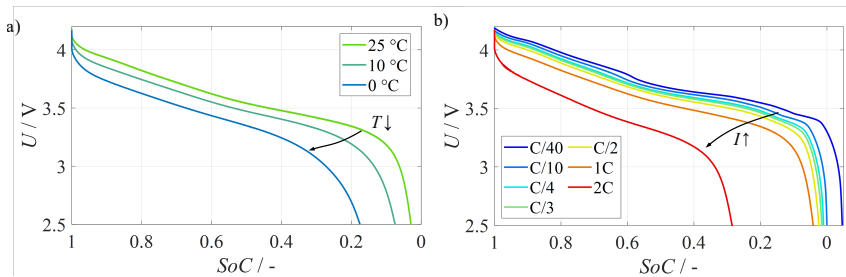


Abbildung 2.3: Beispielhafte Entladungs-Spannungskurven einer Zelle über dem Ladezustand aufgetragen a) bei gleicher C-Rate und verschiedenen Temperaturen sowie b) bei gleicher Temperatur und mehreren C-Raten.

Es ist zu erkennen, dass die Verluste mit abnehmender Temperatur und zunehmender C-Rate ansteigen, wodurch die entnehmbare Kapazität sinkt. Durch die Verlustzunahme wird die untere Spannungsgrenze der Zelle früher erreicht und die Zelle weist zum Ende der Entladung einen höheren SoC auf.

Die Verluste können gemäß Literatur [14, 15, 24, 32–35] grundlegend in drei Hauptarten eingeordnet werden. In den folgenden Abschnitten wird jede Verlustart sowie die zugrundeliegenden Mechanismen dieser kurz erläutert. Für detailliertere Beschreibungen sei beispielsweise auf die Dissertationen von Costard [24] und Illig [34] verwiesen.

Ohmsche Verluste

Durch die begrenzte elektronische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien entstehen beim Transport der Elektronen ohmsche Verluste. Äquivalent verursacht auch die begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ohmsche Verluste im Zuge des Li-Ionen Transports zwischen Anode und Kathode.

Polarisationsverluste

Zu den Polarisationsverlusten zählen Kontakt- sowie Ladungstransferwiderstände. An der Grenzfläche zwischen den Aktivmaterialien und den Ableitern sowie den einzelnen Aktivmaterialpartikeln der Elektroden treten Kontaktwiderstände auf. An der Aktivmaterial-Elektrolyt-Grenzfläche kommt es beim Ein- bzw. Ausbau von Lithium, bedingt durch den Übergang der Lithium-Ionen vom Elektrolyten ins Aktivmaterial und umgekehrt, zum Ladungstransfer. Zusätzlich tritt bei Vorhandensein einer SEI ein Polarisationsverlust beim Übergang der Lithium-Ionen vom Elektrolyten in die SEI auf.

Diffusionsverluste

Unter diese Kategorie fallen die Elektrolytdiffusion durch den Transport der Lithium-Ionen im Elektrolyten und die Festkörperdiffusion durch den Transport des Lithiums im Aktivmaterial. Die Festkörperdiffusion ist hierbei i. d. R. der langsamere der beiden Prozesse [14].

Die beschriebenen Verlustarten sind in Tabelle 2.1 nochmals zusammengefasst. Zusätzlich sind die groben charakteristischen Frequenzen angegeben, mit denen die Prozesse ablaufen. Die charakteristische Frequenz ist der Kehrwert zur Zeitkonstante des jeweiligen Prozesses. Kurze Zeitkonstanten und damit hohe Frequenzen bedeuten schnell ablaufende Prozesse, während große Zeitkonstanten und damit niedrige Frequenzen langsam ablaufenden Prozessen entsprechen. Diese ungefähren Frequenzen sind den Dissertationen von Weiss [33], Schmidt

[36] und Hauck [14] entnommen, stellen jedoch nur grobe Bereiche dar, denn die Grenzen zwischen den Bereichen sind fließend und vom Gesamtsystem aller Materialien und den Betriebszuständen wie Temperatur und Ladezustand abhängig.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Verlustarten mit zugrundeliegenden Mechanismen sowie zugehörigen charakteristischen Frequenzbereichen, die aus [14, 33, 36] entnommen sind.

Verlustart	Zugrundeliegende Mechanismen	Charakteristische Frequenzbereiche
Ohmsche Verluste	Elektronentransport in den Elektroden	kHz bis MHz
	Ionentransport im Elektrolyten	kHz bis MHz
Polarisationsverluste	Kontaktwiderstände Aktivmaterial–Ableiter	kHz bis MHz
	SEI-Prozess	0,1 Hz bis einige kHz
	Ladungstransfer Aktivmaterial–Elektrolyt	0,1 Hz bis einige kHz
Diffusionsverluste	Elektrolytdiffusion	μHz bis mHz
	Festkörperdiffusion in Aktivmaterialien	μHz bis mHz

2.1.3 Wärmefreisetzung

Das thermische Verhalten der LIB ist durch die thermischen Eigenschaften der Materialien selbst, die Abhängigkeit der elektrochemischen Prozesse von der Temperatur sowie der Wärmefreisetzung in der LIB im Betrieb definiert [37]. Im Wesentlichen werden zur Beschreibung der Wärmefreisetzung zwei Terme herangezogen, der reversible und der irreversible Anteil, welche addiert die Gesamt-Wärmefreisetzung ergeben. Sie können mittels der folgenden Gleichungen beschrieben werden [23, 37–39]:

$$\dot{Q}_{\text{ges}} = \dot{Q}_{\text{irr}} + \dot{Q}_{\text{rev}} \quad (2.4)$$

$$\dot{Q}_{\text{irr}} = I \cdot (U - U_{\text{OCV}}) = I^2 \cdot R_{\text{i,ges}} \quad (2.5)$$

$$\dot{Q}_{\text{rev}} = I \cdot T \cdot \frac{dU_{\text{OCV}}}{dT} \quad (2.6)$$

In den irreversiblen Wärmequellterm (Gleichung 2.5) gehen der Strom sowie Innenwiderstand $R_{\text{i,ges}}$ ein. Der Innenwiderstand wird hierbei oftmals als rein ohmsch angenommen, müsste jedoch eigentlich als komplexer Innenwiderstand, die Impedanz, eingehen [23]. Als Alternative zum Innenwiderstand kann auch die Spannungsdifferenz der jeweiligen Spannungskurve zur OCV genutzt werden, da diese Differenz durch den Innenwiderstand verursacht wird. Da der Strom I quadratisch in die Berechnung eingeht, ist der Beitrag der irreversiblen Wärmeverluste immer positiv, d.h. die LIB erwärmt sich durch diesen immer.

Die reversiblen Wärmeverluste errechnen sich aus der Multiplikation des Stroms I mit der Temperatur T in Kelvin und dem Entropiekoeffizienten dU_{OCV}/dT . Der Entropiekoeffizient beschreibt die Veränderung der Leerlaufspannung mit der Temperatur und ist stark material- sowie ladezustandsabhängig. Der Strom weist für die Entladung ein negatives und für die Ladung ein positives Vorzeichen auf. Dies führt dazu, dass \dot{Q}_{rev} positiv sein kann, sodass eine Wärmefreisetzung stattfindet, jedoch auch negativ sein kann und damit eine Wärmeaufnahme stattfindet. [40]

Je nach betrachteter Zelle kann es durch das Zusammenspiel aus der Stromstärke und der Größe des Innenwiderstands dazu kommen, dass der reversible Anteil überwiegt und somit der Verlauf des Entropiekoeffizienten maßgeblich dafür ist, ob bei bestimmten Ladezuständen Wärme in der Zelle freigesetzt wird. [41]

2.2 Experimentelle Charakterisierungsmethoden

In den folgenden Unterkapiteln werden die gängigsten experimentellen Charakterisierungsmethoden für LIB vorgestellt. Dazu wird zunächst auf verschiedene Ladeverfahren sowie die Kennlinienanalyse als Vertreter von Methoden im Zeitbereich eingegangen, bevor anschließend die Elektrochemische Impedanzspektroskopie als Frequenzbereichs-Methode und die Kramers-Kronig-Residuen als Überprüfungswerkzeug vorgestellt werden. Anschließend folgt ein Überblick über die Experimentalzellen und abschließend die Bestimmungsmethode des Entropiekoeffizienten.

2.2.1 Ladeverfahren

Das sogenannte Constant Current–Constant Voltage (CC-CV)-Verfahren stellt ein etabliertes Ladeverfahren dar, bei dem die LIB zunächst mit einem konstanten Strom (CC-Phase) geladen wird, bis die Ladeschlussspannung (i. d. R. entspricht diese der maximalen Zellspannung) erreicht ist. Anschließend wird diese Spannung konstant gehalten (CV-Phase) und der Ladestrom fällt exponentiell ab. [42]

Ohne die CV-Phase würde die Ladung, je nach C-Rate, sehr früh abbrechen, da die Überspannungen so hoch sind, dass die Ladeschlussspannung entsprechend früh erreicht wird. Mithilfe der CV-Phase kann eine größere Ladungsmenge eingebracht werden. Als Abbruchkriterium wird entweder ein Schwellwert angegeben, unter den der Strom fällt, oder eine maximale Zeitdauer, die überschritten werden muss.

Dieses Ladeverfahren ist ein sehr weit verbreitetes und standardisiertes Verfahren, welches auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

2.2.2 Kennlinien verschiedener C-Raten

Um das Verhalten der Zellen bei verschiedenen C-Raten und Temperaturen zu vergleichen, wird bei der betrachteten Temperatur von einem konstanten Startpunkt aus mit verschiedenen C-Raten geladen oder entladen.

Beispielhaft für die Betrachtung der Entladekapazitäten bedeutet dies, dass der SoC 100 % immer mit einer festen Stromstärke und Temperatur, i. d. R. mit der vom Zellhersteller definierten Nenn-C-Rate und Nenn-Temperatur (zumeist 25 °C), angefahren wird und dann nach einer definierten CV-Phase die Entladung mit verschiedenen C-Raten erfolgt.

Hierbei kann einerseits untersucht werden, wie sich die Zelle bei den verschiedenen C-Raten sowie Temperaturen verhält und andererseits kann ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Zellen bei den gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Der Bezug auf die C-Rate ermöglicht dabei insbesondere den Vergleich von Zellen mit deutlichem Unterschied in ihrer Kapazität, da dies nicht möglich wäre, wenn die tatsächliche Stromstärke zum Vergleich genutzt würde.

2.2.3 Leerlaufkennlinie

Um die OCV zu bestimmen, muss die Spannung der Zelle ohne Verbraucher, also in Ruhe, für alle Ladezustände gemessen werden. Um diese Voraussetzung zu erfüllen, wird bei der stationären Messung der Zelle von einem definierten Ausgangszustand aus kleine Ladungsmengen entnommen und anschließend die Spannung ausrelaxiert. Aus der Ladungsmenge kann die Ladezustandsveränderung berechnet werden. Somit kann der gesamte Ladezustandsbereich der Zelle mittels dieser Pulse abgefahren werden und die jeweilige ausrelaxierte Spannung je SoC bestimmt werden. Je höher die Anzahl dieser Stützstellen ist, desto genauer ist die OCV über dem Ladezustand aufgelöst. Gleichzeitig erhöht sich die benötigte Messdauer für dieses Verfahren proportional zu der Anzahl der Stützstellen und ist damit eine sehr zeitintensive Methodik zur Bestimmung der Leerlaufspannung. [14, 15]

Eine gängige Methode, um diese hohe Messdauer zu vermeiden, stellt die quasi-stationäre Messung der sogenannten Quasi-Leerlaufspannung (qOCV) dar. Bei dieser wird die Zelle mit einer sehr niedrigen C-Rate (typischerweise kleiner $C/40$) vermessen, da bei diesen niedrigen Raten davon ausgegangen werden kann, dass die Verluste verschwindend gering sind und somit eine gute Näherung der OCV erreicht wird. Neben der Zeitersparnis ist der große Vorteil dieser Methode, dass kontinuierliche Werte der Leerlaufspannung für den gesamten Ladezustandsbereich erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde, sofern nichts anderes angegeben ist, immer die quasi-stationäre Vermessung der Leerlaufspannung genutzt. Auch wenn die so erhaltenen Werte eigentlich der qOCV entsprechen, werden sie als Näherung der OCV verwendet und nachfolgend immer als OCV bezeichnet.

2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) stellt ein etabliertes Messverfahren dar, um die in elektrochemischen Systemen (wie Batterien) auftretenden Verlustprozesse aufzutrennen, indem der frequenzabhängige komplexe Innenwiderstand des Systems gemessen wird. Das zu untersuchende System muss ein sogenanntes LTI-System (engl. linear time-invariant (LTI)) sein, also die drei Bedingungen Linearität, Zeitinvarianz und Kausalität erfüllen, um auswertbare Messergebnisse zu erhalten [43–45].

Auf Batterien bezogen bedeutet dies, dass sich die Zelle in einem stabilen Arbeitspunkt befinden muss, wobei sie sich zeitlich während der Messung nicht verändern darf. Insbesondere muss also der Ladezustand sowie die Temperatur konstant sein und die Zelle darf während der Messung nicht altern.

Zum Messen der Impedanz wird der Zelle beispielsweise ein Wechselstrom bekannter Amplitude und Frequenz aufgeprägt und die resultierende Wechselspannung gemessen. Dies ist in Abbildung 2.4 b) beispielhaft dargestellt. Die Anregung

mittels Wechselstrom wird als galvanostatische Anregung bezeichnet, wohingegen die Anregung mit einer Wechselspannung potentiostatische Anregung genannt wird. Da in dieser Arbeit vorwiegend mit galvanostatischer Anregung gearbeitet wurde, wird das Vorgehen zur Berechnung der Impedanz anhand dessen erläutert.

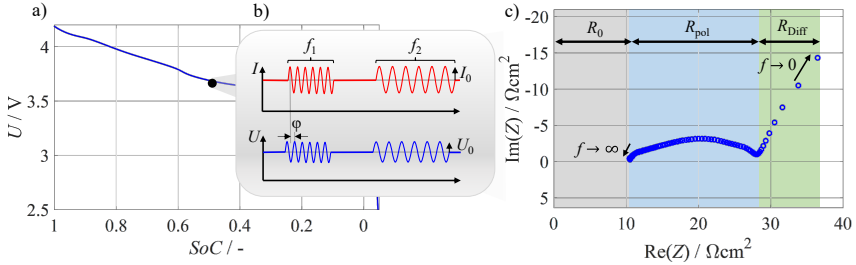


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der a) Messung eines Impedanzspektrums an einem definierten Ladezustand der Zelle durch b) Aufprägen eines Wechselstroms und Messung der resultierenden Spannungsantwort und c) das resultierende Impedanzspektrum mit eingezeichneten Bereichen.

Aus dem Quotienten von Spannungs- und Stromamplitude sowie der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ von Stromanregung und Spannungsantwort kann der komplexe Widerstand (Impedanz) gemäß der folgenden Gleichung berechnet werden [20]:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{j\Delta\varphi} = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (2.7)$$

Die vorgegebene Amplitude des Wechselstroms darf dabei nicht zu groß sein, um die Messbedingung der Linearität nicht zu verletzen. Für jeden gewünschten Frequenzpunkt werden mehrere Perioden des Wechselstroms mit vorgegebener Amplitude aufgeprägt, die Spannungsantwort gemessen und schließlich aus dem Quotienten die Impedanz bei dieser Frequenz ermittelt. Der typische Frequenzbereich, der hiermit abgedeckt wird, liegt zwischen einigen mHz und einigen kHz bis teilweise auch einige MHz. Da die Messdauer umgekehrt proportional zur Frequenz ist, werden für eine Messung bis hin zu sehr niedrigen Frequenzen

entsprechend lange Messzeiten benötigt. Damit bestimmt die gewählte minimale Frequenz maßgeblich die Messdauer und kann nicht beliebig niedrig gewählt werden, da sich das System unter Umständen bei zu langer Messzeit verändert.

Impedanzen werden in sogenannten Nyquist-Diagrammen dargestellt. Hierbei ist der Imaginärteil über dem Realteil aufgetragen. Da die meisten elektrochemischen Systeme eine kapazitive Impedanz und damit einen negativen Imaginärteil aufweisen [46], wird dieser nach oben hin mit den negativen Werten aufgetragen. Ein beispielhaftes Diagramm ist in Abbildung 2.4 c) zu sehen.

Die hohen Frequenzen befinden sich im Impedanzspektrum links und die niedrigen rechts. Der ohmsche Widerstand R_0 lässt sich direkt ablesen und entspricht dem Schnittpunkt der Impedanz mit der Realteilachse bei den hohen Frequenzen (grauer Bereich in Abbildung 2.4 c)). Hierbei gilt es zu beachten, dass insbesondere bei Zellen mit höheren Kapazitäten, und somit höheren Strömen bei der Impedanzmessung, eine Induktivität im Bereich der hohen Frequenzen mitgemessen wird, welche nicht auf das Zellverhalten selbst, sondern auf den Messaufbau, wie beispielsweise die Verkabelung, zurückzuführen ist. Das Auftreten einer solchen Induktivität führt zu einem „Herunterziehen“ der Impedanz im Bereich des ohmschen Widerstands, sodass dieser nicht immer direkt am Schnittpunkt mit der Realteil-Achse abgelesen werden kann.

Im mittleren Frequenzbereich befindet sich der Polarisationswiderstand R_{Pol} , der sich aus der Summe der ablaufenden frequenzabhängigen Verlustprozessen (wie beispielsweise dem Ladungsdurchtritt und dem Kontaktwiderstand) ergibt. Dieser Polarisationsbereich geht in den Diffusionsbereich über, welcher durch den Diffusionswiderstand R_{Diff} beschrieben werden kann. Hierbei gilt es zu beachten, dass dieser Widerstand, bedingt durch die Wahl der minimalen Frequenz, nicht vollständig mit dem Impedanzspektrum erfasst wird. Weiterhin gehen die Bereiche der Polarisation und Diffusion fließend ineinander über und sind nicht immer so klar, wie eingezeichnet, voneinander zu trennen. Dies ist von den charakteristischen Zeitkonstanten der zugrundeliegenden Prozesse der jeweiligen untersuchten Zelle abhängig.

2.2.5 Kramers-Kronig-Residuen

Wie in Unterabschnitt 2.2.4 erwähnt, müssen die drei Bedingungen Zeitinvarianz, Linearität und Kausalität erfüllt sein, um ein auswertbares Impedanzspektrum zu erhalten [43]. Um nach Aufnahme eines Impedanzspektrums zu überprüfen, ob diese Bedingungen erfüllt waren, gibt es den sogenannten Kramers-Kronig (KK)-Validitätstest. Dieser ist aus diesen drei Annahmen hergeleitet und stellt eine Beziehung zwischen dem gemessenen Real- und Imaginärteil dar [47, 48]. Diese mathematische Beziehung ist durch die folgenden Gleichungen beschrieben [49]:

$$Z_{\text{Re}}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' Z_{\text{Im}}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.8)$$

$$Z_{\text{Im}}(\omega) = \frac{-2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega Z_{\text{Re}}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.9)$$

$Z_{\text{Re}}(\omega)$ entspricht dabei dem realen Anteil und $Z_{\text{Im}}(\omega)$ dem imaginären Anteil der Impedanz und ω der Kreisfrequenz.

Da die gemessenen Impedanzspektren nicht den vollen Frequenzbereich von 0 bis ∞ Hz abdecken, können diese Gleichungen nicht direkt angewandt werden. Um das Problem der fehlenden Informationen zu umgehen, wird ein allgemeines Modell, bestehend aus einem ohmschen Widerstand und einer Vielzahl von RC-Elementen, an das gemessene Spektrum mittels eines sogenannten Complex Non-Linear Square-Fit (CNLS-Fit) entweder an den Real- oder Imaginärteil angefitet und daraus der jeweils andere Teil prognostiziert. Anschließend wird für den Real- und Imaginärteil das KK-Residuum als Abweichung von den errechneten zu gemessenen Werten gemäß der folgenden Formeln berechnet [49, 50]:

$$\Delta_{\text{Re}}(\omega) = \frac{Z_{\text{Re}}(\omega) - \hat{Z}_{\text{Re}}(\omega)}{|Z(\omega)|} \quad (2.10)$$

$$\Delta_{\text{Im}}(\omega) = \frac{Z_{\text{Im}}(\omega) - \hat{Z}_{\text{Im}}(\omega)}{|Z(\omega)|} \quad (2.11)$$

$\Delta_{\text{Re}}(\omega)$ entspricht dem Residuum für den Realteil, $\Delta_{\text{Im}}(\omega)$ dem für den Imaginärteil, $\hat{Z}_{\text{Re}}(\omega)$ dem prognostizierten Impedanzwert und $|Z(\omega)|$ dem Betrag der gemessenen Impedanz. Die Residuen können über der Frequenz aufgetragen werden. Bei einem Residuum gleich Null wäre die Messdatenqualität ideal. Geringe Oszillationen rund um die Nullachse sind unkritisch, wohingegen systematische Abweichungen von der Nullachse problematisch sind und auf eine Verletzung der Kriterien hinweisen.

Für diese Arbeit wurde 0,5 % als Grenze für die Residuen der kommerziellen Zellen sowie der Experimental-Vollzellen festgelegt [33]. Für die Halbzellmessungen an den Experimentalzellen wurde eine Grenze von 1 % festgelegt. Nur diejenigen Spektren, die unter den jeweiligen Schwellwerten liegen, wurden als gültig angenommen und werden in dieser Arbeit verwendet.

2.2.6 Experimentalzellen

Experimentalzellen sind kleine im Labor gefertigte Batteriezellen, in der eine kreisrunde elektrochemische Grundeinheit, bestehend aus einseitig beschichteten Elektroden, einem Separator und Elektrolyt, aufgebaut und vermessen werden kann. Sie stellen ein weit verbreitetes Werkzeug dar, um die Spannung der beiden Halbzellen gegenüber einer Lithium-Referenzelektrode, in der sogenannten Drei-Elektroden-Konfiguration, zu charakterisieren. Sie bieten zudem die Möglichkeit einfach und schnell einzelne Komponenten auszutauschen und hierdurch umfangreiche Materialstudien durchzuführen. Sie weisen jedoch im Vergleich zu kommerziell gefertigten Zellen eine zumeist große Zell-zu-Zell Streuung und damit nicht immer reproduzierbares Verhalten auf. [14, 15, 31–33, 36, 51–64]

Es gibt verschiedene kommerzielle Hersteller für Experimentalzellen-Systeme. Einer dieser Hersteller ist die Firma EL-Cell GmbH, von welcher die „PAT-Cell“ [65] Zellgehäuse stammen, die in dieser Arbeit genutzt werden.

Der eigentliche Zellaufbau befindet sich im Inneren des Gehäuses im sogenannten „PAT-Core“. Dieser besteht aus jeweils einer elektrischen Kontaktierung

(„Plunger“) für die beiden Elektroden, den einseitig beschichteten Elektroden-„Coins“ mit einem Durchmesser von 18 mm und dem „Insulation Sleeve“, einer Art Einfassung aus PP, in welcher der Separator sowie die ringförmige Lithium-Referenz eingespannt sind. Mittels einer im Deckel verbauten Feder wird der Zellstack beim Schließen des Experimentalzellgehäuses mit etwa 40 N verpresst. Das Zellinnere wird über einen Dichtungsring im Deckel gegenüber der Umgebung abgedichtet.

Die Zellen können in drei verschiedenen Konfigurationen aufgebaut werden, welche in Abbildung 2.5 zusammengefasst dargestellt sind.

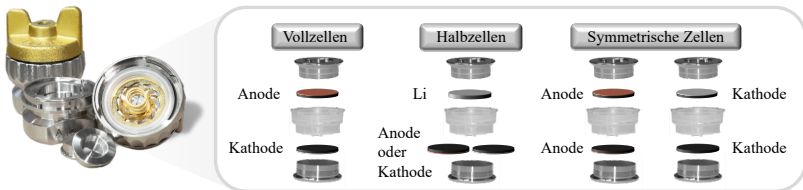


Abbildung 2.5: Drei verschiedene Aufbaukonfigurationen der PAT-Cell mit PAT-Core: Vollzelle (Anode und Kathode gegenüberliegend), Halbzelle (Lithium gegenüber Anode bzw. Kathode) oder symmetrische Zellen (gleiche Elektrode auf beiden Seiten).

Vollzelle

Die Vollzelle entspricht dem normalen Aufbau einer LIB mit Anode, Kathode und Separator. Experimentalzellen bieten im Gegensatz zu kommerziellen Zellen die Möglichkeit, durch eine verbaute Lithium-Referenz die Spannungen der beiden Elektroden zusätzlich zu der Gesamtzellspannung zu messen. Damit ist eine Kenntnis über die Elektrodenpotentiale während des normalen Betriebs der Vollzelle möglich.

In dieser Arbeit wird die Messung der Elektroden gegenüber der Lithium-Referenz in der Vollzell-Konfiguration vereinfacht auch „Halbzellmessung“ genannt. Weiterhin wird von den beiden Elektroden in diesem Zusammenhang auch von den Halbzellen gesprochen.

Halbzelle

Bei der Halbzell-Konfiguration wird die zu betrachtende Elektrode gegenüber einer Lithium-Elektrode gemessen. Dies wird insbesondere genutzt, um einen Einfluss der Gegenelektrode zu vermeiden und somit den gesamten Spannungs- und Interkalationsbereich der Einzelelektrode zu untersuchen. Innerhalb einer Vollzelle wird jedoch nicht das gesamte Spannungsfenster der jeweiligen Halbzelle genutzt. Daher ist aus den Messungen in der Halbzell-Konfiguration keine direkte Aussage über das Verhalten der Elektrode in der Vollzelle möglich. Bei Impedanzmessungen ist der Beitrag der Lithium-Elektrode nicht zu vernachlässigen. Aus diesem Grund entspricht die Impedanzmessung in der Halbzell-Konfiguration nicht der gemessenen Impedanz der Elektrode gegenüber der Lithium-Referenz.

Symmetrische Zelle

Bei symmetrischen Zellen wird die gleiche Elektrode auf beiden Seiten des Separators verbaut. Da die Zelle nur beschränkt zyklierbar ist, wird diese Konfiguration in der Regel nur für Impedanzmessungen genutzt. Die Impedanz der gemessenen symmetrischen Zelle entspricht damit der doppelten Impedanz der einzelnen Elektrode. In dieser Konfiguration ist es somit möglich die Halbzell-Impedanzen zu messen, ohne diese gegenüber der Lithium-Ringreferenz messen zu müssen. Hierdurch kann vermieden werden, dass die Referenzelektrode beispielsweise durch Messartefakte [63, 66–78] die Halbzell-Impedanzen verfälscht.

2.2.7 Bestimmung der Wärmefreisetzung

Wie in Unterabschnitt 2.1.3 vorgestellt, besteht die Wärmefreisetzung einer LIB aus dem irreversiblen und dem reversiblen Anteil. Um den irreversiblen Anteil zu bestimmen, muss der Innenwiderstand bekannt sein. Dieser kann beispielsweise mittels EIS, wie in Unterabschnitt 2.2.4 vorgestellt, bestimmt werden. Alternativ kann auch die Spannungsdifferenz zwischen der OCV und der Spannung bei der zu betrachtenden Temperatur und Stromstärke genutzt werden, welche über die in Unterabschnitt 2.2.2 beschriebene Methode gemessen wurde.

Für den reversiblen Anteil muss der Entropiekoeffizient bestimmt werden, für dessen Bestimmung in der Literatur eine große Vielzahl von Methoden vorgestellt sind. Die beiden häufigsten genannten Varianten sind die Kalorimetrie [79–85] und die potentiometrische Messung [41, 83, 85–89]. Zusätzlich zu diesen Varianten wurde in [90] und [HWS25a] eine Methode vorgestellt, um den Entropiekoeffizienten auch aus kontinuierlichen Messungen zu bestimmen.

Kalorimetrie

Die zu untersuchende Zelle wird bei niedriger C-Rate in einem Kalorimeter geladen und entladen und dabei der entstehende Wärmestrom aufgezeichnet, wobei angenommen wird, dass der irreversible Anteil für beide Stromrichtungen gleich groß ist und sich nur der reversible Anteil mit der Stromrichtung verändert [23, 39, 83]. Diese Methodik weist eine geringere Genauigkeit als die potentiometrische Messung auf, bietet jedoch den Vorteil den Entropiekoeffizienten über den gesamten SoC-Bereich zu bestimmen. Zugleich wird ein Kalorimeter in der Messinfrastruktur benötigt.

Potentiometrische Messung

Bei der potentiometrischen Messung werden einzelne SoC angefahren und die Zelle bei diesen ausrelaxiert und anschließend verschiedene Temperaturen angefahren

und die ausrelaxierte Spannung der Zellen bei dieser Temperatur ausgelesen. Aus diesen Spannungswerten je Temperatur kann die lineare Regression berechnet und somit der Entropiekoeffizient bestimmt werden. Oftmals wird in der Literatur darauf verwiesen, dass abhängig von der gewählten Temperaturdifferenz eine sehr hohe Spannungsmessgenauigkeit nötig ist [23, 89].

Diese Messmethodik ist je nach Anzahl der gewählten SoC-Stützstellen und der Relaxationszeit der Zelle je Temperatur und SoC sehr zeitintensiv.

Kontinuierliche Methodik

In der Publikation Heß et al. [HWS25a] wird die kontinuierliche Methode ausführlich vorgestellt und diskutiert. Bei dieser Methode werden für mehrere Temperaturen die quasi-Leerlaufspannungskennlinien für Ladung und Entladung gemessen. Hierbei muss die Wahl der C-Rate so niedrig sein, dass auch bei der niedrigsten zu betrachtenden Temperatur die Verluste nicht zu groß sind und wirklich noch von einer qOCV ausgegangen werden kann.

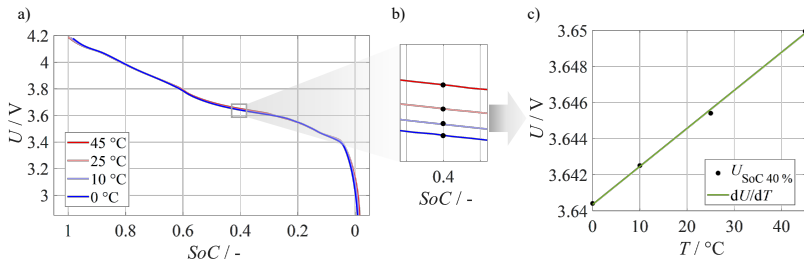


Abbildung 2.6: a) Darstellung von vier aus Ladung und Entladung gemittelten OCV-Kurven für die Temperaturen 0 °C, 10 °C, 25 °C und 45 °C. b) Fenster der Kurven um den SoC 40 % herum mit den eingezeichneten Punkten an den herauszulesenden Spannungswerten für diesen SoC. c) Über der Temperatur aufgetragene Spannungswerte und lineare Regression, welche dem Entropiekoeffizienten entspricht.

Für die verschiedenen Ladezustände existieren so entsprechende Spannungswerte je Temperatur. Aus diesen Werten wird äquivalent zur potentiometrischen Messung der Entropiekoeffizient aus der linearen Regression berechnet. Dieses Vorgehen zur Bestimmung des Entropiekoeffizienten ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Zur aussagekräftigen Kalkulation des Entropiekoeffizienten mittels dieser kontinuierlichen Methodik muss insbesondere die korrekte Ladezustandszuordnung, die Mittelung der Lade- und Entladekurven sowie die richtige Auswahl an Temperaturstützstellen erfolgen.

2.3 Modellierung

In der Literatur findet sich eine Vielzahl verschiedener Modellansätze zur Beschreibung des Verhaltens von LIB. Diese Ansätze unterscheiden sich stark in ihrer physikalischen Interpretierbarkeit, der Betrachtungsebene, dem Aufwand der Parametrierung, ihrer Komplexität sowie der benötigten Rechenzeit. Grundsätzlich werden die Modelle gemäß Systemtheorie in die folgenden Kategorien eingeteilt: White-Box, Grey-Box und Black-Box. [15, 16, 23, 33, 91]

White-Box-Modelle beschreiben alle ablaufenden physikalischen Prozesse mittels Differentialgleichungen und weisen damit die höchste Komplexität, Interpretierbarkeit und Genauigkeit auf. Black-Box-Modelle beschreiben mit hoher Recheneffizienz das resultierende Verhalten der Zelle, lassen jedoch keine physikalische Interpretierbarkeit der Prozesse zu. Grey-Box-Modelle stellen einen Kompromiss aus den anderen beiden Modellen dar, indem sie in der Regel auf Ersatzschaltbildelementen basieren, die physikalisch motiviert sind und dennoch eine schnelle Rechenzeit aufweisen.

Innerhalb der auf Ersatzschaltbildelement-basierten Modellierung wird zwischen der Verhaltensmodellierung (Black-Box) und der physikalisch motivierten Modellierung (Grey-Box) unterschieden. In den folgenden Abschnitten werden die grundlegenden elektrischen Ersatzschaltbildelemente sowie das sogenannte Kettenleitermodell vorgestellt und erläutert, welche die Basis des in dieser Arbeit

entwickelten Modells bilden. Abschließend wird auf die thermische Modellierung von LIB eingegangen.

2.3.1 Elektrische Ersatzschaltbildelemente

Zur Beschreibung der Impedanz von LIB existieren verschiedene grundlegende Ersatzschaltbild (ESB) -Elemente, die parallel und seriell verschalten werden können, um die Impedanz zu beschreiben. In Abbildung 2.7 ist eine Übersicht über die in dieser Arbeit genutzten ESB-Elemente sowie drei Beispiele für den Einfluss einiger Berechnungsparameter auf die resultierende Impedanz des jeweiligen Elements gegeben.

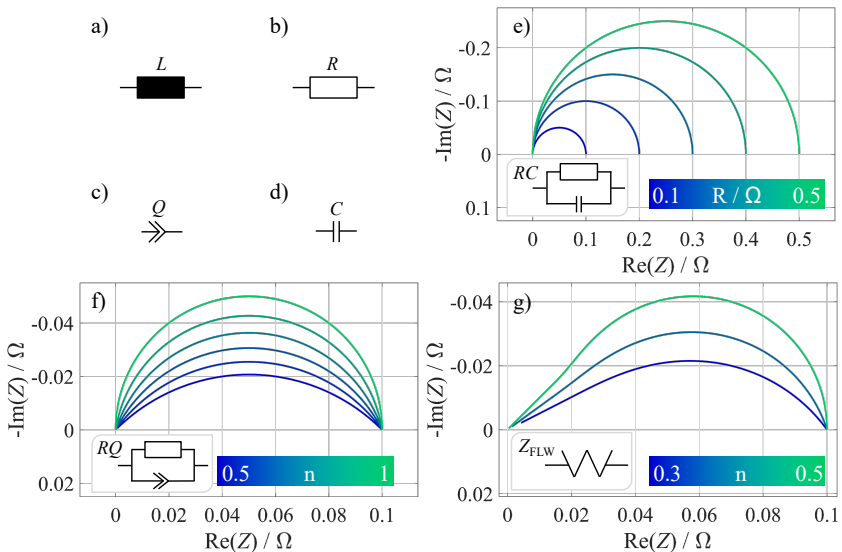


Abbildung 2.7: Darstellung der in dieser Arbeit genutzten ESB-Elemente: a) Induktivität L , b) Widerstand R , c) Konstantphasenelement Q , d) Kapazität C , e) RC-Element mit Einfluss des Widerstandswerts R auf die Impedanz, e) RQ-Element mit Einfluss des Parameters n auf die Impedanz sowie f) FLW-Element mit Einfluss des Parameters n auf die Impedanz.

Induktivität, Widerstand, Konstantphasenelement und Kapazität

Das Zellverhalten selbst ist, wie in Unterabschnitt 2.2.4 beschrieben, in der Regel rein kapazitiv, allerdings wird im Bereich der hohen Frequenzen ein positiver Imaginärteil beobachtet. Bedingt durch den Messaufbau aus Verkabelung und Messgerät kann es bei der Impedanzmessung zu parasitären Einflüssen kommen, welche sich bei hohen Frequenzen durch ein induktives Verhalten äußern. Dies kann entsprechend mit einer Induktivität L (Abbildung 2.7 a)) dargestellt werden.

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (2.12)$$

Mithilfe eines Widerstands R (Abbildung 2.7 b)) können die elektronischen und ionischen Leitungsmechanismen dargestellt werden, welche frequenzunabhängig sind.

$$Z_R(\omega) = R \quad (2.13)$$

Das Konstantphasenelement, engl. Constant Phase Element (CPE), Q (Abbildung 2.7 c)) ist ein physikalisch motiviertes ESB, das sich abhängig vom Faktor n entweder wie eine reine Kapazität ($n = 1$) oder wie ein reiner Widerstand ($n = 0$) verhalten kann [33]. Als alleiniges Element findet es selten eine Anwendung, der Einsatz ist jedoch verbreitet in Form des RQ-Elements üblich, auf welches im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird.

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q_{\text{CPE}}(j\omega)^n} \quad (2.14)$$

Eine Kapazität C (Abbildung 2.7 d)) kann genutzt werden, um eine ideale Doppelschicht oder die Änderung der OCV mit dem Ladezustand, als differentielle Kapazität bezeichnet, zu beschreiben [14, 15, 32].

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.15)$$

RC- und RQ-Element

Bei einem RC-Element (Abbildung 2.7 e)) handelt es sich um die Parallelschaltung eines Widerstands mit einer Kapazität und bei einem RQ-Element (Abbildung 2.7 f)) entsprechend um die Verschaltung eines Widerstands mit einem CPE. Beide Elemente besitzen eine charakteristische Zeitkonstante τ , die gemäß der folgenden Formeln berechnet werden:

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.16)$$

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega RQ'_{CPE})^n} = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^n} \quad (2.17)$$

Die Impedanz eines RC-Elements ist ein Halbkreis, dessen Durchmesser dem Widerstand R entspricht. In Abbildung 2.7 e) sind für verschiedene Werte des Widerstands die berechneten Impedanzen beispielhaft dargestellt.

Für das RQ-Element ist die Impedanz mit verschiedenen Werten für n in Abbildung 2.7 f) zu sehen. Für $n = 1$ entspricht das RQ-Element einem RC-Element. Für niedrigere n -Werte wird der Kurvenverlauf immer flacher und entspricht weniger dem idealen Halbkreis. Für den Parameter n gilt: $0 < n < 1$.

Beide Elemente werden zur Beschreibung von Grenzflächenprozessen (z.B. Ladungstransfer) genutzt, wobei das RC-Element ideale Prozesse beschreibt und das RQ-Element reale Prozesse, bei denen es nicht exakt eine einzige charakteristische Zeitkonstante, sondern eine Verteilung dieser gibt.

Warburg Elemente

Zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen können Warburg Elemente genutzt werden, die auf den Fickschen Diffusionsgesetzen basieren [34]. Es wird zwischen dem Finite Length Warburg Element (FLW) (Gleichung 2.18), zur Beschreibung von unbegrenzten Diffusionsvorgängen der diffundierenden Spezies, und dem Finite Space Warburg Element (FSW) (Gleichung 2.19), zur Beschreibung begrenzter Diffusionsvorgänge, unterschieden.

$$Z_{\text{FLW}}(\omega) = \frac{R \cdot \tanh((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.18)$$

$$Z_{\text{FSW}}(\omega) = \frac{R \cdot \coth((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.7 g) ist beispielhaft für ein FLW der Einfluss von n zu sehen. Ähnlich wie beim RQ-Element flacht der Halbkreis mit kleiner werdendem n ab. Für den Parameter n gilt: $0 < n < 0,5$. Der Widerstand R entspricht dem Polarisationswiderstand der Diffusion und wird im Rahmen dieser Arbeit als Diffusionswiderstand bezeichnet. Der Parameter τ entspricht der Zeitkonstante des Prozesses und hängt von der Diffusionslänge und dem materialspezifischen Diffusionskoeffizienten ab [15].

2.3.2 Kettenleitermodelle

In einem Kettenleitermodell, engl. Transmission Line Model (TLM), wird die Schichtdicke der zu modellierenden porösen Elektroden berücksichtigt, indem eine räumliche, homogene Verteilung von differentiellen ESB angenommen wird. Die zuvor erläuterten ESB-Elemente sind für sich alleinstehend zur Modellierung einzelner Prozesse geeignet. Innerhalb eines TLM sind diese verschaltet und dienen der Modellierung des gesamten Elektrodenverhaltens. Weiterhin werden im Gegensatz zu den bisherigen vorgestellten ESB-Elementen für das TLM Materialkenngrößen benötigt.

In Abbildung 2.8 ist eine schematische Darstellung eines TLM an einer porösen Elektrode dargestellt.

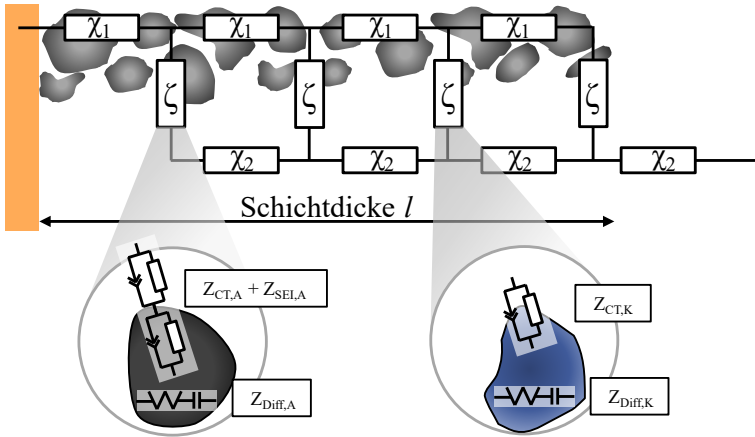


Abbildung 2.8: Darstellung einer porösen Elektrode der Schichtdicke l mit einem eingezeichneten Kettenleitermodell, das den elektrischen Pfad χ_1 , den ionischen Pfad χ_2 sowie den Sprossenwiderstand ζ über der Schichtdicke verteilt, berücksichtigt. Weiterhin wird der Unterschied in der Festlegung des Sprossenwiderstands für Anode und Kathode aufgezeigt.

Der gesamte Impedanzausdruck des Kettenleitermodells lautet [14, 15, 24, 33, 34, 92–95]:

$$Z_{\text{TLM}} = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(l + \frac{2 \cdot \kappa}{\sinh\left(\frac{l}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \coth\left(\frac{l}{\kappa}\right) \quad (2.20)$$

χ_1 entspricht dem elektrischen und χ_2 dem ionischen, auf die Schichtdicke bezogenen, Widerstand (Einheit: Ωm^{-1}). Diese können aus den Leitfähigkeiten σ , der Elektrodenfläche A , der Tortuosität τ und Porosität ϵ berechnet werden.

$$\chi_1 = \frac{R_{\text{el}}}{l} = \frac{1}{\sigma_{\text{el}}} \cdot \frac{\tau_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{el}}} \cdot \frac{1}{A} = \frac{1}{\sigma_{\text{el,eff}}} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.21)$$

$$\chi_2 = \frac{R_{\text{ion}}}{l} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}}} \cdot \frac{\tau_{\text{ion}}}{\epsilon_{\text{ion}}} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.22)$$

Der Mikrostrukturparameter Tortuosität beschreibt die Wegverlängerung der realen Mikrostruktur durch die Partikel- und Porenanordnungen. Diese kann nur mittels aufwendiger Mikrostrukturanalysen wie beispielsweise der Focused-Ion-Beam Rasterelektronenmikroskopie (FIB-REM Tomographie) bestimmt werden [14, 15, 20, 24, 33].

Die elektrische Leitfähigkeit kann direkt als effektive Leitfähigkeit bestimmt werden [96], sodass bei der Berechnung von χ_1 in der Regel diese effektive Größe genutzt wird.

$$\kappa = \left[\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Zur Berechnung der Eindringtiefe κ wird neben dem elektrischen und ionischen Widerstand auch der auf die Schichtdicke bezogene Sprossenwiderstand ζ (Einheit Ωm) herangezogen. Für diesen werden die in Unterabschnitt 2.3.1 vorgestellten Elemente genutzt, um die ablaufenden Prozesse an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial sowie die Diffusion im Aktivmaterial in Form eines Impedanzausdrucks zu beschreiben. Wie in Abbildung 2.8 eingezeichnet, wird für die Kathode ein RQ-Element zur Beschreibung des Ladungstransfers (engl. Charge Transfer, CT) sowie ein FLW-Element mit serieller Kapazität zur Beschreibung der Diffusion genutzt. Für die Anode wird zusätzlich ein weiteres RQ-Element genutzt, das den SEI-Prozess beschreibt [14, 33].

2.3.3 Thermische Modellierung

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik sowie dem Fourierschen Gesetz ergibt sich die folgende instationäre Wärmeleitungsgleichung für LIB [23, 39, 40, 97]:

$$c_p \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot (\lambda \cdot \nabla T) + \dot{q} \quad (2.24)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Enthalpie im System durch Multiplikation der spezifischen Wärmekapazität c_p , der Dichte ρ sowie der zeitlichen Temperaturänderung dT/dt . Diese Änderung resultiert aus dem Gradienten der Wärmestromdichte, der sich aus der Wärmeleitfähigkeit λ , dem Gradienten der Temperatur ∇T sowie der volumenspezifischen Wärmefreisetzung \dot{q} zusammensetzt. Die Wärmefreisetzung entsteht durch die in der LIB ablaufenden Prozesse und wird mit den in Unterabschnitt 2.1.3 beschriebenen Termen berechnet. Weiterhin sind einige Stoffgrößen, wie die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit, von der Temperatur und damit indirekt von der Zeit abhängig.

Numerische Methoden

Zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen wie der Wärmeleitungsgleichung muss ein numerisches Verfahren, wie beispielsweise die in dieser Arbeit genutzte Finite-Differenzen-Methode (FDM), verwendet werden. Bei der FDM wird das Lösungsgebiet in ein Gitter unterteilt. In jedem Gitterpunkt wird die Differentialgleichung approximiert, indem die Ableitungen durch Approximationen ersetzt werden, die auf den Knotenwerten der Variablen basieren. Hierdurch wird je Gitterpunkt eine Gleichung erhalten, in der die Variablen im selben sowie einer Anzahl benachbarter Punkte enthalten sind. [98]

Die Grundidee der FDM stellt entsprechend die Approximation der örtlichen Ableitung aus dem Quotienten der Differenz zweier Funktionswerte und deren Gitterabstand dar. Zur Berechnung der Funktionswerte an den Stellen $x \pm \Delta x$

kann die Taylor-Reihenentwicklung angewandt werden. Um eine Approximation zweiter Ordnung zu erhalten, kann die Reihenentwicklung nach dem Term erster Ordnung abgebrochen und die Zentraldifferenz gebildet werden. Hieraus resultiert der folgende Ausdruck zur Approximation der Ableitung [98, 99]:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x_i} = \frac{\Phi(x_i + \Delta x) - \Phi(x_i - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x} \quad (2.25)$$

Neben der Raumdiskretisierung muss auch eine zeitliche Diskretisierung erfolgen. Hierbei wird zwischen impliziten und expliziten Verfahren unterschieden.

$$\Phi^{n+1} = \Phi^n + f(t_n, \Phi^n) \cdot \Delta t \quad (2.26)$$

$$\Phi^{n+1} = \Phi^n + f(t_{n+1}, \Phi^{n+1}) \cdot \Delta t \quad (2.27)$$

Gleichung 2.26 beschreibt das explizite bzw. als Vorwärts-Euler-Methode bekannte Verfahren, bei dem nach der unbekannten Größe aufgelöst werden kann. Bei dieser Methode muss aus Stabilitätsgründen die Zeitschrittweite an die örtliche Diskretisierung angepasst werden. Bei der impliziten bzw. Rückwärts-Euler-Methode in Gleichung 2.27 muss für jeden Zeitschritt das Gleichungssystem gelöst werden, es gibt jedoch keine stabilitätsrelevante Kopplung zwischen Raum- und Zeitschrittweite. [98]

3 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit genutzten Prüfstände sowie die untersuchte Pouchzelle und Auszüge zu deren zentralen experimentellen Charakterisierungsergebnissen dargestellt. Anschließend werden das experimentelle Vorgehen zum Bau der Experimentalzellen und die wichtigsten Experimentalzell-Ergebnisse systematischer Messreihen zu Nachformierung, Aufbauvariationen und der Messung der Halbzell-Impedanzen vorgestellt.

Im letzten Teil dieses Kapitels werden das Impedanz- sowie Leistungsverhalten der beiden Zellarten systematisch miteinander verglichen und Rückschlüsse auf die Übertragbarkeit des Experimentalzellverhaltens auf die Pouchzelle gezogen. Weiterhin wird auf die Bestimmung der Halbzell-Entropiekoeffizienten eingegangen. Die Untersuchung der Übertragbarkeit bildet die Grundlage zur Parametrierung und Validierung der elektrisch-thermischen Pouchzell-Simulation, welche im darauffolgenden Kapitel vorgestellt wird.

3.1 Prüfstandsaufbau

In Abbildung 3.1 ist der für die Vermessung der Pouchzelle verwendete Prüfstand zu sehen, welcher für die Durchführung der Arbeiten dieser Dissertation bereits zur Verfügung stand. Dieser besteht aus den Batteriezyklierern CTS, XCTS und MRS von BaSyTec (BaSyTec GmbH), einem Impedanzmessgerät (Zahner Zen-nium und Powerpotentiostat PP241 von Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG), einer Klimakammer (VT³ 4018 von Vötsch Industrietechnik GmbH) sowie einem Relais. Die Zyklierer sowie das Impedanzmessgerät sind jeweils an das Relais

angeschlossen und ein gemeinsamer Kabelsatz führt aus diesem zur Zelle in die Klimakammer. Die verschiedenen Batteriezyklierer weisen unterschiedliche Stromstärken je Kanal auf. Durch Parallelverschaltung mehrerer Kanäle kann der maximale Strom proportional gesteigert werden. Das CTS (5 A pro Kanal) wurde für Messungen bis einschließlich 10 A genutzt und das XCTS (50 A pro Kanal) entsprechend für Stromstärken darüber hinaus bis maximal 150 A. Der einzelne Messkanal des MRS kann mit angepasster Genauigkeit zwischen verschiedenen Strombereichen (5 A, 50 A und 600 A) eingestellt werden. Die Spannungsmessgenauigkeit der Geräte beträgt gemäß der Herstellerangaben 1 mV [100]. Die Zellen werden mittels Vier-Punkt-Kontaktierung mit den Messgeräten verbunden. Die verwendeten Kabelsätze sind verdreht, um die Induktion möglichst zu minimieren.

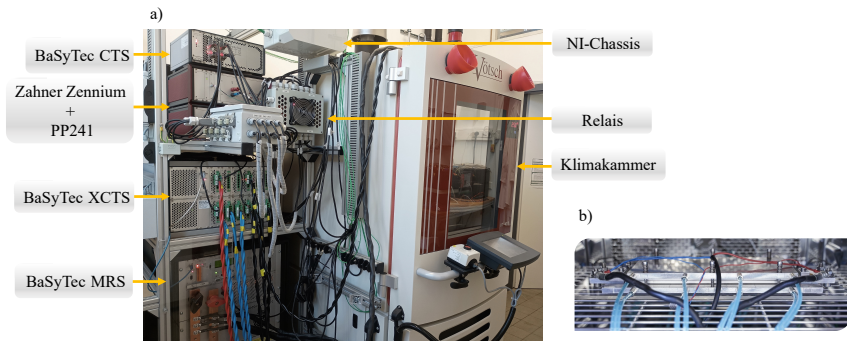


Abbildung 3.1: a) Bild des Pouchzellen-Prüfstandes mit beschrifteten Messgeräten und b) beispielhaft eingespannte Pouchzelle in Pouchzell-Halterung, die innerhalb der Klimakammer platziert ist.

Weiterhin steht ein Kryostat (RE1050, LAUDA Dr. R. WOBSE GMBH & CO. KG) zur Verfügung, um die zu vermessenden Zellen in ihren individuell dimensionierten Kühlplatten, wie beispielsweise in Abbildung 3.1 b) zu sehen, direkt zu temperieren. Die Zellen werden mit Gap-Fillern versehen zwischen den Kühlplatten eingebaut. Über Federn wird darüber hinaus eine definierte Einspannung mit 4 N/cm^2 bzw. 0,4 bar realisiert. Zur Temperaturmessung kommen Typ K Mantelthermoelemente zum Einsatz, die über eine NI-Karte ausgelesen werden.

An den Prüfstand zur Vermessung der Pouchzellen werden die folgenden Anforderungen gestellt:

1. Präzise Temperaturvariation und -messung
2. Vermessung des Spannungsverhaltens für verschiedene Belastungsfälle wie Konstantstrombelastungen und dynamische Profile (Pulse und Fahrzyklen)
3. Automatisierte Impedanzmessungen bei variierenden Betriebsbedingungen (Temperatur und SoC)

Zur Erfüllung dieser Anforderungen sind alle Messgeräte in einer LabView-Oberfläche eingebunden, sodass aus dieser heraus die gesamte Prüfstandssteuerung erfolgen kann. Durch die Verschaltung mit dem Relais kann ein Kriechstrom zwischen den Messgeräten verhindert werden und automatisiert EIS-Messungen innerhalb der Prüfroutinen erfolgen, ohne dass eine Veränderung an der Verkabelung vorgenommen werden muss.

Für die Vermessung der Zellen wird ein BaSyTec-Prüfplan erstellt. Aus diesem sowie allgemein der in BaSyTest vorhandenen Informationen, wie unter anderem den aktuellen Spannungs- und Stromwerten, können mittels der LabView-Oberfläche an entsprechenden Stellen im Prüfplan EIS-Messungen gestartet werden. Dazu wird über das Relais die Stromverbindung der Zelle zum BaSyTec getrennt und der entsprechende Zahner-Kanal aktiviert. Weiterhin können Pausen-Prüfplanzeilen automatisiert beendet werden, wenn die über die letzte Stunde gemittelten Spannungs-, Strom- und Temperaturgradienten zuvor festgelegte Schwellenwerte (z. B. 5 mV/h) unterschreiten. Dadurch können benötigte Pausen nach SoC- und Temperaturwechseln schnellstmöglich automatisiert beendet und damit Prüfzeit eingespart werden. Um eine ausreichende elektrische und thermische Relaxation sicherzustellen, greift dieses Gradientenkriterium frühestens nach einer Stunde.

Basierend auf dem bereits vorhandenen Zellprüfstand und der zugehörigen LabView-Steuerung wurde zur Vermessung der Experimentalzellen im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Prüfstand mit vergleichbarem Funktionsumfang aufgebaut, welcher in Abbildung 3.2 a) dargestellt ist. Die Experimentalzellen werden

mittels eines CTS LAB und CTS LAB XL (BaSyTec GmbH) zyklisiert und die Impedanzen mit einem Zahner Zennium Pro, kombiniert mit dem Multiplexer PMUX-S (ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG), gemessen.

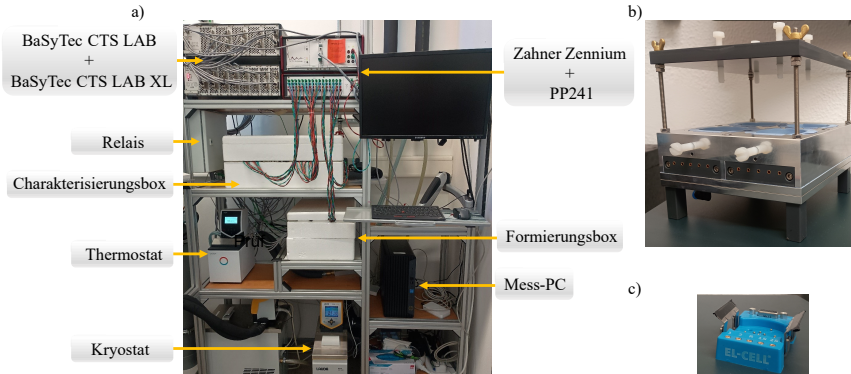


Abbildung 3.2: a) Bild des Experimentalzellen-Prüfstandes mit beschrifteten Messgeräten, b) entwickelte Experimentalzell-Halterung zur Temperierung, welche in der Charakterisierungsbox platziert ist und c) von EL-Cell bezogene PAT-Clamp, welche in der Formierungsbox platziert ist.

Um eine große Anzahl von Experimentalzellen zeitgleich und möglichst unabhängig voneinander vermessen zu können, wurden zwei Isolierboxen mit unterschiedlichen Temperiermöglichkeiten aufgebaut. Die Temperierung der Experimentalzellen in der „Formierungsbox“ erfolgt über den Thermostat (E 4, LAUDA Dr. R. WOBSE GMBH & CO. KG), der die Zellen konstant auf 25 °C hält. In der „Charakterisierungsbox“ erfolgt die Temperierung direkt an den Experimentalzellen mit der von Sabrina Herberger (TVT) entwickelten temperierbaren Zellhalterung (Abbildung 3.2 b)) durch einen Kryostaten (RE 420, LAUDA Dr. R. WOBSE GMBH & CO. KG). Die Kontaktierung der Experimentalzellen erfolgt in der Charakterisierungsbox durch die entwickelte Zellhalterung und in der Formierungsbox durch PAT-Clamps von EL-Cell (Abbildung 3.2 c)), welche auf Kühlplatten gestellt sind.

Die Mehrheit der Messplätze für die Experimentalzellen ist mit einem zusätzlichen Spannungskanal ausgestattet, über den die Referenzspannung mit aufgezeichnet

wird. Bei der EIS-Messung an den Experimentalzellen erfolgt zunächst die Messung der Vollzelle, anschließend die Vermessung der Kathode und schließlich die der Anode. Diese Messungen erfolgen hierbei jeweils automatisiert direkt nacheinander. Der Strom wird bei allen Messungen über die Vollzelle aufgeprägt und die Spannung für die Vollzell-Messung zwischen Anode und Kathode und für die Halbzell-Messung zwischen Anode bzw. Kathode und der Referenz gemessen.

In Tabelle 3.1 sind die Einstellungen für die EIS-Messung an den Pouch- sowie den Experimentalzellen aufgelistet. Die Einstellungen für die Experimentalzellen wurde hierbei so gewählt, dass die resultierende Messzeit bei zwei oder drei aufeinanderfolgenden Messungen je Messpunkt ungefähr der Messdauer der Pouchzelle entspricht. Hierdurch kann eine Veränderung der Zellen während der Messung ausgeschlossen werden. Die Stromamplituden werden so gewählt, dass eine resultierende Spannungsamplitude von 5 mV - 10 mV gemessen wird.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der EIS-Messeinstellungen an Pouch- und Experimentalzellen.

Einstellung	Pouchzelle	Experimentalzelle	
		Vollzelle	Halbzellen
Amplitude	2 A	500 μ A	
Minimale Frequenz	3 mHz	5 mHz	
Maximale Frequenz	10 kHz	500 kHz	100 kHz
Gemessene Perioden $f > 66$ Hz	20	40	
Gemessene Perioden $f < 66$ Hz	5	4	
Messpunkte pro Dekade $f > 66$ Hz	11		
Messpunkte pro Dekade $f < 66$ Hz	8	5	
Messdauer pro Impedanz	170 min	80 min	

3.2 Pouchzelle

Die untersuchte Pouchzelle ist nach DIN/VDA SPEC 9125 eine BEV1 Zelle [101] mit 60 Ah Kapazität und gegenüberliegenden Tabs an den schmalen Seiten, wobei BEV für batterieelektrisches Fahrzeug, engl. Battery Electrical Vehicle, steht. Die Anode besteht aus Graphit und die Kathode aus NMC622. In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Kenndaten zu dieser Zelle zusammengefasst. Für die Bestimmung der Gesamtzellfläche wurde die Grundfläche eines Kathoden-Sheets mit der doppelten Anzahl der doppelseitig beschichteten Kathodensheets multipliziert. Die Anodenfläche ist typischerweise größer als die der Kathode – ein Umstand, der als Anodenüberhang bezeichnet wird [102]. Maßgeblich für die elektrochemisch aktive Zellfläche ist jedoch die Fläche der Kathode.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der untersuchten Pouchzelle bei festgelegten Nennbedingungen.

Größe	Wert
Nennkapazität (C_N)	60 Ah
Nennspannung (U_N)	3,65 V
Nennstrom (I_N)	C/4 (entspricht 15 A)
Spannungsfenster (U_{\min} bis U_{\max})	2,5 V bis 4,2 V
Außenabmessungen (Breite x Höhe x Dicke)	30,1 cm x 10,9 cm x 1,5 cm
Gesamt-Zellfläche	20363,2 cm ²

3.2.1 Voruntersuchungen

Bei kommerziellen Zellen kann es zu Beginn der Zyklierung zu signifikanten Veränderungen der Zellimpedanz kommen [33]. Daher wurden die Pouchzellen

zu Beginn einer jeden Untersuchungsreihe zunächst einer sogenannten Nachformierung unterzogen.

In einer Voruntersuchung zur Nachformierung wurden hierzu zwei verschiedene Testprotokolle mit unterschiedlichen Stromstärken zur Zyklisierung verglichen. Dabei konnte jedoch festgestellt werden, dass bei beiden Protokollen das gleiche reproduzierbare Endergebnis erzielt wurde, sodass an dieser Stelle nur das Protokoll vorgestellt wird, welches im Anschluss bei allen Zellen zum Einsatz kam.

Jede Pouchzelle wurde mit einem 20 C/5-Vollzyklen-Protokoll beaufschlagt, das eine Gesamtdauer von 13 Tagen aufweist. Die Kapazitäten der Pouchzellen lagen nach dem Nachformierungsprozess bei durchschnittlich 63,1 Ah mit einer Standardabweichung von 0,219 Ah bei 14 untersuchten Pouchzellen. Damit liegt die tatsächliche Kapazität der Zelle ca. 3 Ah höher als im Datenblatt angegeben. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde dennoch die vom Hersteller angegebene Nennkapazität von 60 Ah in der BaSyTest-Software hinterlegt, um die entsprechende Stromstärke für die gewünschte C-Rate einzustellen.

Durch die Aufnahme von Impedanzspektren in verschiedenen Zeitabständen nach einem erfolgten SoC- oder Temperaturwechsel wurde überprüft, bei welchen Gradienten gültige und konstante Impedanzen gemäß eines Kramers-Kronig-Tests (siehe Unterabschnitt 2.2.5) gemessen werden können. Bei der betrachteten Zelle konnte in dieser Vorstudie ermittelt werden, dass ein Spannungsgradient von weniger als 5 mV/h vor Start einer Impedanzmessung ausreichend ist, um ein gültiges und konstantes Spektrum zu erhalten. Nach einem Temperaturwechsel wurde dennoch immer mindestens 90 min und nach einem SoC-Wechsel mindestens 60 min gewartet, bevor eine Impedanzmessung gestartet wurde. Nur bei sehr geringen Ladezuständen (SoC kleiner 5 %) und tiefen Temperaturen (geringer als 10 °C) greift das Kriterium über den Gradienten statt des Zeitkriteriums.

3.2.2 Zellöffnung, Elektrodenpräparation und thermische Stoffdaten

Vor der Zellöffnung wurde die jeweilige Pouchzelle zunächst entladen, indem mit C/10 die untere Spannungsgrenze angefahren wurde. Die dadurch vollständig entladene Pouchzelle wurde anschließend in eine Glovebox der Firma GS GLOVEBOX Systemtechnik GmbH eingeschleust. In dieser herrscht eine Argon-Atmosphäre, die eine Reaktion der Zellkomponenten mit Sauerstoff oder Wasser verhindert.

In Abbildung 3.3 sind die nötigen Arbeitsschritte dargestellt, um die für Experimentalzellen benötigten Elektroden aus der Pouchzelle (Abbildung 3.3 a)) zu präparieren.

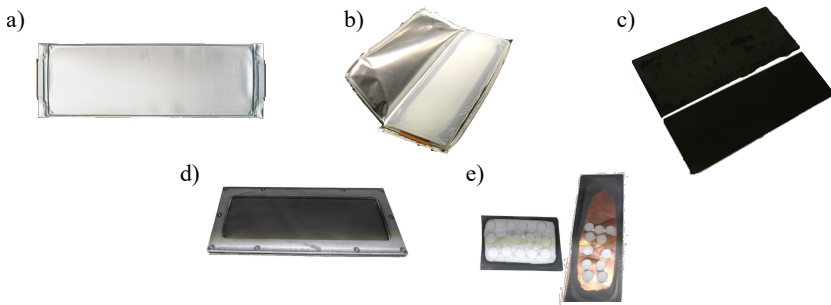


Abbildung 3.3: Arbeitsschritte von der Zellöffnung der Pouchzelle über die einseitige Aktivmaterialsentfernung hin zum Ausstanzen der Elektroden-Coins für den Experimentalzellbau.

Nach dem Einschleusen wurde die Pouchzelle geöffnet (Abbildung 3.3 b)), indem zuerst die Ableiterfahnen an den Tabs durchtrennt werden und anschließend entlang des Zellstapels die Pouchfolie geöffnet wird. Danach folgt nacheinander die Entnahme der einzelnen Elektroden sheets (Abbildung 3.3 c)). Die Elektroden werden anschließend in Dimethylcarbonat (DMC) gewaschen, um Elektrolytreste zu entfernen und damit ein Auskristallisieren des Leitsalzes zu verhindern.

Als Nächstes werden die gewaschenen Sheets getrocknet und bis zur weiteren Bearbeitung in Folien eingeschweißt.

Um die Coins für die Experimentalzellen herzustellen, muss zuerst das Aktivmaterial auf einer Seite entfernt werden. Dazu werden die Elektroden sheets zur Fixierung in einen passend angefertigten Rahmen eingespannt (Abbildung 3.3 d)). Dann wird mithilfe von Papiertüchern und dem Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) das Aktivmaterial vorsichtig einseitig abgetragen.

Nachdem die metallischen Ableiter einseitig freigelegt wurden, werden mithilfe des EL-Cuts von EL-Cell die benötigten 18 mm Coins ausgestanzt (Abbildung 3.3 e)) und anschließend erneut in DMC gewaschen. Danach werden sie bis zur Verwendung beim Bau der Experimentalzellen sorgfältig aufbewahrt.

Neben der Präparation für die Experimentalzellen wurden die Elektroden sheets hinsichtlich der geometrischen Abmessungen sowie der Schichtdicken untersucht. Mittels einer Mikrometerschraube (Micromar 40 EWR der Firma Mahr mit einer Genauigkeit von 1 μm) erfolgte die Erfassung der Schichtdicken. Hierzu wird die Dicke der doppelseitig beschichteten Sheets, der einseitig beschichteten Sheets sowie des komplett freigelegten Ableiters gemessen. Zusätzlich wurden die Porositäten der Elektrodenbeschichtungen gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurde die Dichte der Elektrodenbeschichtungen und der Ableiter mit einem Gaspyknometer (Micro-Ultrapyc-1200e von Quantachrome) gemessen. Anschließend wurden Coins bekannten Durchmessers ausgestanzt und diese gewogen. Aus den so ermittelten Daten kann zusammen mit den Schichtdicken die Porosität berechnet werden. Die resultierenden Ergebnisse für die Elektroden sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Für die aus der Pouchzelle entnommenen Elektroden wurden zusätzlich die thermischen Stoffeigenschaften von Mitarbeitern des Instituts für thermische Verfahrenstechnik (TVT) experimentell bestimmt. Die hierzu genutzte Methodik am TVT ist in der Dissertation von Dieter Oehler [97] beschrieben. Dieser Methodik entsprechend wurde die Dichte, die Wärmekapazität sowie die Temperaturleitfähigkeit experimentell vermessen und daraus die resultierende Wärmeleitfähigkeit berechnet. In der nachfolgenden Tabelle 3.4 sind die aus der Charakterisierung

der Einzelkomponenten resultierenden effektiven homogenisierten thermischen Stoffeigenschaften des Zellstacks bei 25 °C zusammengefasst aufgeführt, welche insbesondere zur Parametrierung von thermischen Modellen genutzt werden. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit zeigen eine deutliche Anisotropie, wobei die Wärmeleitfähigkeit parallel zu den Schichten wesentlich höher ist als senkrecht dazu. Die Wärmekapazität sowie Temperaturleitfähigkeit sind in einem für den Fahrzeugeinsatz relevanten Temperaturbereich von -20 bis 60 °C temperaturabhängig bestimmt. Da die Feststoffdichte von Elektrodenmaterialien in diesem Temperaturbereich nahezu keine Veränderung aufweist [97], erfolgte die Bestimmung der Dichte nur bei einem konstanten Wert von ca. 25 °C.

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Elektrodensheet-Kenngrößen.

Größe	Anode	Kathode
Anzahl doppelseitig beschichteter Sheets	45	44
Ableiterdicke in μm	7 ± 1	14 ± 1
Schichtdicke in μm	70 ± 1	50 ± 1
Ableiterdichte in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$8852,77 \pm 28,6$	$2692,83 \pm 4,4$
Dichte der Beschichtungen in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$2146,27 \pm 0,6$	$4421,03 \pm 3,2$
Porosität in %	$33,6 \pm 0,7$	$19,7 \pm 0,35$
Zellchemie	Graphit	NMC622

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der effektiven, homogenisierten, thermischen Stoffeigenschaften des Zellstacks bei 25 °C.

Größe	Wert
Dichte $\rho_{\text{Zellstack}}$	2687,85 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Wärmekapazität $c_p, \text{Zellstack}$	873,26 $\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$
Wärmeleitfähigkeit parallel $\lambda_{\parallel, \text{Zellstack}}$	21,39 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$
Wärmeleitfähigkeit senkrecht $\lambda_{\perp, \text{Zellstack}}$	0,69 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$

3.3 Experimentalzellen

In Unterabschnitt 2.2.6 wurden bereits die grundlegenden Konfigurationen der Experimentalzellen und das in dieser Arbeit verwendete PAT-Cell Gehäuse vorgestellt. In diesem Kapitel wird zunächst auf den Zusammenbau und anschließend auf die Nachformierung der Experimentalzellen eingegangen. Es folgt eine Zusammenfassung durchgeführter Aufbauvariationen der Zellen und schließlich die Ergebnisse zu den Voruntersuchungen der Halbzellspektren.

3.3.1 Zusammenbau

Als Plunger werden in dieser Arbeit wiederverwendbare Edelstahl-Plunger von EL-Cell genutzt. Die Wahl der Größe des unteren Plungers hängt von der Dicke des unteren Elektroden-Coins sowie des gewählten Separators ab. Um ein Verbiegen des Separators bei zu dicker oder zu dünner Elektrode, und damit eine Verzerrung der Lage der Lithium-Ringreferenz zu verhindern, wird vor dem Zusammenbau mithilfe des von EL-Cell bereitgestellten Konfigurators, basierend auf unterer Elektroden- und Separatordicke, die geeignete Plungergröße gewählt.

Der grundlegende Zusammenbau einer Experimentalzelle im PAT-Cell Gehäuse läuft gemäß der nachfolgenden Arbeitsschritte ab, die sich an der von EL-Cell bereitgestellten Anleitung der PAT-Cell orientieren [65]:

- Platzieren des unteren Elektroden-Coins im Insulation Sleeve mit Aktivmaterialseite in Richtung des Separators
- Einbringen des unteren Plungers in den Insulation Sleeve
- Platzieren des PAT-Cores im Zellboden der PAT-Cell
- Aufbringen des flüssigen Elektrolyten mithilfe einer Pipette in die Mitte des Separators
- Platzieren der oberen Elektrode mit Aktivmaterialseite in Richtung des getränkten Separators im Insulation Sleeve
- Auflegen des oberen Plungers
- Schließen des Deckels der PAT-Cell mit eingelegtem „Sealing Ring“

Beim Aufbau der Zellen kann jede Komponente individuell ausgetauscht werden und es steht eine Vielfalt an möglichen Variationen der Komponenten zur Verfügung. Der Insulation Sleeve ist fertig verbaut verfügbar oder kann alternativ zum eigenen Zusammenbau bezogen werden. Bei beiden Varianten kann gewählt werden, ob eine Lithium-Referenz verbaut sein soll, wobei in dieser Arbeit nur mit Insulation Sleeves inklusive der Lithium-Referenz gearbeitet wurde. Die fertig verbauten Varianten bestehen aus Polypropylen (PP) und können mit drei verschiedenen Separatoren gekauft werden. Die folgende Tabelle 3.5 enthält einen zusammengefassten Überblick über diese drei Separatoren.

Der zusammenbaubare Insulation Sleeve besteht aus Polyetheretherketon (PEEK) und kann mit jedem Separator, z.B. auch dem aus der zu untersuchenden Zelle entnommenen, oder mit fertig gekauften Separator-Coins von EL-Cell verbaut werden. Bei der Variante des zusammenbaubaren Insulation Sleeves kommen zusätzlich zu den zuvor genannten Schritten noch die Schritte zum Zusammenbau hinzu. Hierbei wird der gewünschte Separator-Coin zusammen mit einem

„Reed-Contact“ und dem Lithium-Referenzring in den PEEK-Insulation Sleeve eingespannt.

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der zur Verfügung stehenden Separatoren von EL-Cell [103].

Separator	FS-5P (Freudenberg Viledon FS2226E + Lydall Solupor 5P09B)	Freudenberg Viledon FS3005-25	Whatman GF/A
Dicke	220 μm	25 μm	260 μm
Material	PP Faser / PE Membran	PET Faser / Al_2O_3 -beschichtet	Borosilikat Glasfaser
Porosität	FS: 67 % / 5P: 86 %	55 %	91 %

Die Elektrolytmenge kann beim Experimentalzell-Zusammenbau variiert und je nach verwendetem Separator und eingesetzter Elektroden angepasst werden. Sofern nichts anderes angegeben ist, wird als Elektrolyt in dieser Arbeit der weit verbreitete LP30 (Sigma Aldrich, 1,0 M LiPF_6 in EC/DMC = 50/50 (v/v)) verwendet. Als untere Elektrode wird für alle Aufbauten in dieser Arbeit die Kathode festgelegt.

In der nachfolgenden Tabelle 3.6 sind die Kenndaten der Experimentalzellen aufgeführt, welche sich an den Kenndaten der Pouchzelle (siehe Tabelle 3.2) orientieren. Die Berechnung der Nennkapazität erfolgte aus der Nennkapazität der Pouchzelle und dem Zellflächenverhältnis zwischen Pouch- und Experimentalzelle gemäß der nachfolgenden Formel:

$$C_{\text{N,Exp}} = \frac{A_{\text{Exp}}}{A_{\text{Pouch}}} \cdot C_{\text{N,Pouch}} \quad (3.1)$$

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der Experimentalzellen.

Größe	Wert
Berechnete Nennkapazität (C_N)	7,49 mAh
Nennspannung (U_N)	3,65 V
Nennstrom (I_N)	C/4 (entspricht 1,87 mA)
Spannungsfenster (U_{\min} bis U_{\max})	2,5 V bis 4,2 V
Gesamtzellfläche	2,54 cm ²

3.3.2 Nachformierung

Die zu Beginn dieser Arbeit aufgebauten Experimentalzellen wiesen eine sehr hohe Zell-zu-Zell-Streuung auf. Dies stimmt mit in der Literatur [53, 55] berichteten Streuungen überein.

Ein reproduzierbarer Ausgangszustand der Experimentalzellen ist jedoch unabdingbar, um einen systematischen Vergleich von Experimental- und Pouchzellen durchführen zu können. Um dies zu erreichen, wurde unterstützt durch eine studentische Abschlussarbeit [104] eine Untersuchungsreihe mit drei verschiedenen Nachformierungsprotokollen aufgestellt und deren Auswirkung auf die Kapazität und Impedanz der Experimentalzellen untersucht.

Ziel der Nachformierung ist die Bildung einer stabilen SEI, um die weitere Reaktion des Elektrolyten möglichst zu verringern und damit die Zyklenfestigkeit zu verbessern. Hierzu können einerseits unterschiedliche C-Raten oder auch Spannungsbereiche zum Einsatz kommen. Gleichzeitig sollte die Nachformierung möglichst schnell erfolgen, um in der Zellproduktion Kosten einzusparen. [105–107]

Basierend auf Formierungsprotokollen aus der Literatur [106, 107] wurden drei unterschiedliche Protokolle erstellt und deren Einfluss auf das Verhalten der Experimentalzellen untersucht. Die entwickelten Protokolle weisen C-Raten von C/10

und $C/3$ auf. Bei zwei Protokollen wurden die Zellen zwischen den Spannungsgrenzen zyklert und bei einem Protokoll nur in einem oberen Spannungsbereich zwischen $3,9\text{ V}$ und U_{\max} . Diese Zyklierung erfolgte jeweils für fünf Zyklen, bevor bei den Zellen eine Impedanz bei einer Spannung von $3,7\text{ V}$ gemessen wurde und die nächsten fünf Zyklen folgten. Eine schematische Übersicht zum grundlegenden Ablauf dieser drei Protokolle ist in Abbildung A.1 im Anhang gegeben. Die Experimentalzellen wurden direkt nach dem Zusammenbau mit den Protokollen zyklert, da eine Standzeit nach dem Zusammenbau keinen positiven Effekt auf das Zellverhalten hatte.

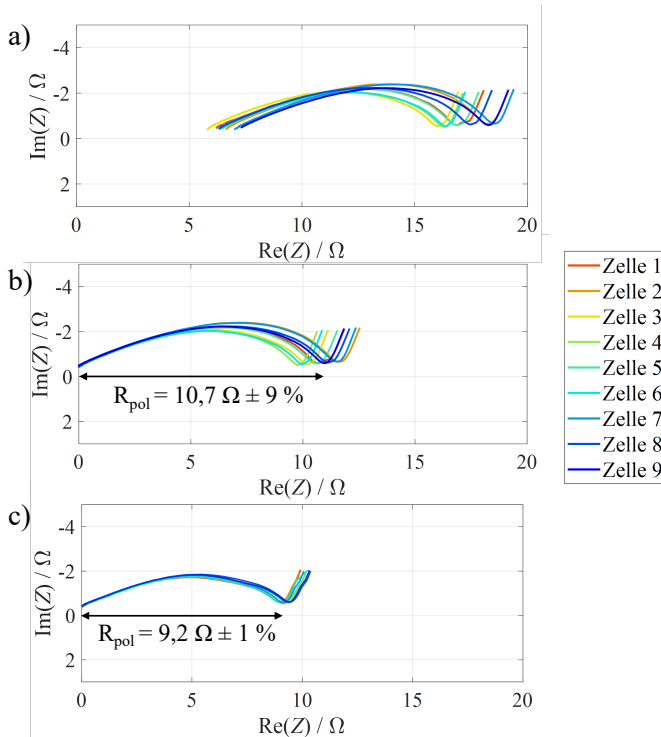


Abbildung 3.4: Vergleich der Impedanzen von neun verschiedenen Experimentalzellen gleichen Aufbaus bei $3,7\text{ V}$ und 25°C a) initial, vor der Nachformierung, b) initial, vor der Nachformierung mit abgezogenem ohmschen Widerstand und c) nach der Nachformierung mit abgezogenem ohmschen Widerstand.

Jedes Formierungsprotokoll wurde von jeweils drei Experimentalzellen durchlaufen. In Abbildung 3.4 a) sind in einem Nyquist-Diagramm die initialen Impedanzen von allen neun Experimentalzellen dargestellt, die aus den Elektroden der Pouchzelle, 80 μl Elektrolyt und dem FS-5P Separator aufgebaut wurden. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich, dass die Zellen sich sowohl im ohmschen Bereich als auch beim Übergang vom Polarisations- in den Diffusionsbereich stark unterscheiden.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Impedanzen zu erhalten, wurde in Abbildung 3.4 b) der Realteil bei der höchsten gemessenen Frequenz, vereinfacht als ohmscher Widerstand bezeichnet, abgezogen. Die Polarisationswiderstände der Zellen weisen eine große Schwankung von 9 % um den Mittelwert von 10,7 Ω auf. Dies verdeutlicht, dass die Experimentalzellen direkt nach dem Zusammenbau keine ausreichende Reproduzierbarkeit aufweisen. Die Nachformierung gilt als abgeschlossen, sobald die Impedanzen durch weitere Zyklisierung keine Verbesserung mehr erfahren. Dieser Zustand ist bei jedem der drei Protokolle nach einer unterschiedlichen Zyklenanzahl erreicht worden. Das Endergebnis der neun Zellen ist in Abbildung 3.4 c) dargestellt. Der Mittelwert der Polarisationswiderstände liegt bei 9,2 Ω mit einer Schwankung von 1 %.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass der Polarisationswiderstand und die Streuung der Zellen untereinander durch alle Protokolle deutlich reduziert werden konnten und eine Nachformierung zum Erreichen eines reproduzierbaren Ausgangszustands nötig ist. Dabei hatte das jeweilige Protokoll nur eine Auswirkung auf die benötigte Zeit, um die gleiche Impedanz zu erhalten. Für die Stromstärke und das gewählte Spannungsfenster konnte in dieser Untersuchung kein Einfluss auf die resultierende Impedanz sowie Zyklenfestigkeit festgestellt werden.

Von den drei Nachformierungsprotokollen wurde basierend auf dem Protokoll mit der geringsten Zeitdauer zum Erreichen eines reproduzierbaren Ausgangszustands ein Standard-Protokoll entwickelt, das alle weiteren gebauten Experimentalzellen nach Zusammenbau initial durchlaufen. Das entwickelte Standard-Nachformierungsprotokoll beginnt mit einem initialen C/20-Zyklus gefolgt von

20 Zyklen zwischen 3,9 V und U_{\max} mit C/3. Es folgt eine Entladung auf U_{\min} und anschließende Ladung auf 3,7 V mit Nenn-C-Rate mit anschließender EIS-Messung. Diese Zyklierungen und EIS-Messung werden zweimal durchgeführt, sodass eine Beobachtung der Entwicklung der Impedanz ermöglicht wird. Der genaue Ablauf des Protokolls ist zusammenfassend in Abbildung 3.5 dargestellt.

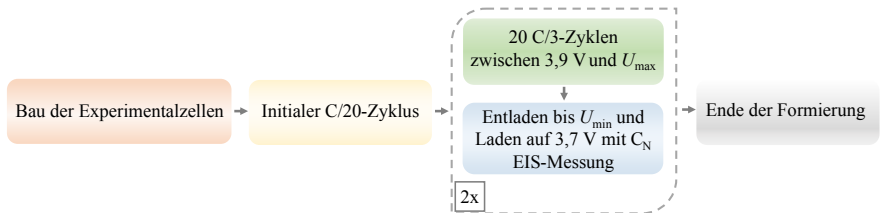


Abbildung 3.5: Schematischer Ablauf des entwickelten Standard-Nachformierungsprotokolls.

Die Gesamtdauer der Nachformierung je Experimentalzelle beträgt etwa 13 Tage. Diese vergleichsweise lange Zeitdauer erfüllt nicht den Anspruch, dass die Nachformierung möglichst schnell erfolgen sollte. Jedoch ist für die Ergebnisse in dieser Arbeit das Erreichen eines reproduzierbaren Ausgangszustandes der Zellen das entscheidende Kriterium, sodass die lange Dauer zugunsten einer höheren Reproduzierbarkeit in Kauf genommen wird. Die Überwachung der Impedanzen im Verlauf der Nachformierung stellt zudem sicher, dass die Zellen keine Schädigungen erfahren.

3.3.3 Aufbauvariation

Im Rahmen dieser Voruntersuchung wurde betrachtet, welchen Einfluss die jeweiligen Aufbauparameter im Experimentalzellaufbau auf das resultierende Zellverhalten haben. Hierzu wurden die Elektroden aus der Pouchzelle genutzt und die Elektrolytmenge sowie der Separator (Art und Dicke des Separators) variiert. Eine Übersicht über die aufgebauten Varianten ist in Tabelle 3.7 gegeben. Als Separatoren wurden die drei in Tabelle 3.5 aufgeführten Separatoren verwendet.

Für den FS3005-25 (25 µm Dicke) wurde der Separator hierbei sowohl fertig verbaut im PP-Insulation Sleeve als auch im zusammenbaubaren PEEK-Insulation Sleeve vermessen. Der FS-5P Separator (220 µm Dicke) sowie Whatsman GF/A (260 µm Dicke) wurden nur fertig verbaut im PP-Insulation Sleeve vermessen.

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der durchgeführten Aufbauvariationen im Experimentalzellaufbau. Separatoren mit der Kennzeichnung PP sind fertig verbaut bezogen, die mit Kennzeichnung PEEK zusammengebaut worden.

Elektrolytmenge in µl	Separator						
	FS3005-25					FS-5P	GF/A
	PP 25 µm	PEEK 25 µm	PEEK 75 µm (3 x 25 µm)	PEEK 150 µm (6 x 25 µm)	PEEK 225 µm (9 x 25 µm)	PP 220 µm	PP 260 µm
30	X						
40	X	X					
55			X				
60	X					X	
75				X			
80	X					X	X
100	X				X	X	X
120							X

Jede Variante wurde mindestens zweimal aufgebaut und alle Zellen haben das in Unterabschnitt 3.3.2 vorgestellte Standard-Nachformierungsprotokoll durchlaufen. Anschließend wurde von allen Zellen die Impedanz bei 25 °C und verschiedenen Ladezuständen (20 %, 40 %, 60 %, 80 % und 100 %) gemessen und Kapazitätstests bei mehreren C-Raten (C/40, C/10, C/4, C/2, 1C und 2C) durchgeführt, um den Aufbau-Einfluss für unterschiedliche Stromstärken zu untersuchen.

Die Elektrolytmenge hat entscheidenden Einfluss auf den Widerstand der Zellen sowie auf die Zyklenfestigkeit und spielt in kommerziellen Zellen zudem eine große Rolle in der Kosten-Nutzen-Abwägung in Hinblick auf die Energiedichte

[108]. Im Rahmen des Experimentalzellbaus muss die Elektrolytmenge so gewählt werden, dass die Aktivmaterialien und der Separator gut benetzt sind und zugleich kein Überschuss an Elektrolyt vorliegt. Bei zu großem Überschuss wird Elektrolyt beim Zusammenbau des Zellgehäuses aus dem Aufbau gedrückt und beispielsweise durch Kapillarkräfte zwischen Elektroden-Coins und Plunger oder zwischen PAT-Cell Gehäuseboden und Plunger verteilt. Hierdurch steht ein nicht quantifizierbarer Anteil des Elektrolyts nicht mehr für seine eigentliche Funktion zur Verfügung und stellt gegebenenfalls sogar ein Hindernis, z.B. in Form zusätzlicher Widerstände, dar. Zugleich ist die Aussagekraft der Ergebnisse deutlich eingeschränkter, da keine definierte Elektrolytmenge innerhalb der Elektroden und des Separators mehr vorliegt.

Zwischen den kommerziell verfügbaren Varianten der Separatoren ist – bedingt durch die starken Unterschiede in Material, Porosität (und der hiermit verbundenen jedoch unbekannten Tortuosität) und Dicke (siehe Tabelle 3.5) – keine direkte Aussage über den alleinigen Einfluss des Materials oder der Dicke des Separators möglich. Um die Dicke des Separators zu variieren, wurde sich am Vorgehen von Horváth et al. [109] orientiert und der gleiche Separator mehrfach aufeinander gestapelt. Dabei wurden für die Untersuchungen in dieser Arbeit jeweils drei, sechs und neun Separatorschichten verbaut. Um Gaseinschlüsse beim Zusammenbau zu vermeiden, wurde zwischen jede zweite Separatorschichtung mittels einer Pipette ein Tropfen Elektrolyt aufgebracht. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Separatoren gleichmäßig durchsichtig wurden und sich keine sichtbaren Gaseinschlüsse mehr zwischen den Schichten befinden.

Um den Einfluss der Dicke individuell und unabhängig von der Elektrolytmenge zu betrachten, wurde das Elektrolyt-zu-Separator-dicken-Verhältnis bei den Aufbauten mit PEEK-Insulation Sleeve konstant gehalten. Hierzu wurde die Elektrolytmenge so gewählt, dass bei einer Gesamtdicke von 225 μm eine Elektrolytmenge von 100 μl genutzt wurde und damit ein Vergleich zum 220 μm Separator im PP-Insulation Sleeve möglich ist. Die Untersuchungen mit dem 25 μm Separator im PP-Insulation Sleeve haben ergeben, dass ein Mindestvolumen von 40 μl Elektrolyt benötigt wird. Aus der Differenz der Volumina und der Anzahl der gestapelten

Separatoren dazwischen ergibt sich ein Elektrolytvolumen pro gestapelter Separatorschicht, sodass die genutzte Elektrolytmenge entsprechend skaliert werden kann. In Abbildung 3.6 sind einige der grundlegendsten Ergebnisse dieser Studie dargestellt. Weitere Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung A.2 zu finden.

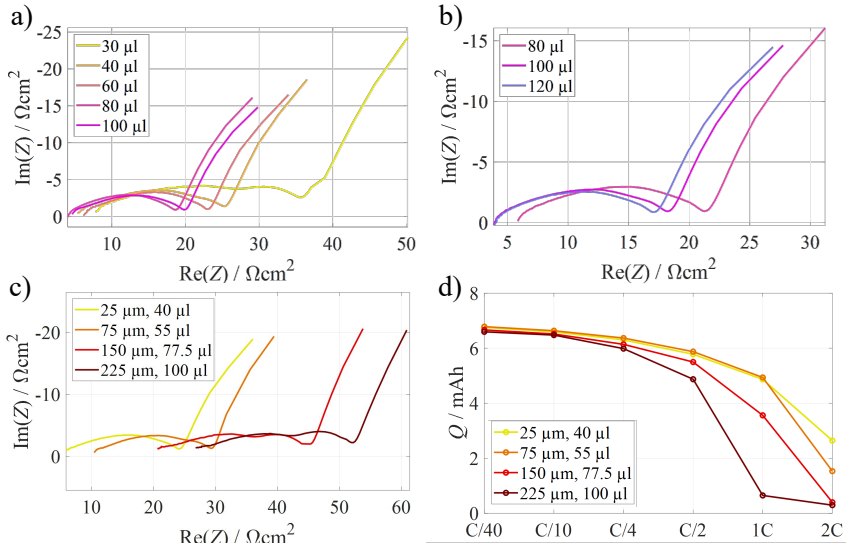


Abbildung 3.6: Übersicht zu den zentralen Ergebnissen der Experimentalzellen-Aufbauvariation bei 25 °C. Ergebnisse zu den Vollzell-Impedanzen bei SoC 60 % für Zellen mit gleichem Separator und unterschiedlichen Elektrolytmengen a) mit 25 µm Separator im PP-Sleeve und b) mit 260 µm Separator im PP-Sleeve. Ergebnisse zu Zellen mit unterschiedlichen Separatorstärken und gleichem Elektrolyt-zu-Separatorstärke-Verhältnis im PEEK-Sleeve c) Impedanzen bei SoC 60 % und d) Ladekapazitäten unterschiedlicher C-Raten.

Zunächst wird der Einfluss der Elektrolytmenge auf das Zellverhalten diskutiert. Bei allen Impedanzen ist eine Abnahme des ohmschen Widerstands sowie des Polarisationswiderstands mit steigender Elektrolytmenge zu erkennen. Dies ist beispielhaft für den 25 µm (Abbildung 3.6 a)) sowie den 260 µm Separator (Abbildung 3.6 b)) für einen SoC von 60 % dargestellt. Insbesondere bei einer

Separatordicke von 25 μm und einer Elektrolytmenge von 30 μl ist eine sehr starke Zunahme der Polarisation zu erkennen. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass zu wenig Elektrolyt vorhanden ist. Bei niedrigen C-Raten hat die Elektrolytmenge nahezu keinen Einfluss auf die entnehmbare Kapazität der Zellen, bei hohen C-Raten führt eine größere Menge von Elektrolyt zu höheren entnehmbaren Kapazitäten (Abbildung A.2 d-f)). Dies stimmt mit den Ergebnissen der Literatur von Günter et al. [108] überein.

Bei allen drei betrachteten Separatoren konnte jedoch beobachtet werden, dass die jeweils höchste untersuchte Menge an Elektrolyt zu einem leichten Anstieg der Impedanzen geführt hat. Zusätzlich ist insbesondere bei den niedrigen C-Raten eine leichte Abnahme der Kapazität dieser Zellen zu erkennen. Diese Veränderungen sind jedoch geringer ausgeprägt, als in Richtung der niedrigeren Elektrolytmengen. Basierend auf dieser Erkenntnis kann der Rückschluss gezogen werden, dass es für jeden Separator eine ideale Elektrolytmenge gibt, bei der die Impedanz am geringsten und damit einhergehend auch das Kapazitätsverhalten für verschiedene Stromstärken am besten ist. Bei niedrigeren Elektrolytmengen wird das Impedanz- und Leistungsverhalten der Zelle erheblich schlechter, während dies bei hohen Elektrolytmengen nur in leichter ausgeprägter Form zu erkennen ist.

Bei Zellen mit hohen Elektrolytmengen konnte an mehreren Zellen beobachtet werden, dass nach einiger Betriebszeit insbesondere bei hohen Ladezuständen im Strom- und Spannungssignal Schwankungen auftreten, die sehr wahrscheinlich auf elektrische Kontaktprobleme zwischen Elektrodenableiter und Plunger zurückzuführen sind. Beim Öffnen dieser Zellen konnte Elektrolyt zwischen den Elektroden-Coins und dem Plunger oder teilweise auch auf dem Zellgehäuseboden festgestellt werden, sodass vermutet wird, dass zu viel Elektrolyt im System verbaut war. Die Bewertung mit „zu viel“ Elektrolyt bezieht sich hierbei explizit auf den Aufbau innerhalb des Experimentalzellgehäuses durch die Auswirkungen auf den elektrischen Kontakt und nicht auf einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Zellen.

Zur Diskussion des Einflusses der Separatordicke sind in Abbildung 3.6 c) die Impedanzen bei einem SoC von 60 % und in Abbildung 3.6 d) die Ladekapazität bei verschiedenen C-Raten für Separatordicken zwischen 25 μm und 225 μm dargestellt. Anhand der Impedanzen ist eine proportionale Zunahme des ohmschen Widerstandes mit steigender Separatordicke ersichtlich. Auch der Polarisationswiderstand steigt mit zunehmender Separatordicke an, jedoch in einem weniger starken Ausmaß als der ohmsche Widerstand. Bei niedrigen C-Raten ($< C/4$) weisen alle Experimentalzellen unabhängig von der Separatordicke in etwa die gleichen Verluste bei Strombelastung auf. Ab einer Stromrate von $C/4$ ist ein stärkerer Abfall für die Zellen mit zunehmender Separatordicke erkennbar. Die Zunahme der spezifischen Kapazität bei hohen C-Raten für dünnere Separatoren wurde auch von Horváth et al. [109] beobachtet. Die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der Separatordicke spiegelt damit die Separatordicken-Abhängigkeit der Impedanz wider.

Da die zunehmende Dicke des Separators in dieser Arbeit durch eine Stapelung der Separatoren erlangt wurde, darf eine mögliche Transporthemmung zwischen den Schichten sowie Gaseinschlüsse, die trotz sorgfältiger Präparation des Stacks entstanden sein können, in der Bewertung der Ergebnisse nicht vernachlässigt werden. Transporthemmungen können zu einer Erhöhung der Impedanz führen. Gaseinschlüsse können zu einer Verringerung der effektiven Oberfläche der Elektroden sowie der Behinderung der Lithiumdiffusion und damit ebenso zu einer Erhöhung der Impedanz führen. Der Fokus dieser Studie lag auf der Quantifizierung des Einflusses der Separatordicke. Im Rahmen dieser Arbeit waren keine weitergehenden Untersuchungen möglich, sodass die Einflüsse der Stapelung nicht weiter aufgetrennt werden können.

Die verschiedenen kommerziell verfügbaren Separatoren weisen bei gleicher Elektrolytmenge ein unterschiedliches Verhalten auf (Abbildung A.2 c)). Aufgrund der stark abweichenden Material- und Mikrostruktureigenschaften kann, wie bereits zuvor erwähnt, kein direkter Vergleich angestellt werden. Von EL-Cell wird für jeden Separator eine Einteilung über die Eignung beispielsweise zur Vollzellzyklisierung und Vermessung von Halbzell-Impedanzen bereitgestellt [103]. Aus

diesem Vergleich sowie den im Rahmen der durchgeführten Aufbauvariation erhaltenen Ergebnissen wurde für die weiteren Untersuchungen ein Standardaufbau definiert.

Für den Aufbau und die Parametrierung eines Modells aus den Halbzellen der Experimentalzellen ist eine gute Qualität der Halbzell-Impedanzen sowie die Zyklierbarkeit der Vollzellen von hoher Relevanz. Der 25 μm FS3005-25 Separator weist die ähnlichste Dicke zum Pouchzellen-Separator auf, jedoch konnten mit diesem Separator keine geeigneten Halbzell-Impedanzen gemessen werden. Der FS-5P Separator mit 220 μm Dicke wies in den Experimentalzell-Untersuchungen die beste Langzeit-Performance, sehr gute Halbzell-Spannungsmessungen sowie gute Halbzell-Impedanzen auf. Diese Ergebnisse spiegeln die Angaben von EL-Cell wider, sodass für den weiteren Verlauf dieser Arbeit der in Tabelle 3.8 zusammengefasste Aufbau als Standard definiert wurde.

Tabelle 3.8: Standardaufbau der in dieser Arbeit genutzten Experimentalzellen.

Separator	FS-5P (220 μm Dicke) im PP-Insulation Sleeve mit verbauter Lithium Ringreferenz
Elektrolyt	80 μl LP30
Plunger	Edelstahl-Plunger „reduzierte Höhe 200“ für den unteren Plunger
Sealing ring	PE

3.3.4 Halbzell-Messungen

In diesem Abschnitt erfolgt eine gründliche Untersuchung der gemessenen Halbzell-Impedanzen der Experimentalzellen. Hierzu wird zunächst die korrekte Nachbildung der Vollzelle aus den beiden gemessenen Halbzellen verifiziert. Anschließend wird das Auftreten des in der Literatur [67–73] bekannten Phänomens von sogenannten *Inductive Loops* (IL) im Impedanzspektrum untersucht.

In der Publikation Heß et al. [HWS25b] sind Teile der Ergebnisse bereits veröffentlicht und werden in nachfolgenden Abschnitten dieser Dissertation nochmals detaillierter vorgestellt und diskutiert.

Addition der Halbzell-Impedanzen

Bevor die gemessenen Halbzell-Impedanzen genauer analysiert werden, erfolgte zunächst eine Verifizierung, ob die Summe der beiden gegenüber der Lithium-Referenz gemessenen Halbzellen auch der direkt gemessenen Vollzelle entspricht. Die Messung der Vollzell-Impedanz kann zu höheren Frequenzen hin erfolgen als die Messung der Halbzell-Impedanzen. Bei den Halbzellen führt die Lithium-Referenz zu Messartefakten in den sehr hohen Frequenzbereichen, sodass die Halbzell-Impedanzen nur bis ca. 12 kHz ausgewertet werden. In Abbildung 3.7 ist der Vergleich der gemessenen Impedanzen und der addierten Vollzelle in Form des Nyquist- und zweier Bode-Diagramme für einen SoC von 20 % bei 25 °C dargestellt.

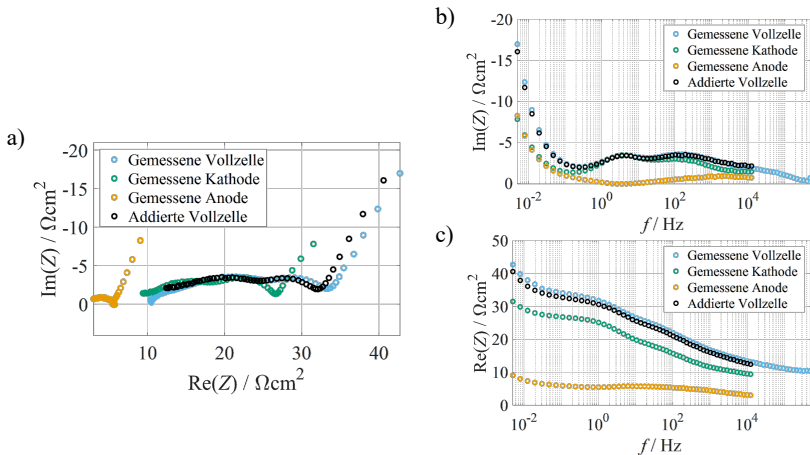


Abbildung 3.7: Vergleich der Addition der Halbzell-Impedanzen zur gemessenen Vollzelle für einen beispielhaften SoC 20 % und 25 °C a) Nyquist-Diagramm b) Bode-Diagramm des Imaginärteils c) Bode-Diagramm des Realteils.

In Abbildung 3.7 a) sind die Impedanzen in Form des Nyquist-Diagramms dargestellt. Die gemessene Anode in gelb weicht aufgrund der deutlich kleineren Impedanz stark von den anderen Kurven ab. Hieraus kann abgelesen werden, dass bei dieser Zelle die Kathode eindeutig den dominanten Beitrag zur Impedanz und damit an den Verlusten in der Zelle hat. Für jede Frequenz werden die Impedanzen der Anode und Kathode addiert, woraus die schwarze Kurve resultiert. Diese Kurve liegt leicht auf der Realteilachse versetzt zur blauen Kurve, die der gemessenen Impedanz der Vollzelle entspricht.

Bei Betrachtung des Bode-Diagramms des Imaginärteils in Abbildung 3.7 b) wird ersichtlich, dass die schwarze und blaue Kurve für den überwiegenden Frequenzbereich exakt aufeinander liegen. Erst bei Frequenzen niedriger als 100 mHz beginnt eine sichtbare und zunehmende Abweichung zwischen der gemessenen und addierten Vollzelle, wobei der Imaginärteil der addierten Vollzell-Impedanz den geringeren Wert aufweist.

Im Bode-Diagramm des Realteils in Abbildung 3.7 c) ist ein paralleler Versatz zwischen der schwarzen und blauen Linie zu erkennen. Dieser Versatz entspricht einer rein ohmschen Verschiebung, welche vermutlich auf die nicht ganz ideal mittig liegende Ringreferenz zurückzuführen ist.

Die Ringreferenz ist im Aufbau auf dem Separator aufgebracht und liegt damit geometrisch näher an der oberen Elektrode. Dies ist schematisch in Abbildung 3.8 skizziert. Die Referenz ist durch die gesamte Schichtdicke des Separators von der unteren Elektrode getrennt. Durch diese Lage weist der gemessene ohmsche Widerstand der im Aufbau des PAT-Cores befindlichen oberen Elektrode einen geringeren Wert auf als die der unteren Elektrode.

Bei der Interpretation der Halbzell-Impedanzen muss dies entsprechend beachtet werden. Für die in dieser Arbeit gezeigten Halbzell-Impedanzspektren wurden die reinen Messdaten dieser genutzt. Für die Verwendung im Modell, welches in Kapitel 4 vorgestellt wird, werden die ohmschen Widerstände der beiden Halbzellen addiert und dieser Wert halbiert den beiden Elektroden zugewiesen. Hierdurch wird die Anoden-Impedanz in Richtung größerer und die Kathode in Richtung

kleinerer Realteile verschoben, wovon der Polarisationswiderstand unabhängig ist.

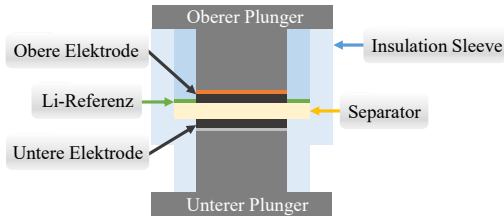


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines Schnitts durch einen aufgebauten PAT-Core.

Zusammengefasst kann die Vollzell-Impedanz in sehr guter Näherung aus der Summe der beiden gemessenen Halbzell-Impedanzen nachgebildet werden. Gleichzeitig bedeutet dies, dass es auch möglich ist, dass aus der Vollzell-Messung zusammen mit Messergebnissen von einer der beiden Halbzellen die Impedanz der jeweils anderen berechnet werden kann. Dies bietet die folgenden Vorteile:

- Für jede gewünschte Impedanz ist es ausreichend, zwei Messungen durchzuführen und dennoch möglich, Kenntnis über Vollzelle, Anode und Kathode zu erhalten, indem die jeweils dritte Impedanz aus den anderen berechnet wird.
- Die Messung der Vollzelle ist unabhängig von der Referenz, sodass die Fehleranfälligkeit reduziert werden kann, indem nur eine der beiden benötigten Messungen über die Referenz erfolgt.
- Der leichte Versatz im Real- und Imaginärteil zwischen der gemessenen Vollzelle und der addierten Vollzelle aus den beiden Halbzellen wird umgangen, indem die gemessene Vollzell-Impedanz zur Berechnung genutzt wird. Hierdurch weist die berechnete Halbzelle einen leichten Versatz im Vergleich zur direkten Messung dieser Halbzelle auf. Wie zuvor erläutert wird für die Verwendung im Modell der gleiche ohmsche Widerstand für die beiden Halbzellen angenommen, sodass dieser Versatz der berechneten Halbzelle keine negativen Auswirkungen hat.

Für alle weiteren Halbzell-Messungen in dieser Arbeit wurden, sofern nichts anderes angegeben ist, die Vollzelle und Kathode gemessen und die Anode hieraus berechnet. Zur Berechnung wird die Impedanz der Kathode für jeden Frequenzpunkt von derjenigen der Vollzelle abgezogen.

„Inductive Loops“ in Anoden-Impedanzen

In der Literatur findet sich in Anodenspektren im Bereich der niedrigeren Frequenzen das Phänomen von IL [67–73]. Hierbei wird der Imaginärteil der Impedanz für einige Frequenzpunkte positiv und daher als induktiv bezeichnet. Auch in dieser Arbeit wurden die IL in den Anoden-Impedanzen beobachtet. Beispielhaft ist dies in Abbildung 3.9 für drei verschiedene Temperaturen und mehrere Ladezustände dargestellt.

Bei allen Ladezuständen und Temperaturen treten die IL in unterschiedlich ausgeprägter Form auf. Die absolute Größe sowie der Anteil des ILs an der Gesamtimpedanz nehmen mit abnehmender Temperatur stark zu. Gleichzeitig nimmt die Ausprägung des ILs mit abnehmendem SoC leicht ab. Damit lässt sich eine leichte Abhängigkeit vom Ladezustand festhalten, welche bei niedrigeren Temperaturen stärker ausgeprägt ist.

Als Ursache für die IL werden sehr unterschiedliche Erklärungen in der Literatur genannt. Darunter beispielsweise Messfehler durch die nicht exakt homogenen elektrischen Felder (bedingt durch die Lage der Referenzelektrode) [74, 75], mehrstufige Mechanismen der Lithiuminterkalation [76], die Elektrolytimpedanz [77] und „negative capacitance“ Effekte [78].

Da der IL im Kathodenspektrum nicht erkennbar ist und damit nur in der Anoden-Impedanz vorhanden zu sein scheint, müsste eine Berechnung der Anode aus der gemessenen Kathoden- und Vollzellimpedanz dazu führen, dass der IL in der berechneten Anode nicht auftritt. Um dies genauer zu untersuchen, ist in Abbildung 3.10 ein Vergleich von gemessenen und berechneten Halbzell-Impedanzen für einen beispielhaften Betriebspunkt von SoC 70 % und 25 °C dargestellt.

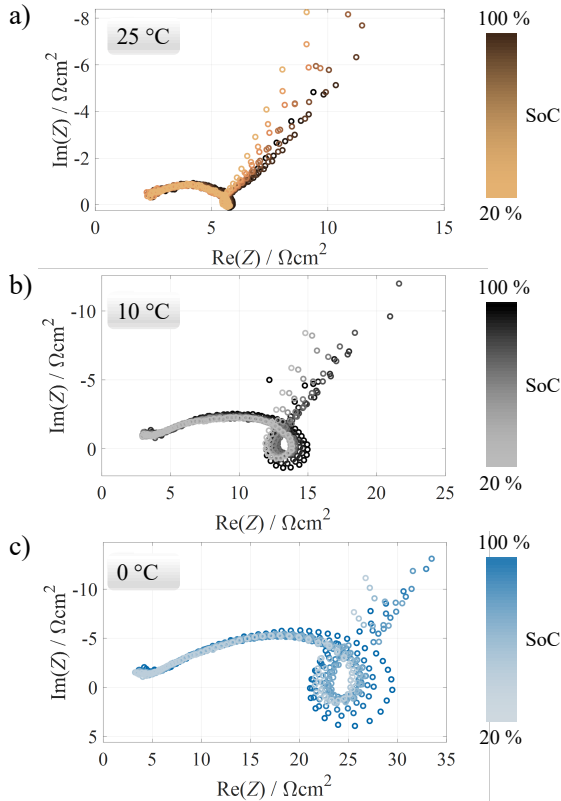


Abbildung 3.9: Gemessene Anoden-Impedanzen bei Ladezuständen von 20 % bis 100 % bei a) 25 °C, b) 10 °C und c) 0 °C.

Der grundlegend geringe Versatz der jeweils berechneten und gemessenen Halbzellspektren wurde im vorherigen Abschnitt detailliert diskutiert und wird daher hier nicht erneut aufgeführt. In Abbildung 3.10 a) ist die Übersicht aller Impedanzen zu sehen. Bei einer näheren Betrachtung der Anoden in Abbildung 3.10 b) wird ersichtlich, dass der IL sowohl in der gemessenen als auch in der berechneten Anoden-Impedanz vorhanden ist. Daraus lässt sich schließen, dass dieses Phänomen auch in der Vollzelle oder der Kathode auftreten muss. Bei Betrachtung der

Kathode (Abbildung 3.10 c)) ist eine Ansammlung von Messpunkten am „Knickpunkt“, dem Übergang zwischen Polarisations- und Diffusionsbereich, erkennbar. Dies entspricht in kaum erkennbarer Form einem Gegenstück zum Anoden-IL. Da die Impedanz der Kathode mehr als doppelt so groß wie die der Anode ist, erscheint dieses IL-Gegenstück zwangsläufig geringer ausgeprägt.

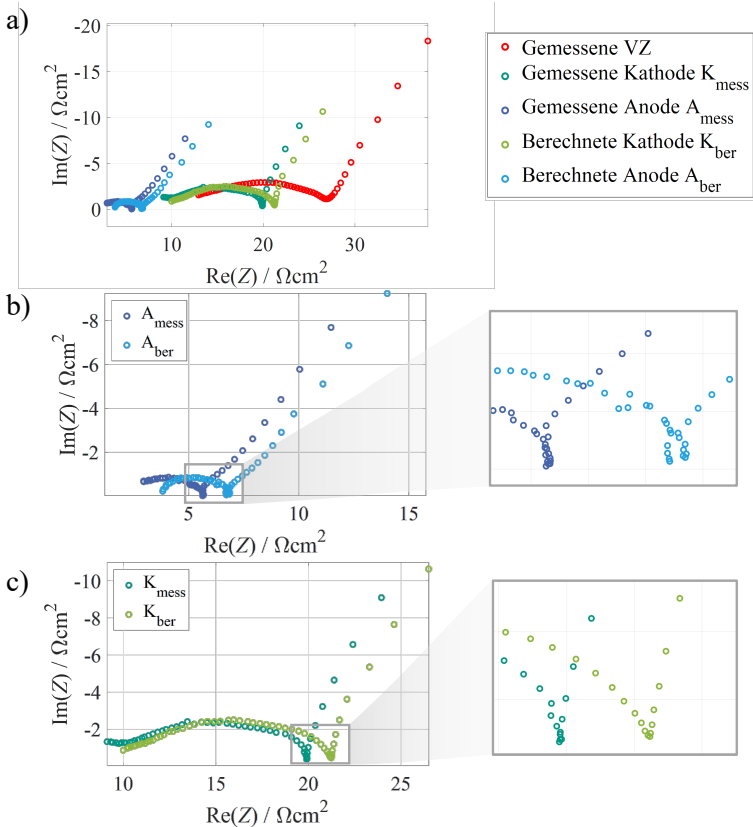


Abbildung 3.10: Vergleich der direkt gemessenen und berechneten Halbzell-Impedanzen bei SoC 70 % und 25 °C. Darstellung von a) Vergleich aller Impedanzen, b) Vergleich der Anoden und c) Vergleich der Kathoden.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle folgendes Zwischenfazit gezogen werden:

- Auch in der gemessenen Kathoden-Impedanz sind IL-Gegenstücke vorhanden.
 - Durch die Addition von Anode und Kathode kompensiert sich dieser Effekt und ist in der zusammengesetzten Vollzelle, ebenso wie in der direkt gemessenen Vollzelle, nicht mehr wahrnehmbar.
- Bei den IL handelt es sich sehr wahrscheinlich um keinen Elektrodenprozess, sondern um ein durch die Messung gegenüber der Lithium-Ringreferenz verursachtes Phänomen.

Diese Erkenntnisse können alleine noch nicht erklären, wieso der IL für manche Betriebspunkte sehr viel deutlicher ausgeprägt ist. Um dies genauer zu betrachten, wurden symmetrische Zellen aufgebaut. Hierzu wurden zunächst Vollzellen aufgebaut, die nach der Nachformierung bei einem SoC von 50 % wieder geöffnet und die Elektroden aus den Experimentalzellen entnommen wurden. Aus insgesamt vier Vollzellen konnten auf diese Weise jeweils zwei symmetrische Anoden- und Kathoden-Experimentalzellen aufgebaut werden. Diese Experimentalzellen können, wie in Unterabschnitt 2.2.6 beschrieben, zur Messung der Impedanz genutzt werden. Zusätzlich ist es jedoch auch möglich, Ladung zwischen den Elektroden auszutauschen. Hierzu ist es ausgehend von zwei Elektroden mit jeweils SoC 50 % möglich, eine Ladungsmenge von 25 % von der einen zur anderen Elektrode zu laden bzw. entladen. Das Ergebnis ist eine Elektrode mit 25 % und eine mit 75 % SoC. Wird dies ein weiteres Mal durchgeführt, können 0 % und 100 % SoC an den einander gegenüberliegenden Elektroden erreicht werden. Die Ladungsmengen hierfür wurden aus den Kapazitäten der zuvor aufgebauten Vollzellen berechnet.

In Abbildung 3.11 sind für Anode und Kathode die Impedanzen für verschiedene Ladezustände der symmetrischen Zellen dargestellt. Die Impedanzen der Elektroden mit SoC 0 %, 25 % und 50 % sind diejenigen der jeweils unteren Elektrode in den symmetrischen Zellen und respektive SoC 75 % und 100 % aus der jeweils oberen Elektrode. Für die Anoden weist die Impedanz bei SoC 0 % eine fünfmal

größeren Wert auf als die bei 100 %. Bei der Kathode ist dies genau umgekehrt der Fall. Die größten IL sind bei der Anode bei den hohen Ladezuständen und bei der Kathode bei den niedrigen Ladezuständen in Abbildung 3.11 zu erkennen. Bei diesen Fällen ist der Unterschied im Ladezustand zwischen oberer und unterer Elektrode und damit auch der Größenunterschied der Impedanzen am größten.

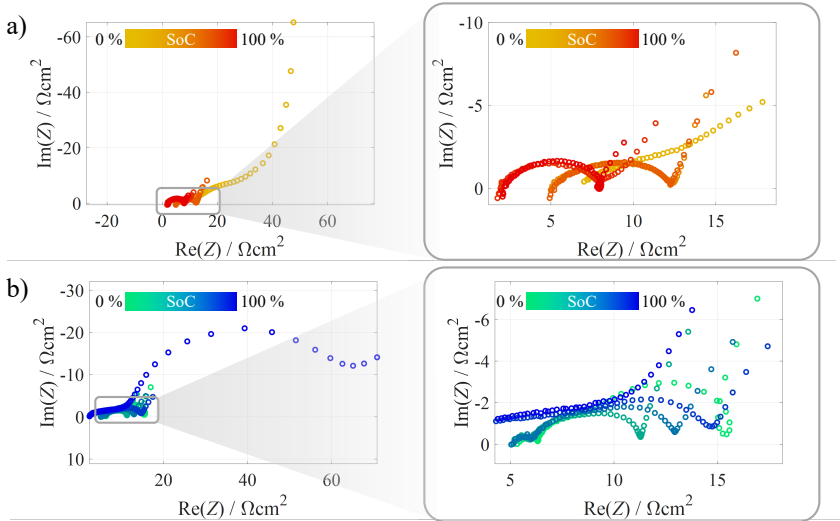


Abbildung 3.11: Halbzell-Impedanzen aus symmetrischen Zellen für a) Anoden und b) Kathoden bei 25 °C und den Ladezuständen [0, 25, 50, 75, 100] %.

Dies zeigt, dass der IL auch in symmetrischen Zellen, also in Abwesenheit der jeweils anderen Elektrode, auftritt und zudem eine Abhängigkeit von der Größe der jeweiligen Impedanzen hat. Dies verstärkt die Annahme, dass ein nicht ideal homogenes elektrisches Feld [74, 75] in der Experimentalzelle eine Ursache sein kann.

Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, dass der IL für die gleiche Experimentalzelle mit längerer Betriebsdauer größer wird und damit eine zusätzliche Abhängigkeit von der „Alterung“ der Lithium-Referenz vermutet werden kann.

3.4 Übertragbarkeit von Experimental- und Pouchzell-Messungen

In diesem Kapitel erfolgt ein direkter Vergleich zwischen Messungen an Experimental- und Pouchzellen. Hierfür wurde zunächst die Pouchzelle vermessen. Es erfolgte für verschiedene Temperaturen die Vermessung von Impedanzen bei verschiedenen Ladezuständen. Im Anschluss wurde das Leistungsverhalten durch C-Raten-Tests mit unterschiedlichen Stromstärken sowie durch verschiedene dynamische Stromprofile untersucht. Dazu gehörten Pulsprofile mit variierenden Stromhöhen und Pulsdauern sowie Fahrzyklen, die den realen Einsatz in einem Elektrofahrzeug simulieren. Als Fahrzyklus wurde ein WLTP-Zyklus genutzt, da dieser ein standardisiertes Fahrzeug-Testverfahren darstellt (engl. Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure (WLTP)). Anschließend wurde diese untersuchte Pouchzelle entladen und mittels der in Unterabschnitt 3.2.2 beschriebenen Schritte in der Glovebox geöffnet und Elektroden-Coins hergestellt.

Aus diesen Coins wurden Experimentalzellen im Standard-Aufbau (siehe Tabelle 3.8) aufgebaut. Diese wurden zunächst mittels des entwickelten Protokolls nachformiert und anschließend äquivalente Messreihen zur Pouchzelle durchgeführt. Dabei haben die einzelnen Experimentalzellen jedoch nicht die vollständige Untersuchungsreihe erfahren, sodass die nachfolgend gezeigten Ergebnisse nicht alle von der gleichen Experimentalzelle stammen.

3.4.1 Impedanzverhalten

In diesem Abschnitt wird betrachtet, inwieweit die Impedanzen der beiden Zelltypen übereinstimmen. Um die bei der Pouchzelle gemessene – und durch die Peripherie des Prüfaufbaus verursachte – Induktivität möglichst auszugleichen, wurde von den Messdaten der Pouchzelle für diesen Vergleich die Impedanz einer Induktivität mit dem Wert 50 nH subtrahiert. Dieser Wert ist aus einem Impedanz-Fit an die Messdaten der Pouchzelle entnommen. In Abbildung 3.12 ist für einen

beispielhaften Betriebspunkt bei SoC 90 % und 25 °C der Vergleich in Form des Nyquist- sowie der Bode-Diagramme gezeigt.

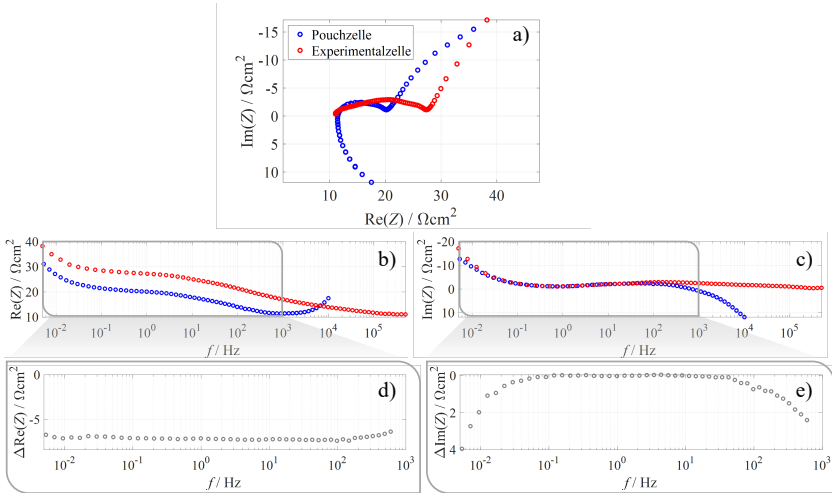


Abbildung 3.12: Vergleich der Impedanzen von Pouch- und Experimentalzelle beispielhaft für SoC 90 % und 25 °C a) im Nyquist-Diagramm, b) im Bodeplot der Realteile, c) im Bodeplot der Imaginärteile, d) Differenz der Realteile und e) Differenz der Imaginärteile.

Die Abbildung 3.12 a) zeigt das Nyquist-Diagramm des Vergleichs von Experimental- und Pouchzelle. Die Impedanzen der Zellen scheinen sich auf den ersten Blick im Verlauf stark zu unterscheiden, jedoch ist in diesem Diagramm ein konkreter Vergleich schwer möglich. Grundlegend können die Experimentalzellen zu höheren Frequenzen hin vermessen werden, da bei diesen bedingt durch die deutlich geringeren Ströme keine Induktivitäten zu einer Verzerrung der Impedanz führen. Um die Impedanzen besser zu vergleichen, wird zunächst der Realteil im Bode-Diagramm (Abbildung 3.12 b)) betrachtet. Der Realteil verläuft grundlegend gleich über der Frequenz, es existiert jedoch ein Versatz zwischen den beiden Zellen. Um diesen besser zu erkennen, wurde die Differenz in dem Frequenzbereich (5 mHz - ca. 1 kHz) gebildet, der nicht von der – trotz Korrektur noch sichtbaren – Induktivität in der Pouchzellmessung überdeckt wird. Der konstante Versatz ist entsprechend in der Differenz der Realteile in Abbildung 3.12 d) in Form des

konstanten Wertes zu erkennen. Dieser ohmsche Versatz kann durch den großen Unterschied in der Dicke der Separatoren zwischen den beiden Zelltypen erklärt werden, wie auch in der Literatur zu sehen ist [109].

Bei Betrachtung des Imaginärteils in Abbildung 3.12 c) ist erkennbar, dass dieser in einem mittleren Frequenzbereich von 50 mHz bis 50 Hz für beide Zelltypen nahezu identisch ist und nur außerhalb dieses Bereichs die Experimental- von der Pouchzelle abzuweichen beginnt. Dies ist auch in der Differenz (Abbildung 3.12 e)) erkennbar, welche im genannten Frequenzbereich nahezu 0 beträgt und außerhalb des Bereichs ansteigt. Die Abweichung des Imaginärteils im Bereich der hohen Frequenzen ist auf den Einfluss der Induktivität zurückzuführen. Nach Hauck [14] findet die Lithiumdiffusion im Elektrolyten typischerweise bei Frequenzen unterhalb von ca. 80 mHz statt. Daher ist die Abweichung im Bereich der niedrigen Frequenzen, und damit im Diffusionsbereich, sehr wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Elektrolyte der Pouch- und Experimentalzelle zurückzuführen.

Das gleiche Verhalten für den Real- und Imaginärteil wie für diesen exemplarischen Ladezustand von 90 % konnte für SoCs zwischen 30 % und 95 % bei 25 °C beobachtet werden. Es folgt eine Betrachtung für andere Ladezustände und Temperaturen. Hierzu sind in Abbildung 3.13 für drei verschiedene weitere exemplarische Betriebspunkte die Real- und Imaginärteildifferenzen über der Frequenz aufgetragen. Die dazugehörigen Impedanzspektren im Nyquist-Diagramm können in Abbildung A.3 betrachtet werden.

In Abbildung 3.13 a) sind die Differenzen des Real- und Imaginärteils zwischen Pouch- und Experimentalzelle für den SoC 20 % bei 25 °C zu sehen. Es ist ersichtlich, dass der Realteil keine rein konstante Abweichung zwischen den Zellen mehr aufweist. Der Imaginärteil weist im mittleren Frequenzbereich eine Differenz auf, sodass auch in diesem Bereich von keinem identischen Verhalten der Zellen ausgegangen werden kann. In diesem Frequenzbereich liegen die Ladungstransferprozesse, welche vom SoC sowie auch von materialspezifischen Parametern wie dem Elektrolyten abhängen [24]. Mit sinkendem Ladezustand

nimmt der Ladungstransferwiderstand zu. Gleichzeitig sinken allgemein die charakteristischen Frequenzen der Prozesse mit abnehmendem Ladezustand sowie Temperatur [23, 34, 110].

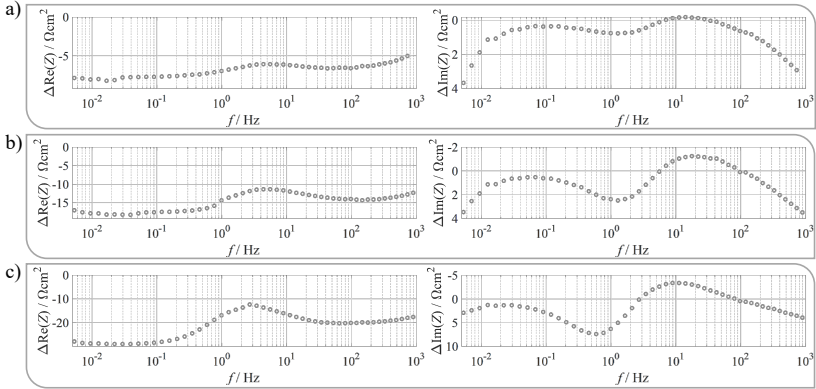


Abbildung 3.13: Vergleich der Real- und Imaginärteildifferenzen der Impedanzen von Pouch- und Experimentalzelle für a) SoC 20 % und 25 °C, b) SoC 90 % und 10 °C und c) SoC 90 % und 0 °C.

Für einen SoC 90 % und 10 °C sind in Abbildung 3.13 b) die Differenzen zu sehen. Es ist erkennbar, dass der Verlauf der Differenzen in etwa gleich ist, jedoch nimmt die Größe mit sinkender Temperatur deutlich zu. Dies kann nochmals verstärkt für SoC 90 % und 0 °C in Abbildung 3.13 c) festgestellt werden.

Die beobachteten Ergebnisse für Pouch- und Experimentalzellen, die zwar auf denselben Elektroden-Sheets basieren, jedoch mit unterschiedlichen Separatoren und Elektrolyten aufgebaut sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei 25 °C weisen Pouch- und Experimentalzelle in einem SoC-Bereich von 30 % bis 95 % einen nahezu konstanten Realteilversatz und ein geringfügig unterschiedliches Diffusionsverhalten auf. Die Hauptursache hierfür sind sehr wahrscheinlich die unterschiedlichen Separatoren.

- Bei 25 °C und SoCs < 30 % treten verstärkte Unterschiede in den Polarisationsverlusten zwischen beiden Zelltypen zusätzlich zu den unterschiedlichen Diffusionsverlusten auf. Der Einfluss der unterschiedlichen Elektrolyte beginnt stärker in den Vordergrund zu treten.
- Bei niedrigeren Temperaturen verstärken sich die Unterschiede zwischen Pouch- und Experimentalzellen für alle SoCs.

3.4.2 Leistungsverhalten

Neben der Impedanz wurde auch das Leistungsverhalten der beiden Zelltypen miteinander verglichen. Hierdurch soll eine Aussage darüber ermöglicht werden, inwieweit Rückschlüsse von den Experimentalzellmessungen auf die Pouchzelle möglich sind. In Abbildung 3.14 sind jeweils zwei Entladungen und zwei Ladungen mit verschiedenen C-Raten bei 25 °C über dem SoC aufgetragen. Eine Auftragung dieser Kurven über der Ladungsmenge ist in Abbildung A.4 im Anhang enthalten.

In Abbildung 3.14 a) ist für beide Zellen eine Entladung mit C/40, und damit entsprechend die qOCV der Zellen, zu sehen. Die beiden Kurven stimmen über den gesamten SoC-Bereich überein und weichen lediglich bei SoC 0 % minimal voneinander ab. Diese Übereinstimmung zwischen den beiden Zelltypen konnte für C-Raten kleiner C/4 beobachtet werden. Da die OCV eine Materialeigenschaft ist, kann diese mit den Experimentalzellen nahezu identisch zur Pouchzelle gemessen werden. Damit kann belegt werden, dass beim Aufbau der Experimentalzellen keine nennenswerte Schädigung an den Elektroden auftritt und die Ladezustände zwischen den Zelltypen vergleichbar sind.

Für eine C-Rate von C/2 ist in Abbildung 3.14 b) der Vergleich der Ladung dargestellt. Im SoC-Bereich zwischen 5 % und 80 % ist eine Differenz in der Überspannung zu erkennen. Diese weist bei den niedrigeren SoCs einen höheren Wert auf und nimmt mit steigendem Ladezustand ab, bis die Kurven wieder

nahezu übereinstimmen. Dieses Ergebnis spiegelt den Impedanzvergleich (Unterabschnitt 3.4.1) wieder, bei dem für Ladezustände unter 30 % eine zunehmende Abweichung in der Polarisierung und Diffusion festgestellt werden konnte. Die Impedanz der Experimentalzelle ist größer als die der Pouchzelle, woraus höhere Überspannungen resultieren.

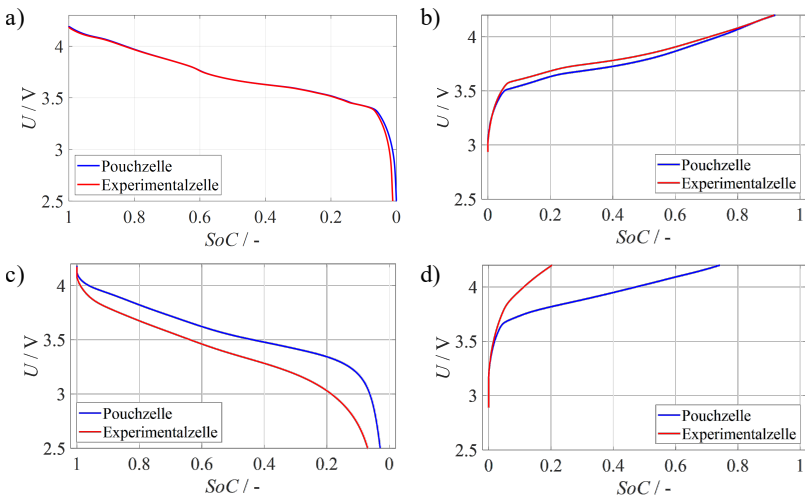


Abbildung 3.14: Darstellung der Spannung über dem Ladezustand von Pouchzelle und Experimentalzelle für 25 °C und a) Entladung mit $C/40$, b) Ladung mit $C/2$, c) Entladung mit $1C$ und d) Ladung mit $2C$.

In Abbildung 3.14 c) ist für beide Zellen eine Entladung mit $1C$ aufgetragen. Die Experimentalzelle weist deutlich erhöhte Überspannungen auf, welche zu einem steileren Spannungsverlauf über dem Ladezustand und somit einem früheren Erreichen der unteren Spannungsgrenze bei einem SoC von 7 % im Vergleich zu 3 % bei der Pouchzelle führt. Für den Ladungsfall beträgt dieser Unterschied 10 % und wird in der Publikation [HWS25b] dargestellt. Bei hohen C -Raten limitiert sehr wahrscheinlich die deutlich höhere Separatordicke das Leistungsverhalten der Experimentalzelle [109]. Gleichzeitig ist der elektrische Kontakt der Elektroden

in Form des planaren Kontakts über den flächigen Plunger nicht optimal und kann zu erhöhten Widerständen und somit Spannungsverlusten führen [111, 112].

Dieser Effekt ist deutlich verstärkt am Fall einer 2C-Ladung in Abbildung 3.14 d) zu erkennen. Die Überspannungen in der Experimentalzelle sind hierbei so hoch, dass innerhalb kürzester Zeit die obere Spannungsgrenze erreicht und der Ladevorgang beendet wird. Der erreichte SoC beträgt nur knapp 20 %, wohingegen in der Pouchzelle 74 % erreicht werden. Es kann festgehalten werden, dass die beiden Zelltypen für hohe Stromstärken einen sehr großen Unterschied im Überspannungsverhalten aufweisen und ein direkter Rückschluss von Experimental- auf Pouchzelle nicht möglich ist.

Zusätzlich zu den Vermessungen mit konstanten C-Raten wurden dynamische Stromprofile bei verschiedenen Ladezuständen untersucht. Abbildung 3.15 zeigt exemplarisch jeweils ein Beispiel für ein Pulsprofil und einen WLTP-Fahrzyklus.

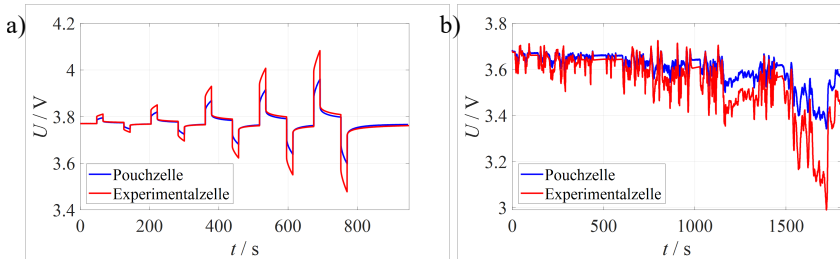


Abbildung 3.15: Vergleich des Spannungsverhaltens von Pouch- und Experimentalzelle für a) Pulsverlauf mit je 18 s Pulsen mit C/4, C/2, 1C, 1,5C und 2C bei SoC 60 % und 25 °C und b) für einen beispielhaften WLTP-Zyklus bei SoC 50 % und 25 °C.

Die Abbildung 3.15 a) zeigt ein Pulsprofil bei SoC 60 % und 25 °C mit den Stromstärken C/4, C/2, 1C, 1,5C und 2C. Für jede Stromstärke wurde zunächst ein Ladepuls für 18 s durchgeführt und nach 60 s Relaxation folgte der Entladepuls. Zwischen den Stromstärken wurde ebenfalls 60 s relaxiert. Diese kurzen Puls- und Pausenzeiten wurden so gewählt, dass das Diffusionsverhalten, bedingt durch dessen lange Zeitkonstanten, einen möglichst geringen Einfluss hat. Hierdurch werden gezielt die Unterschiede im ohmschen Widerstand sowie der Polarisation

betrachtet. Beim Einsetzen des Stroms führen der ohmsche Widerstand sowie die sehr schnellen Polarisationsprozesse zu einer direkten Spannungsänderung. Für die Experimentalzelle ist ein deutlicher Unterschied zur Pouchzelle erkennbar. Die höhere Überspannung nimmt über der Pulsdauer nur sehr leicht zu, sodass vereinfacht ein konstanter Versatz zwischen den Zelltypen auftritt. Dies korreliert direkt mit dem erhöhten ohmschen Widerstand der Experimentalzellen. Bei $C/4$ relaxieren die Zellen in der Pause auf die gleiche Spannung zurück, wohingegen mit steigender C-Rate ein zunehmender Versatz der Relaxationsspannungen zu beobachten ist. Diese Relaxationsphasen sind trotz der kurzen Zeitdauer von der Diffusion geprägt, welche sich bedingt durch die unterschiedlichen Elektrolyte zwischen den Zellen unterscheidet.

Ein beispielhafter WLTP-Fahrzyklus bei SoC 50 % und 25 °C ist in Abbildung 3.15 b) dargestellt. Der WLTP ist geprägt von häufigen Stromwechseln und einigen wenigen Relaxationsphasen. Mit zunehmendem Verlauf des Zyklus nimmt die Differenz zwischen den Zellen deutlich zu. Anhand der dynamischen Profile ist insbesondere der Unterschied im ohmschen Widerstand der Zellen deutlich widerspiegelt. Dieser führt dazu, dass bei Messungen an den Experimentalzellen selbst bei geringeren C-Raten höhere Überspannungen auftreten und somit keine direkten Rückschlüsse auf die Pouchzelle möglich sind.

Zusammenfassend spiegeln die Ergebnisse der Untersuchung des Leistungsverhaltens die Ergebnisse der Impedanz-Messungen wider. Die beobachteten Ergebnisse zum Leistungsverhalten von Pouch- und Experimentalzellen, die zwar auf denselben Elektroden-Sheets basieren, jedoch mit unterschiedlichen Separatoren und Elektrolyten aufgebaut sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für Stromraten unter $C/4$ weisen die Messungen bei konstanten C-Raten ein nahezu identisches Verhalten auf, wodurch Rückschlüsse von Experimental- auf Pouchzellen erfolgen können.
- Mit zunehmenden Stromraten ab $C/4$ steigen die Unterschiede bei Belastungen mit konstanten C-Raten stark an, wodurch keine Rückschlüsse von Experimental- auf Pouchzellen gezogen werden können.

- Schnelle Stromwechsel führen bei Experimentalzellen zu erhöhten Überspannungen, sodass es für diese nicht möglich ist, vom Experimentalzell- auf das Pouchzellverhalten zu schließen.

Bestimmung des Entropiekoeffizienten

Der reversible Teil der Wärmefreisetzung in einer LIB ist durch den Entropiekoeffizienten geprägt (siehe Unterabschnitt 2.1.3). Dieser stellt eine Materialeigenschaft dar und setzt sich somit, ebenso wie die Spannung, aus den Werten der beiden Elektroden zusammen. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung zur Bestimmbarkeit des Entropiekoeffizienten der Elektroden und der Gesamtzelle mittels Experimentalzellen vorgestellt.

Hierzu wurden an beiden Zelltypen potentiometrisch an mehreren SoC-Stützstellen bei vier Temperaturen (10 °C, 25 °C, 35 °C und 45 °C) die relaxierten Spannungen gemessen und der daraus berechnete Entropiekoeffizient miteinander verglichen. Zu beachten ist, dass im Unterschied zu den vorherigen Untersuchungen die Elektroden für die Experimentalzellen nicht aus jener Pouchzelle entnommen wurden, an der die gezeigten Ergebnisse ermittelt wurden. Somit ist ein Einfluss einer möglichen Zell-zu-Zell-Streuung der zugrundeliegenden Pouchzellen nicht ganz vernachlässigbar.

In Abbildung 3.16 a) ist der Vergleich des Entropiekoeffizienten der Pouchzelle sowie von zwei Experimentalzellen dargestellt. Die beiden Experimentalzellen stimmen nahezu exakt überein, sodass auch dies wieder die Reproduzierbarkeit der Experimentalzell-Ergebnisse bestätigt. Zwischen den Zelltypen liegen leichte Unterschiede insbesondere im mittleren SoC-Bereich von 40 % bis 60 % vor, der grundlegende Verlauf ist jedoch identisch. Die Abweichung zwischen den Zelltypen könnte an einer Zell-zu-Zell-Streuung der verwendeten Pouchzellen sowie Materialschwankungen liegen. Die Werte in der Literatur streuen stark und die ermittelten Ergebnisse der Pouch- sowie Experimentalzelle liegen im Bereich der Literaturschwankungen für Graphit-NMC-Zellen [113–119]. Für die

Gesamtzelle können somit mit beiden Zelltypen im Rahmen der vorliegenden Streuungen übereinstimmende Werte der Entropiekoeffizienten bestimmt werden.

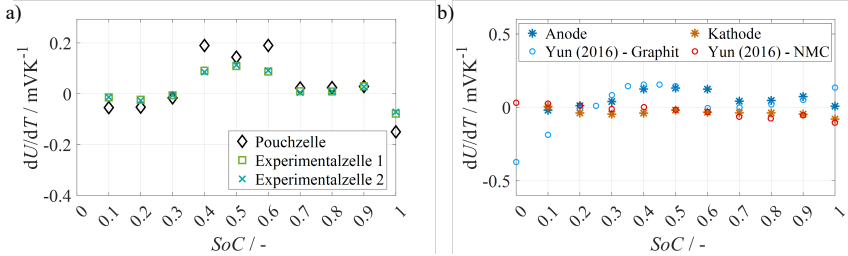


Abbildung 3.16: a) Vergleich des potentiometrisch bestimmten Entropiekoeffizienten von Pouch- und zwei Experimentalzellen. b) Vergleich der mittels Experimentalzellen berechneten Entropiekoeffizienten von Anode und Kathode mit jeweils einem Literaturvergleichswert von Yun et al. [120].

Durch die Messung der Elektrodenspannungen gegenüber der Referenz ist es in der Experimentalzelle zusätzlich möglich den Entropiekoeffizienten der einzelnen Elektroden zu bestimmen. Das Ergebnis für Anode und Kathode ist zusammen mit einem Literaturvergleich in Abbildung 3.16 b) zu sehen. Die berechneten Werte des Entropiekoeffizienten der Anoden wurden zur besseren Vergleichbarkeit gemäß der in der Literatur üblichen Darstellungsweise mit -1 multipliziert [41, 120]. Für beide Elektroden stimmen die ermittelten Werte sehr gut mit den Literaturwerten überein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mittels Experimentalzellen Entropiekoeffizienten der Gesamtzelle sowie von beiden Elektroden mit einer Messung bestimmt werden können. Dies ermöglicht eine große Zeitersparnis. Zudem stimmt der Entropiekoeffizient der Pouchzelle sehr gut mit dem der Experimentalzelle überein.

4 Modellaufbau

Zur Simulation von LIB existiert, wie bereits in Abschnitt 2.3 vorgestellt, eine große Vielzahl verschiedener Modellierungsansätze. Ziel dieser Arbeit ist die Identifikation der elektrisch-thermischen Betriebsfenster der untersuchten 60 Ah Pouchzelle. Hierzu wurde ein recheneffizientes, echtzeitfähiges und lokal aufgelöstes elektrisch-thermisches Halbzell-Modell aufgebaut. Dieses Modell gehört zu den physikalisch motivierten Modellen (Grey Box), welches aufgrund der hohen Recheneffizienz dennoch beispielsweise in einem BMS eingesetzt werden kann.

In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Literaturübersicht zu bekannten Modellansätzen für die Simulation von LIB gegeben, welche die Basis des entwickelten Modells bilden. Anschließend folgt die Vorstellung der Modellanforderungen, gefolgt von der Präsentation des in dieser Arbeit entwickelten elektrischen Modells sowie des verwendeten thermischen Modells. Abschließend wird das gekoppelte elektrisch-thermische Gesamtmodell der Pouchzelle mit individueller Auflösung der Halbzellen vorgestellt.

4.1 Stand der Technik

Um das Zeitverhalten von Batterien impedanzbasiert simulieren zu können, wird typischerweise die OCV als Spannungsquelle und ein Widerstand R sowie RC-Elemente genutzt. Hierbei wird ein Modell mit nur einem RC-Element als sogenanntes *Thevenin*-Modell bezeichnet. Eine höhere Anzahl an RC-Elementen erhöht die Modellgenauigkeit, führt jedoch zu einem höheren Rechenaufwand. [121–123]

Um die Werte für die Widerstände und Kapazitäten zu erhalten, können entweder Pulse angefitet werden (beispielsweise in [15]) oder alternativ komplexere Ersatzschaltbilder, die zuvor an gemessene Impedanzen angepasst wurden, durch das gewünschte resultierende ESB aus der Widerstands-RC-Kette approximiert werden (beispielsweise in [14, 124],[HWS25b]).

Für den Fit an ein komplexeres ESB können zwei Varianten gewählt werden:

1. Die Impedanz des komplexeren ESB kann durch einen CNLS-Fit mit vorgegebenen verteilten Zeitkonstanten der RC-Elemente als Startwert angefitet werden. [14]
2. Für bestimmte Elemente, wie das RQ- oder FLW-Element existieren Approximationsvorschriften, durch welche beispielsweise 3-5 RC-Elemente an ein RQ-Element angepasst werden. [125, 126]

Das Kettenleitermodell (TLM) ermöglicht die Berechnung der Impedanz unter Berücksichtigung mehrerer Mikrostrukturparameter (Unterabschnitt 2.3.2). Es wird in der Literatur in vielen Arbeiten zur genaueren Analyse der Impedanz in den porösen Elektroden genutzt [24, 31, 33, 34, 127], jedoch nur in drei Arbeiten ([14, 124],[HWS25b]) auch in den Zeitbereich übertragen.

Die Betrachtung der Halbzellen ermöglicht die Identifikation und Prädiktion kritischer Elektrodenpotentiale, bei denen beispielsweise Schädigungen durch Plating auftreten. In der Dissertation von Dippon [15] wird die Betrachtung des Anodenpotentials genutzt, um ein optimiertes Ladeprofil zu erzeugen. In der Dissertation von Hauck [14] wird die Bestimmung der Gesamtzellspannung aus den simulierten Einzelelektrodenpotentialen durchgeführt, wobei das Modell dahingehend erweitert wurde, dass explizit eine Betrachtung bei höheren Stromraten möglich ist. In beiden Fällen wurde nur isothermes Verhalten mit einer homogenen Temperatur von 25 °C betrachtet.

Insbesondere bei großformatigen Zellen ist von inhomogenen Ladezuständen sowie Temperaturverteilungen innerhalb der Pouchzelle auszugehen. Um dies zu berücksichtigen, können elektrische und thermische Modelle räumlich aufgelöst

eingesetzt werden. In der Arbeit von Zhao et al. [17] wird ein elektrisches R-RC-Modell mit einem thermischen Modell gekoppelt, um das Verhalten einer 5 Ah Pouchzelle zu simulieren, wobei der Fokus insbesondere auf dem Vergleich einer Tab-Kühlung gegenüber einer Oberflächen-Kühlung lag. Die Modellierung einer Einheitszelle erfolgt durch ein elektrisches und ein thermisches Teilmodell, die gemeinsam das Verhalten von Anode, Kathode, Separator sowie den Stromkollektoren erfassen. Diese Einheitszelle wird mit weiteren Einheitszellen in einem Netzwerk verschaltet und hieraus das 2D-Gesamtmodell der Pouchzelle aufgebaut. Für jede Einheitszelle sind Look-Up-Tabellen für die einzelnen Modellbestandteile in Abhängigkeit von Ladezustand und Temperatur hinterlegt. In der Dissertation von Gerschler [18] wird ein zu Zhao et al. [17] vergleichbares elektrisch-thermisches 3D-Modell einer zylindrischen Zelle aufgebaut und zur orts aufgelösten Lebensdauersimulation in MATLAB/Simulink genutzt. In beiden Arbeiten wird direkt das Gesamtzellverhalten simuliert und keine Auflösung auf Halbzellebene durchgeführt.

4.2 Modellanforderungen

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein echtzeitfähiges, lokal aufgelöstes elektrisch-thermisches Modell auf Halbzellebene entwickelt, das in dieser Form bislang in der Literatur nicht beschrieben ist. Im Folgenden werden die an das Modell gestellten Anforderungen aufgeführt:

1. Berücksichtigung der physikalischen Verlustprozesse in Form des gewählten ESBs.
2. Die Berücksichtigung grundlegender Materialeigenschaften – wie beispielsweise der Porosität – ermöglicht eine flexible Übertragbarkeit des Modells auf unterschiedliche Elektrodenmaterialien. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz des Kettenleitermodells realisiert werden, während eine Modellierung nur auf Basis von R-RC- oder R-RQ-Elementen diese Flexibilität nicht bietet.

3. Parametrierung der beiden Halbzellen mittels Experimentalzellen in dem für diese Arbeit definierten Standard-Aufbau (siehe Tabelle 3.8), um eine schnelle Übertragbarkeit auf andere Zellen zu ermöglichen. Diese vereinfachte Übertragbarkeit erfolgt auf Kosten einer reduzierten Genauigkeit, da insbesondere die Elektrolyt- und Separatoreigenschaften nicht mit der zu simulierenden Zelle übereinstimmen.
4. Ortsaufgelöste Betrachtung der großformatigen Pouchzelle in einem 2D-Schnittmodell als Kompromiss aus Recheneffizienz und Genauigkeit.
5. Simulation des gekoppelten elektrisch-thermischen Verhaltens insbesondere zur Berücksichtigung von Inhomogenitäten.
6. Echtzeitfähigkeit, um einen Einsatz in einem BMS zu ermöglichen.

4.3 Entwickelter Modellierungsansatz

Das in MATLAB implementierte Gesamtmodell der Pouchzelle setzt sich aus dem in dieser Arbeit entwickelten elektrischen Modell und dem vom Projektpartner bereitgestellten thermischen Modell zusammen. Am TVT lagen zu Beginn dieser Dissertation bereits erste Vorarbeiten zu einem gekoppelten elektrisch-thermischen Zellmodell in MATLAB/Simulink im Rahmen des Vorgängerprojekts in Form von studentischen Arbeiten [128–130] vor. Diese wurden für andere Zellformate aufgestellt und konnten nur zur Simulation des Vollzellverhaltens genutzt werden, da diese Modelle nicht auf Halbzellebene aufgebaut waren.

Die in dieser Arbeit untersuchte Pouchzelle wird für die Simulation in gleich große Elemente unterteilt. Dabei können sich die räumliche Auflösung sowie die Zeitkonstanten des elektrischen und des thermischen Modells voneinander unterscheiden. In Abbildung 4.1 ist die gewählte Betrachtungsebene des repräsentativen 2D-Schnittmodells der Pouchzelle dargestellt. Hierbei wird ein vertikaler Schnitt zentral durch die Pouchzelle betrachtet, um beispielsweise eine Seiten- oder auch Falz-Kühlung mithilfe des Modells betrachten zu können.

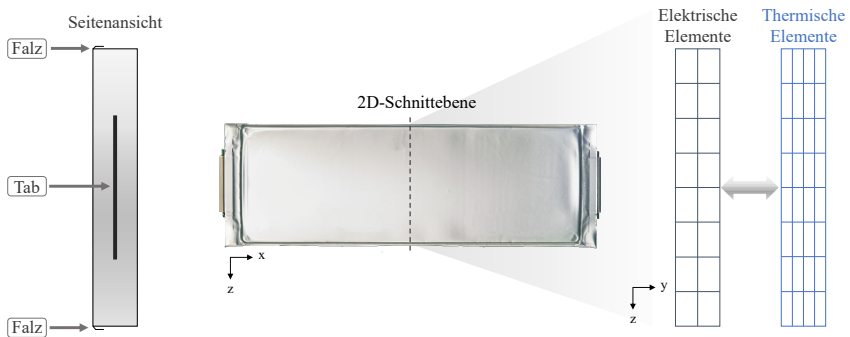


Abbildung 4.1: Übersicht über die Modellebene der Pouchzelle.

Nach der Parametrierung und Aufbereitung der elektrischen und thermischen Datensätze kann durch Vorgabe geeigneter Startbedingungen – wie dem Ladezustand sowie den Temperaturen der Zelle und der Fluidtemperatur beispielsweise in den Kühlplatten – der gewünschte Simulationsfall untersucht werden. Dies umfasst beispielsweise Lade- oder Entladevorgänge mit konstantem Strom oder unter dynamischen Stromprofilen.

Das elektrische Gesamtzellverhalten ergibt sich aus der Summe der beiden simulierten Halbzellen. Die für das elektrische Modell benötigten Werte der OCV sowie die Widerstands- und Kapazitätsparameter zur Beschreibung des komplexen Innenwiderstands werden lokal für jedes Element in Abhängigkeit vom jeweiligen Ladezustand und der Temperatur aus Look-Up-Tabellen entnommen und zur Berechnung der resultierenden Spannungen verwendet. Weiterhin werden für jedes Element die reversible und irreversible Wärmefreisetzung berechnet und entsprechend an das thermische Modell übergeben. Dieses berechnet unter Berücksichtigung der Wärmequellen sowie der vorgegebenen Randbedingungen die Temperaturverteilung für jeden Zeitschritt. Die ermittelte Temperaturverteilung wird anschließend wieder an das elektrische Modell übergeben.

Das Gesamtmodell liefert als Ausgangswerte unter anderem die resultierenden Gesamtzellwerte der zeitabhängigen Spannungen (der Vollzelle und der beiden

Halbzellen), des Ladezustands sowie des Stroms. Zusätzlich erfolgt die Berechnung der zeitlich und lokal aufgelösten Verteilungen von Ladezustand, Strom und Temperatur innerhalb der Zelle. Dieser beschriebene Gesamtzusammenhang ist in Abbildung 4.2 graphisch dargestellt. Für beide Teilmodelle folgt in den nächsten Kapiteln die detaillierte Beschreibung von der Parametrierung bis hin zur Berechnung.

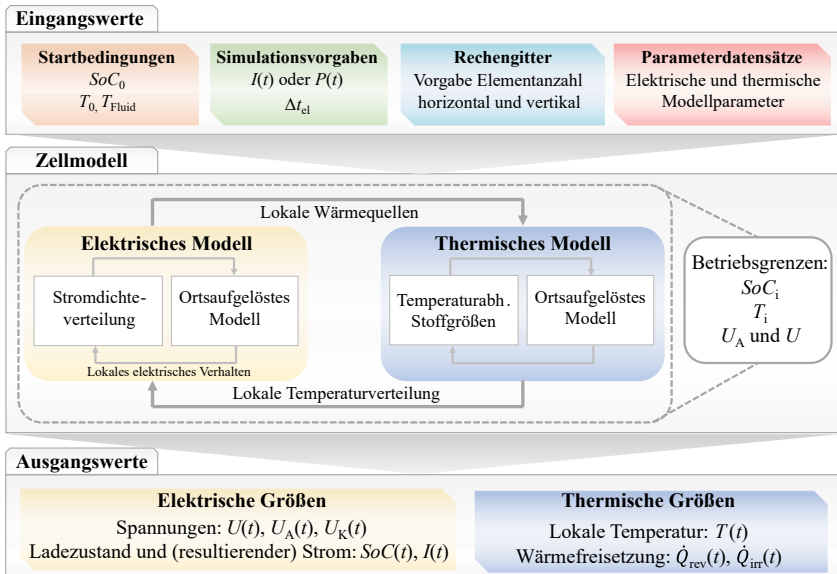


Abbildung 4.2: Übersicht über die Struktur des Gesamtmodells.

4.4 Elektrisches Modell

Die Parametrierung des elektrischen Modells erfolgt mit experimentellen Daten der Experimentalzelle sowie der Pouchzelle für verschiedene Temperaturen und Ladezustände, welche an den in Abschnitt 3.1 vorgestellten Prüfständen gemessen wurden. Es wird eine elektrische Einheitszelle aus den Experimentalzelldaten

gebildet, welche zur Simulation des Pouchzellverhaltens herangezogen werden kann. In einem nächsten Schritt werden mehrere Einheitszellen lokal verteilt und parallelverschaltet, um inhomogene Temperatur- und Ladezustandsverteilungen abbilden zu können. Die nötigen Schritte von den Messdaten bis zur Simulation sind in Abbildung 4.3 dargestellt und werden in den folgenden Beschreibungen des Einheitszell-Modells und des ortsaufgelösten Modells genauer erläutert.

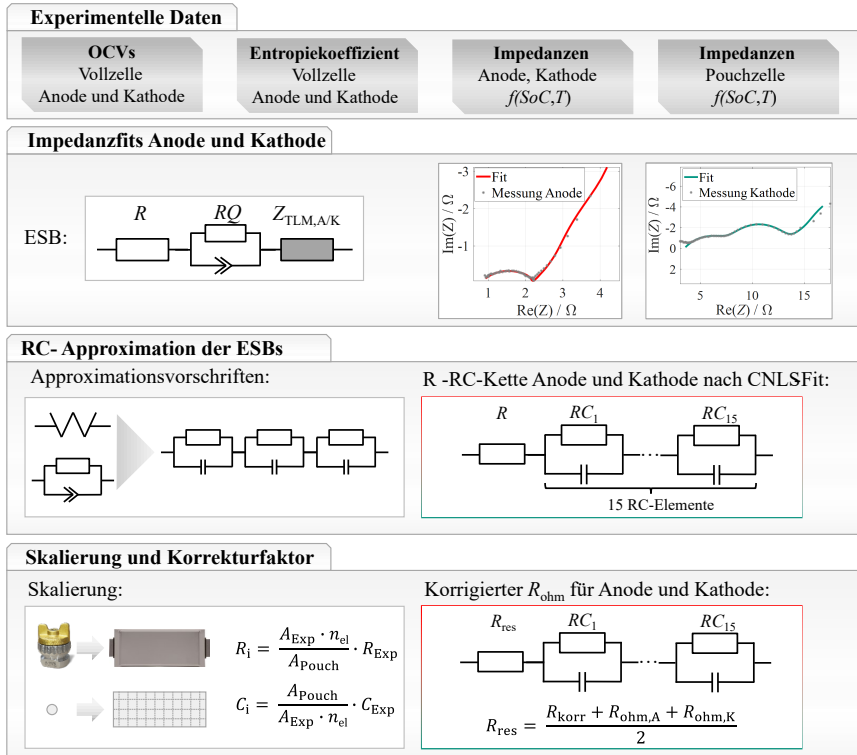


Abbildung 4.3: Übersicht über die Messdatenverarbeitungsschritte des elektrischen Modells.

4.4.1 Einheitszell-Modell

Die Einheitszelle besteht aus der zusammengesetzten Spannung aus Anode und Kathode. Beide Halbzellen werden dabei separat simuliert. Da die zugrundeliegenden Parametrierungsdaten die Impedanzen der beiden Halbzellen abbilden, wird der Separator nicht gesondert modelliert, sondern ist in den Halbzellenparametern mitberücksichtigt. Die im Folgenden beschriebenen Schritte werden, sofern nichts anderes genannt wird, äquivalent für Anode und Kathode ausgeführt.

Zunächst erfolgt die Parametrierung auf Basis der experimentellen Charakterisierung der Experimentalzellen sowie der Pouchzelle. Bei 25 °C wurde die OCV der beiden Halbzellen in der Experimentalzelle aufgezeichnet und in Abhängigkeit des Ladezustands in das Modell implementiert. Zur Bestimmung des Entropiekoeffizienten wurde mittels der in Unterabschnitt 2.2.7 beschriebenen kontinuierlichen Methodik die OCV der Pouchzelle aufgenommen und der entsprechende Vollzell-Entropiekoeffizient bestimmt. In den Experimentalzellen wurde mit der potentiometrischen Methode der Entropiekoeffizient an bestimmten SoC-Stützstellen bestimmt. Durch Interpolation des nahezu konstant verlaufenden Kathoden-Entropiekoeffizienten über den gesamten SoC-Bereich konnte ein kontinuierlicher Anoden-Entropiekoeffizient aus Vollzell- und Kathodendaten berechnet werden. Die im Modell verwendeten Entropiekoeffizienten können in Abbildung A.5 im Anhang betrachtet werden.

Der für jeden Ladezustands- und Temperaturwert interpolierte Wert der OCV wird gemäß folgender Formel berechnet:

$$U_{OCV}(SoC, T) = U_{OCV}(SoC, 298, 15 \text{ K}) + dU/dT \cdot (T - 298, 15 \text{ K}) \quad (4.1)$$

Die Impedanzen der Pouchzelle sowie Experimentalzellen wurden bei den Ladezuständen von 0 %, 5 %, 10 %, 20 %, ..., 90 %, 95 % und 100 % und den Temperaturen von 25 °C, 10 °C, 0 °C und -10 °C mit den in Tabelle 3.1 zusammengefassten Einstellungen gemessen. Die Anoden- und Kathoden-Impedanzen wurden anschließend mit einem ESB aus einem ohmschen Widerstand, einem RQ-Element

zur Berücksichtigung der Kontaktwiderstände sowie einem Kettenleitermodell (siehe Unterabschnitt 2.3.2) mit einem CNLS-Fit angefügt. Das Kettenleitermodell der Anode beinhaltet hierbei, wie in Unterabschnitt 2.3.2 vorgestellt wurde, ein RQ-Element mehr im Sprossenwiderstand, um die SEI zu berücksichtigen. Die Werte, die zur Berechnung der Impedanz des Kettenleitermodells (TLM) herangezogen wurden, finden sich in der Veröffentlichung von Heß et al. [HWS25b] und sind in Tabelle 4.1 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Parameter des Kettenleitermodells. Der Literatur entnommene Werte sind entsprechend gekennzeichnet.

	Anode	Kathode
Elektroden Dicke l	70 μm	50 μm
Ionische Leitfähigkeit σ_{ion}	0,76 Sm^{-1} [24, 31]	
Elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{el,eff}}$	1000 Sm^{-1} [31, 96, 131]	29,7 Sm^{-1} [24, 64]
Zellfläche A	2,54 cm^2	
Porosität ϵ	0,336	0,197
Tortuosität τ	3 [14, 31, 34, 132]	1,5 [24, 64, 131]
$\chi_1 \cdot l = R_{\text{el}} = \frac{1}{\sigma_{\text{el,eff}}} \cdot \frac{l}{A}$	0,276 $\text{m}\Omega$	6,63 $\text{m}\Omega$
$\chi_2 \cdot l = R_{\text{ion}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion}}} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{\tau}{\epsilon}$	3,28 Ω	0,9 Ω

Für die Spannungssimulation wird dieses aus einem ohmschen Widerstand, einem RQ-Element sowie einem Kettenleitermodell bestehende ESB mittels RC-Elementen approximiert. Als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit des Gesamtmodells wurde festgelegt, dass das resultierende R-RC-ESB der Elektroden einen ohmschen Widerstand sowie 15 RC-Elemente besitzen soll. Für das RQ-Element wird die Approximation von Handschuh [126] genutzt, wobei die Anzahl der RC-Elemente auf drei fixiert ist. Die TLM-Impedanz wird entsprechend mit elf RC-Elementen mittels eines CNLS-Fits approximiert. Hierbei werden für die Startwerte der im TLM befindlichen RQ- und Warburg-Elemente ebenfalls die Approximationen herangezogen. Die Zeitkonstanten der Elemente

dienen als Randbedingungen für die gefitteten Zeitkonstanten. Die resultierenden Werte für die Widerstände sowie Kapazitäten werden ladezustands- und temperaturabhängig jeweils für Anode und Kathode implementiert. Der approximierte Impedanzausdruck der beiden Halbzellen lässt sich wie folgt beschreiben:

$$Z_{A/K} = R_{\text{ohm}}(\text{SoC}, T) + \sum_{n=1}^{15} \frac{R_{\text{RC},n}(\text{SoC}, T)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_{\text{RC},n}(\text{SoC}, T)} \quad (4.2)$$

Die Halbzellenspannung ergibt sich aus der Summe der OCV, den Überspannungen der RC-Elemente sowie der Spannung aus dem ohmschen Widerstand (Gleichung 4.4). Da die Überspannungen der RC-Elemente einem zeitabhängigen Aufklingverhalten folgen, müssen zur korrekten Berechnung der Zellspannung in einem aktuellen Zeitschritt k auch die Zustände aus dem vorherigen Zeitschritt $k - 1$ berücksichtigt werden. Dies liegt daran, dass die Spannungen an den Kapazitäten der RC-Glieder nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich in Abhängigkeit vom Stromverlauf und der Zeit ansteigen oder abfallen. Die dynamische Entwicklung dieser Überspannungen wird daher iterativ bestimmt, wobei der Verlauf im aktuellen Zeitschritt direkt vom Verlauf im vorangegangenen abhängt (vgl. Gleichung 4.5).

$$U_{\text{ges}} = U_K - U_A \quad (4.3)$$

$$U_{A/K} = U_{\text{OCV}} + \sum_{n=1}^{15} U_{\text{RC},n} + R_{\text{ohm}} \cdot I \quad (4.4)$$

$$U_{\text{RC}}^k = U_{\text{RC}}^{k-1} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_{\text{RC}} \cdot C_{\text{RC}}}\right) + R_{\text{RC}} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_{\text{RC}} \cdot C_{\text{RC}}}\right)\right) \cdot I^{k-1} \quad (4.5)$$

Die im Zuge der Parametrierung hinterlegten Werte werden abhängig vom zum Zeitpunkt k vorliegenden SoC und Temperatur interpoliert. Mit zu- oder abnehmendem SoC sowie Temperatur im Verlauf der Simulation verändern sich damit auch die zur Berechnung der Überspannungen verwendeten Werte.

Um ausgehend vom Einheitszell-Modell das Verhalten der Pouchzelle simulieren zu können, müssen die Widerstands- und Kapazitätswerte gemäß ihrer Flächen skaliert werden. Für die Kapazitäten und Widerstände werden hierbei reziproke Faktoren genutzt, sodass die resultierende Zeitkonstanten der RC-Elemente konstant bleiben. Die Berechnung erfolgt mit den folgenden Gleichungen:

$$R_{\text{Pouch}} = \frac{A_{\text{Einheitszelle}}}{A_{\text{Pouch}}} \cdot R_{\text{Einheitszelle}} \quad (4.6)$$

$$C_{\text{Pouch}} = \frac{A_{\text{Pouch}}}{A_{\text{Einheitszelle}}} \cdot C_{\text{Einheitszelle}} \quad (4.7)$$

In Unterabschnitt 3.4.1 wurde ein ohmscher Versatz zwischen Experimental- und Pouchzelle festgestellt, welcher unter anderem durch den stark unterschiedlich dicken Separator verursacht wird. Um dieses Problem zu umgehen bzw. zu minimieren, wird ein ohmscher Korrekturfaktor eingeführt, welcher auch in der Veröffentlichung von Heß et al. [HWS25b] aufgeführt ist. Um mit diesem Faktor den rein ohmschen Versatz auszugleichen, wird er aus der Realteildifferenz zwischen Pouch- und Experimentalzelle gebildet und für alle Frequenzen höher als 2 Hz sowie den gesamten Ladezustandsbereich gemittelt. Die Frequenzeinschränkung wurde gewählt, damit die Unterschiede im Diffusionsverhalten möglichst nicht in den Faktor eingehen und dennoch auch ein leichter Unterschied des Polarisationswiderstands ausgeglichen werden kann. Mit dieser Methode wird somit je Temperaturstützstelle der experimentellen Charakterisierung ein Korrekturfaktor berechnet. Die Realteildifferenz zwischen der Pouch- und Experimentalzelle für drei verschiedene Temperaturen ist in Abbildung A.6 im Anhang dargestellt. Wie zuvor beschrieben, wird der Korrekturfaktor anschließend als Mittelwert aller SoCs berechnet und zu einem Korrekturfaktor je Temperatur zusammengeführt.

Dieser Korrekturfaktor muss zur Simulation den beiden Halbzellen zugeordnet werden. In Abschnitt 3.3.4 wurde gezeigt, dass die Messdaten der Halbzellen unterschiedliche ohmsche Widerstände aufweisen und dass die Ursache hierfür die nicht exakt zentrierte Lage der Referenzelektrode im Experimentalzellaufbau ist. Für die Simulation werden die gemessenen ohmschen Widerstände sowie der Korrekturfaktor addiert und der Gesamtwert hälftig den beiden Halbzellen zugewiesen.

Mit diesem letzten Schritt kann schließlich mit dem Einheitszellmodell die Pouchzellspannung simuliert werden.

4.4.2 Ortsaufgelöstes Modell

Aufgrund von thermischen Randbedingungen sowie inhomogener Stromverteilung innerhalb von großformatigen Zellen kommt es in der Realität zu inhomogenen Temperatur- und Ladezustandsverteilungen in den Zellen. Da die Werte des elektrischen Modells von beiden Größen abhängig sind, können mit nur einer einzigen Einheitszelle, die auf der ganzen Betrachtungsebene die gleiche Temperatur und Ladezustand besitzt, diese Inhomogenitäten einer großformatigen Pouchzelle nicht abgebildet werden und somit zwangsläufig keine realitätsnahe simulative Untersuchung erfolgen.

Zur Berücksichtigung der Inhomogenitäten wird ein aufgelöstes Modell benötigt, welches sich aus lokal verteilten Einheitszellen zusammensetzt. Dazu werden an [18] angelehnt die folgenden Annahmen getroffen:

1. Aktivmasse, Separator und Ableiter sind in der gesamten Zelle homogen verteilt. Somit liegt eine ideale Benetzung des Aktivmaterials und des Separators mit Elektrolyt sowie eine ideale Adhäsion des Aktivmaterials auf den Ableitern vor. Dies sollte für alle nicht-gealterten Zellen Gültigkeit besitzen.
2. Negative und positive Ableiter stellen Äquipotentialflächen dar, d. h. alle Einheitszellen sind ideal parallel verschaltet.

3. Stromverteilungen innerhalb der Zelle werden während der Parametrierungsmessungen als homogen betrachtet.
4. Die Fläche einer Einheitszelle ergibt sich aus dem Quotient der Pouchzellfläche und der Anzahl Einheitszellen.

Für die Berechnung der R - und C -Werte ergibt sich aus den obigen Annahmen sowie der Experimentalzellfläche A_{Exp} , der Pouchzellfläche A_{Pouch} und der Anzahl der elektrischen Elementen n_{el} die folgenden Gleichungen:

$$R_i = \frac{A_{\text{Exp}} \cdot n_{\text{el}}}{A_{\text{Pouch}}} \cdot R_{\text{Exp}} \quad (4.8)$$

$$C_i = \frac{A_{\text{Pouch}}}{A_{\text{Exp}} \cdot n_{\text{el}}} \cdot C_{\text{Exp}} \quad (4.9)$$

Jede Einheitszelle im elektrischen Modell kann individuelle Werte für Temperatur und SoC besitzen, da die lokale Stromverteilung innerhalb der idealen Parallelschaltung aller Einheitszellen berechnet wird. Es ergeben sich die folgenden Beschreibungen zum Zeitschritt k für die Spannung der RC-Elemente (Gleichung 4.10), Gesamtspannung (Gleichung 4.11) sowie die lokalen Ströme (Gleichung 4.12) einer Einheitszelle an der Position zy :

$$U_{\text{RC}}^k = U_{\text{RC}}^{k-1} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_{\text{RC}} \cdot C_{\text{RC}}}\right) + R_{\text{RC}} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_{\text{RC}} \cdot C_{\text{RC}}}\right)\right) \cdot I_{zy}^{k-1} \quad (4.10)$$

$$U_{\text{ges}}^k = \left(I_{\text{ges}}^k + \sum \left(\frac{\sum U_{\text{RC},zy}^{k-1} + U_{\text{OCV},zy}^{k-1}}{R_{\text{ohm},zy}^{k-1}}\right)\right) \cdot \left(\sum \frac{1}{R_{\text{ohm},zy}^{k-1}}\right)^{-1} \quad (4.11)$$

$$I_{zy}^k = \left(U_{\text{ges}}^k - \left(\sum U_{\text{RC},zy}^{k-1} + U_{\text{OCV},zy}^{k-1}\right)\right) \cdot \left(R_{\text{ohm},zy}^{k-1}\right)^{-1} \quad (4.12)$$

Der Strom der Gesamtzelle ergibt sich aus der Summe der lokalen Ströme. Für den Ladezustand der Gesamtzelle zum Zeitschritt k sowie den der einzelnen

Einheitszellen zum Zeitschritt k und der Position zy ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$SoC^k = SoC^{k-1} + \frac{\Delta t}{C_{\text{Pouch}}} \cdot I^k \quad (4.13)$$

$$SoC_{zy}^k = SoC_{zy}^{k-1} + \frac{\Delta t}{C_{zy}} \cdot I_{zy}^k \quad (4.14)$$

Um das thermische Verhalten abbilden zu können, werden aus den lokal vorherrschenden Strömen die reversible und irreversible Wärmefreisetzung gemäß folgender Gleichungen berechnet:

$$\dot{Q}_{\text{rev},zy}^k = \frac{dU/dT \cdot I_{zy} \cdot T_{zy}}{\Delta t} \quad (4.15)$$

$$\dot{Q}_{\text{irrev},zy}^k = \frac{I_{zy}^2 \cdot R_{\text{ohm},zy} + \sum \left(\frac{U_{\text{RC},zy}^2}{R_{\text{RC},zy}} \right)}{\Delta t} \quad (4.16)$$

Das elektrische Modell besitzt im Vergleich zum thermischen Modell eine vergleichsweise geringe Rechenzeit. Dies bietet die Möglichkeit, bedingt durch die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Modelle, dass das elektrische Modell mehrere Zeitschritte durchlaufen kann, bevor eine Übergabe an das thermische Modell erfolgt. Die zu übergebenden Werte für die Wärmefreisetzung werden über die Rechenzyklen des elektrischen Modells aufsummiert und die resultierenden Werte anschließend dem thermischen Modell übergeben. Sofern ein unterschiedliches Rechengitter für das elektrische und thermische Modell vorliegt, werden die Wärmefreisetzungen durch eine Funktion auf das Gitter des thermischen Modells angepasst und anschließend an dieses übergeben.

4.5 Thermisches Modell

In den gemeinsamen Vorarbeiten [128–130] des TVT mit dem Projektpartner Schaeffler Technologies AG & Co. KG, vertreten durch das SHARE am KIT,

wurde die Grundlage des thermischen Modells entwickelt. Daniel Werner (SHA-RE am KIT) hat dieses weiterentwickelt und im Rahmen des gemeinsamen Projektes für die gekoppelte elektrisch-thermische Gesamtzellmodellierung dieser Dissertation zur Verfügung gestellt.

Das thermische Modell verwendet zur Lösung die Finite-Differenzen Methode, wird explizit gelöst und besitzt eine fest definierte Zeitschrittweite. Es basiert auf in zy-Richtung orts aufgelösten Fourierzahlen. Die zugrundeliegenden Materialparameter wurden wie in Unterabschnitt 3.2.2 beschrieben am TVT bestimmt. Hierbei wurde die Wärmekapazität sowie Temperaturleitfähigkeit der Materialien temperaturabhängig im Bereich zwischen -20 und 60 °C bestimmt, wohingegen die Dichte und Porosität als temperaturunabhängig angenommen werden.

Die Fourierzahl beschreibt eine dimensionslose Zeit und gibt das zeitliche Verhältnis des Wärmestroms zur zeitlichen Änderung des Wärmeinhalts eines Körpers an. Die Fourierzahl berechnet sich mittels der folgenden Gleichung [133, 134]:

$$Fo = a \cdot \frac{t}{s^2} \quad (4.17)$$

$$a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (4.18)$$

a beschreibt die Temperaturleitfähigkeit, welche sich aus der Wärmeleitfähigkeit λ , der Wärmekapazität c_p und der Dichte ρ zusammensetzt. t steht für die Zeit und s für die charakteristische Länge des Problems der betrachteten Wärmeleitung.

Die einzelnen Elemente des thermischen Modells stehen miteinander im thermischen Kontakt. Zusätzlich haben die Elemente, die sich am Zellgehäuse befinden, mit der Umgebung Kontakt. Über die Vorgabe von Wärmeübergangskoeffizienten können auf diesem Weg verschiedene thermische Randbedingungen abgebildet werden. In Abbildung 4.4 ist eine schematische Übersicht der thermischen Elemente sowie der im Modell definierbaren Wärmeübergangskoeffizienten dargestellt.

Durch Wahl der entsprechenden Wärmeübergangskoeffizienten α können unterschiedliche Kühlungsszenarien wie beispielsweise eine Falzkühlung (über α_{Oben}

und α_{Unten}) oder Seitenkühlung (über α_{Links} und α_{Rechts}) simuliert werden. Je höher der Wert für α , desto besser ist der Wärmeübergang. Der Wärmeübergangskoeffizient beschreibt, welcher Wärmestrom pro Flächeneinheit und Temperaturdifferenz übertragen wird und kann über die folgende Gleichung berechnet werden [133, 134]:

$$\alpha = \frac{\dot{Q}}{A \cdot (T_1 - T_2)} \quad (4.19)$$

In jedem Element wird die lokale Wärmekapazität $c_{p,zy}$ sowie Wärmeleitfähigkeit λ_{zy} temperaturabhängig berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit wird dabei wie in Tabelle 3.4 gezeigt unterschiedlich in paralleler und senkrechter Richtung durch den Schichtstapel der Einheitszelle berechnet, wobei die Wärmeleitfähigkeit entlang der Schichten deutlich größer ist als die durch die Schichten.

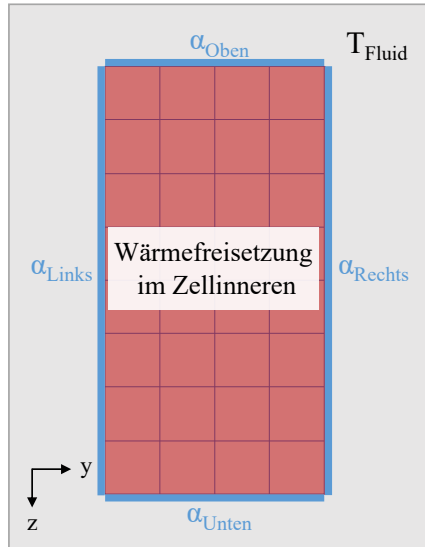


Abbildung 4.4: Übersicht über die möglichen Temperierungsrandbedingungen des thermischen Modells.

In jedem Teilelement der Betrachtungsebene wird eine in Ort und Zeit diskretisierte Form der instationären Wärmeleitungsgleichung (siehe Unterabschnitt 2.3.3) unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Wärmeleitung und -kapazität, aus denen sich temperaturabhängige Fourier-Zahlen ergeben, und nichtlinearer Quelle für jeden Zeitschritt m gelöst:

$$T_{zy}^{m+1} = Fo_{zy,el,a1} \cdot (T_{zy}^m)^2 + Fo_{zy,el,a0} \cdot T_{zy}^m + \Delta T \quad (4.20)$$

Die Fourier-Zahl ist für diesen Fall linearisiert worden und setzt sich gemäß der folgenden Gleichung zusammen:

$$Fo(T) = Fo_{a1} \cdot T + Fo_{a0} \quad (4.21)$$

Die Temperaturänderung ΔT eines Elements (Gleichung 4.22) ergibt sich aus der Wärmefreisetzung, welche vom elektrischen Modell übergeben wird (Gleichung 4.23), sowie in den Randbereichen zusätzlich aus dem konvektiven Wärmestrom zwischen der Zelle und der jeweiligen Randbedingung (RB) z.B. der Kühlplatten mit T_{Fluid} (Gleichung 4.24):

$$\Delta T = \Delta T_q + \Delta T_{\text{RB}} \quad (4.22)$$

$$\Delta T_q = \frac{\Delta t \cdot \dot{Q}}{\rho \cdot c_{p,zy} \cdot V} \quad (4.23)$$

$$\Delta T_{\text{RB}} = \frac{\Delta t \cdot \alpha_{zy} \cdot (T_{\text{Fluid}} - T_{zy})}{\rho \cdot c_{p,zy} \cdot s} \quad (4.24)$$

Die durch Wärmefreisetzung bedingte Temperaturänderung ΔT_q ergibt sich aus dem Zeitschritt Δt , der vom elektrischen Modell übergebenen Wärmefreisetzung \dot{Q} , sowie der Masse des Elements, berechnet als Produkt aus Dichte ρ und Volumen V , und der spezifischen Wärmekapazität des Elements $c_{p,zy}$. Die Temperaturänderung infolge konvektiven Wärmetransports ΔT_{RB} errechnet sich aus dem Zeitschritt Δt , dem Wärmeübergangskoeffizienten α_{zy} des jeweiligen Elements, der Temperaturdifferenz ($T_{\text{Fluid}} - T_{zy}$) sowie dem Produkt aus Dichte ρ , der Wärmekapazität $c_{p,zy}$ und der charakteristischen Länge s .

4.6 Das gekoppelte elektrisch-thermische Gesamtmodell

Das Gesamtmodell der Pouchzelle ergibt sich durch die Kopplung der beiden orts aufgelösten elektrischen und thermischen Teilmodelle. Für jede simulierte Sekunde wird im orts aufgelösten elektrischen Modell die lokale Wärmefreisetzung bestimmt und an das orts aufgelöste thermische Modell übergeben. In diesem wird wiederum die lokale Temperaturverteilung berechnet und an das elektrische Modell übergeben.

Für das thermische Modell wurden auf Basis der Vorarbeiten zwei verschiedene Gitterauflösungen in dieser Arbeit untersucht. Die hoch aufgelöste Variante besitzt 13 Elemente in y-Richtung und 91 Elemente in z-Richtung der Betrachtungsebene. Die gröber aufgelöste Variante besitzt 4 Elemente in y-Richtung und 27 Elemente in z-Richtung der Betrachtungsebene und stellt für die nachfolgenden Kapitel die Grundlage der Ergebnisse dar. Das elektrische Modell kann entweder eine abweichende oder die gleiche Anzahl an Gitterpunkten haben. Um die Anforderung an die Echtzeitfähigkeit zu erfüllen, wurde ein elektrisches Gitter von 2 Elementen in y-Richtung und 9 Elementen in z-Richtung als ausreichend genau ermittelt.

Das thermische Modell rechnet mit einer fixen Zeitschrittweite von 0,0625 s, die sich aus Stabilitätsgründen (siehe Unterabschnitt 2.3.3) aus der Gitterweite und den Materialparametern ergibt. Das elektrische Modell rechnet mit einer Zeitschrittweite von 0,01 s. Für jede simulierte Sekunde werden damit 100 Zeitschritte im elektrischen Modell und 16 Zeitschritte im thermischen Modell berechnet. Der Austausch zwischen den Modellen erfolgt für jede simulierte Sekunde.

Durch die Kopplung der Modelle können inhomogene Temperaturen innerhalb der Zelle sowie thermische Randbedingungen berücksichtigt werden. Diese führen infolge der Temperaturabhängigkeit des Innenwiderstandes zu einer inhomogenen Stromverteilung in der Zelle und damit zu einer inhomogenen Ladezustandsverteilung. Um das Zusammenspiel aus Temperatur- und Ladezustandsverteilung zu verdeutlichen, werden im Folgenden zwei Beispiele für unterschiedliche Kühlungsszenarien (bodenseitige Falzkühlung und linksseitige Seitenkühlung) einer

2C-Ladung ab einem Start-SoC von 30 % bei einer Fluidtemperatur von 25 °C und einer Starttemperatur von 10 °C vorgestellt. In Abbildung 4.5 sind die jeweilige Temperatur- und Ladezustandsverteilung zu einem Zeitpunkt von 850 s (entspricht in etwa dem Ende der CC-Phase) dargestellt.

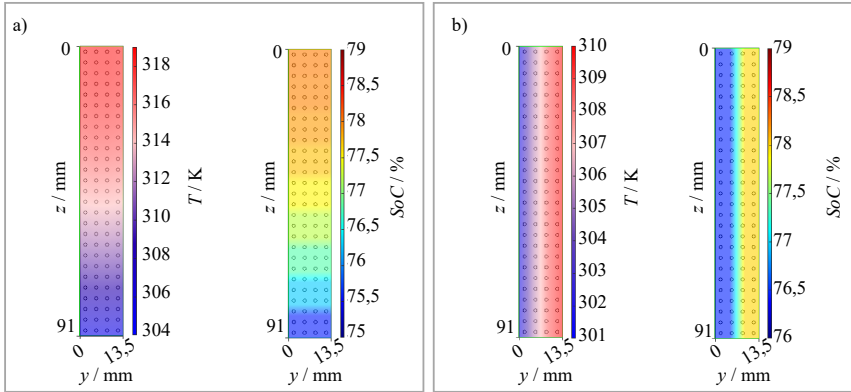


Abbildung 4.5: Exemplarische Darstellung der Temperatur- und Ladezustandsverteilung für den Zeitpunkt 850 s einer 2C-Ladung mit einem Start-SoC von 30 % und einer Starttemperatur von 10 °C und 25 °C Fluidtemperatur für a) eine bodenseitige Falzkühlung und b) eine linksseitige Seitenkühlung.

Für den in Abbildung 4.5 a) dargestellten Fall der bodenseitigen Falzkühlung wurden in der Simulation die folgenden Wärmeübergangskoeffizienten vorgegeben: $\alpha_{\text{Oben}} = \alpha_{\text{Links}} = \alpha_{\text{Rechts}} = 5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ und $\alpha_{\text{Unten}} = 1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Der Wert $5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ entspricht hierbei einem vergleichsweise schlechtem Wärmeübergang (beispielsweise stehende Luft) und der Wert $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ entspricht einem sehr guten Wärmeübergang (wie beispielsweise eine ideale Anbindung an eine Kühlplatte bzw. ein Kühlmedium). Gegen Ende der CC-Phase erreicht die Zelle ihren maximalen Temperaturunterschied von ca. 318 K (44,85 °C) an der oberen Seite und ca. 305 K (31,85 °C) an der unteren Seite. Im Ladezustand spiegelt sich dies in den SoC-Werten von ca. 78 % an der oberen und ca. 75,5 % an der unteren Seite wider.

Für den zweiten Fall der exemplarischen linksseitigen Seitenkühlung in Abbildung 4.5 b) wurden die folgenden Wärmeübergangskoeffizienten für die Simulation vorgegeben: $\alpha_{\text{Oben}} = \alpha_{\text{Unten}} = 5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, $\alpha_{\text{Rechts}} = 0 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ und $\alpha_{\text{Links}} = 1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Der Wert $0 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ entspricht hierbei einer adiabaten Randbedingung, d. h. das zu dieser Seite kein Wärmeübergang stattfindet. Der Gradient in Temperatur und Ladezustand entsteht bei dieser Kühlungsvariante erwartungsgemäß zwischen der linken und rechten Seite. Die Temperatur weist im Vergleich zur Falzkühlung insgesamt ein geringeres Niveau auf. Die Temperaturwerte zum Zeitpunkt 850 s betragen ca. 301,8 K (28,65 °C) an der linken und ca. 309,6 K (36,45 °C) an der rechten Seite. Dieser geringere Temperaturunterschied zeigt sich auch in einem etwas geringeren Ladezustandsunterschied von ca. 76,5 % links und ca. 78 % rechts in der Zelle.

Die inhomogene Ladezustandsverteilung infolge der Temperaturverteilung für beide Fälle zeigt deutlich das Wechselspiel der elektrischen und thermischen Modelle auf. Durch die Berücksichtigung der thermischen Randbedingungen kann das Zellverhalten auch für unterschiedliche Temperierungsszenarien untersucht und interpretiert werden. Gleichzeitig zeigt dies das Potential des Modells auf, das Zellverhalten auch bei stark inhomogenen Temperaturverteilungen und instationären Temperaturwechseln zu simulieren. In nachfolgenden Arbeiten könnten damit verbundene inhomogene Alterungseffekte untersucht werden. Die Validierung des Gesamtmodells folgt in Abschnitt 5.1.

5 Simulationsstudien

In diesem Kapitel wird zunächst die Validierung der Simulationsergebnisse mit experimentellen Messdaten für verschiedene Belastungsfälle mit konstanten und dynamischen Stromprofilen vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der zentralen Einflussgrößen der Messdaten sowie deren Impedanz-Fits auf die Simulation bezüglich Genauigkeit und Sensitivität. Abschließend werden die Studien zur Identifikation von Betriebsfenstern der untersuchten Pouchzelle sowie die simulationsgestützte Entwicklung eines Schnellladeprotokolls vorgestellt.

5.1 Modellvalidierung

Zur Validierung des Simulationsmodells wurden verschiedene Belastungsfälle der Pouchzelle untersucht. Für die dynamischen Strombelastungen wird der experimentelle Strom als zeitlich veränderlicher Eingangswert für die Simulation vorgegeben und die resultierende simulierte mit der gemessenen Spannung verglichen. Für die Konstantstrombelastungen wurde in der Simulation ein fester Wert für den Strom vorgegeben.

Die in der Literatur angegebenen Fehlermaße für Simulationen variieren erheblich und sind stark vom jeweiligen Betriebsfall der Simulation abhängig (beispielsweise Pulsprofil oder Konstantstrombelastung). Aus diesem Grund wird in dieser Dissertation kein festgelegter Grenzwert für den Fehler angegeben, unterhalb dessen eine Simulation als ausreichend genau betrachtet werden kann. Stattdessen werden lediglich die Fehlermaße für die jeweiligen Simulationsfälle

dargestellt und miteinander verglichen, ohne eine direkte Bewertung vorzunehmen. Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment werden durch den durchschnittlichen Fehler über alle Abweichungen hinweg sowie den maximalen absoluten und relativen Fehler quantifiziert.

5.1.1 Pulsprofile

Pulse können unter anderem dazu verwendet werden, das Zellverhalten unter variierenden Strombelastungen zu untersuchen. Zur Validierung des Modells wurden zwei unterschiedliche Pulsprofile definiert, die sich insbesondere in ihrer Pulsdauer und Stromstärke unterscheiden. Dadurch lässt sich das resultierende Spannungsverhalten sowohl bei kurzen Pulsen (Pulsprofil 1), die vor allem schnelle Polarisationsprozesse abbilden, als auch bei längeren Pulsen (Pulsprofil 2), welche zusätzlich auch langsamere Prozesse induzieren, analysieren. Pulsprofil 1 wurde jeweils bei den SoCs 40 %, 50 %, 60 % sowie 70 % und den Temperaturen 10 °C sowie 25 °C untersucht. Pulsprofil 2 wurde jeweils bei den Start-SoCs 60 %, 80 % sowie 100 % und den Temperaturen 10 °C sowie 25 °C betrachtet. In Abbildung 5.1 sind beispielhaft für die durchgeführten Studien jeweils zwei Betriebszustände (Temperaturen und Ladezustand) für beide Pulsprofile dargestellt.

Zunächst wird Pulsprofil 1 betrachtet, bei dem jeweils für 18 s abwechselnd ein Lade- und Entladepuls mit gleicher Stromstärke und nachfolgender 30 s Relaxation untersucht wird. Die Stromstärke der Pulse beträgt hierbei $C/4$, $C/2$, $1C$, $1,5C$ und $2C$. In Abbildung 5.1 a) ist das Spannungsverhalten des Pulsprofils 1 für einen SoC von 70 % und 25 °C sowohl der Messdaten als auch der Simulation zu sehen. Für die Simulation sind die Ergebnisse mit und ohne den in Abschnitt 4.4 eingeführten Korrekturfaktor dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Simulationen erkennbar, da die Simulation ohne den Korrekturfaktor, bedingt durch die höheren ohmschen Widerstände der zugrundeliegenden Experimentalzell-Parametrierungsdaten, höhere Überspannungen aufweist. Die Simulation mit dem entwickelten Korrekturfaktor stimmt sehr gut mit den Messdaten überein, es sind leichte Unterschiede insbesondere in der Relaxation zu

erkennen, welche jedoch gering ausfallen. Der mittlere Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor gegenüber der experimentellen Messung beträgt 0,68 mV und der maximale Fehler 13 mV. In Tabelle 5.1 sind für alle vorgestellten Simulationsfälle mit Korrekturfaktor die durchschnittlichen sowie maximalen absoluten und relativen Fehler zusammengefasst. Der maximale Fehler der Simulation ohne Korrekturfaktor gegenüber der experimentellen Messung beträgt 44,6 mV und weist damit einen deutlich höheren Wert auf als die Simulation mit Korrekturfaktor. Dies zeigt, dass der eingeführte Korrekturfaktor zu einer deutlichen Verbesserung der Simulation führt. Die Simulationsfälle ohne Korrekturfaktor sind für alle Simulationsfälle mit eingezeichnet, es werden im Folgenden jedoch ausschließlich die Ergebnisse der Simulationen mit Korrekturfaktor diskutiert.

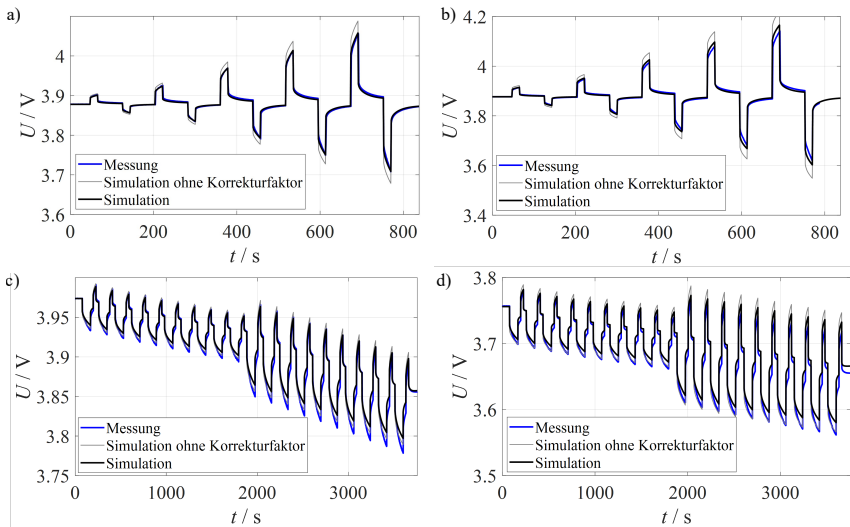


Abbildung 5.1: Vergleich von Simulation und Pouchzell-Messungen für vier beispielhafte Pulsbelastungen. Pulsprofil 1: Abwechselnde Lade- und Entladepulse mit C/4, C/2, 1C, 1,5C und 2C für jeweils 18 s Strombelastung mit 30 s Relaxation bei a) SoC 70 % und 25 °C und b) SoC 70 % und 10 °C. Pulsprofil 2: Zehn Zyklen mit 90 s Entladepulsen und 30 s Ladepulsen mit C/4 und jeweils 30 s Relaxation gefolgt von dem gleichen Pulsschema mit C/2 bei c) SoC 80 % und 25 °C und d) SoC 60 % und 10 °C.

Der zweite Betriebsfall für einen SoC von 70 % und 10 °C ist in Abbildung 5.1 b) dargestellt. Insbesondere bei den höheren Stromraten ist eine größere Abweichung der Simulation erkennbar. Dies spiegelt die in Unterabschnitt 3.4.1 vorgestellten Ergebnisse des Impedanzvergleichs zwischen den Experimental- und Pouchzellen wider, bei der eine zunehmende Abweichung der beiden Zelltypen mit abnehmender Temperatur festgestellt wurde. Der grundlegende Spannungsverlauf wird von der Simulation dennoch gut getroffen. Der mittlere Fehler liegt nur leicht über dem der Simulation bei 25 °C, der maximale Fehler ist jedoch mit 38 mV mehr als doppelt so groß.

Auch für Pulsprofil 2, bestehend aus je zehn Zyklen mit 90 s Entlade- und 30 s Ladepulsen mit jeweils 30 s Relaxation bei einer Stromrate von $C/4$ und nachfolgenden zehn Zyklen mit einer Stromrate von $C/2$, ist für zwei Temperaturen jeweils ein Beispiel gegeben. In Abbildung 5.1 c) ist das Profil bei SoC 80 % und 25 °C dargestellt. Im Vergleich zu den vorherigen 18 s Pulsen ist bei diesem Pulsprofil insbesondere bei den längeren Entladepulsen eine Abweichung zwischen der Simulation und den Messdaten erkennbar. Der initiale Spannungsanstieg bei Beginn der Pulse wird von der Simulation mit Korrekturfaktor sehr gut getroffen. Bei der Simulation werden die Überspannungen im Vergleich zum Experiment unterschätzt. Auch dies kann mit den in Unterabschnitt 3.4.1 vorgestellten Unterschieden im diffusiven Verhalten erklärt werden. Zusätzlich lag die minimale Frequenz bei den Impedanzmessungen bei 5 mHz, jedoch weisen die Diffusionsprozesse langsamere Zeitkonstanten und damit verbunden geringere charakteristische Frequenzen auf [14], sodass mit den durchgeführten Messungen das Diffusionsverhalten nicht abgedeckt ist und infolgedessen auch die zugrundeliegenden Impedanz-Fits der Modell-Parametrierung bei diesen langsamen Prozessen eine geringere Genauigkeit bei Nachbildung des tatsächlichen Diffusionsverhaltens aufweisen können. Diese Differenz in den Entladepulsen ist für die Stromrate von $C/2$ nochmals deutlicher zu sehen. Der mittlere Fehler beträgt 4,8 mV mit einem maximalen Fehler von 18 mV beim letzten Entladepuls. Der Unterschied gegen Ende der Entladepulse führt zu einem Versatz der Spannungen in der Relaxationsphase. Bei den Ladepulsen ist das unterschiedliche Aufklingen

der Pulse ebenso erkennbar, jedoch bedingt durch die kürzere Pulsdauer in einem geringeren Ausmaß.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor im Vergleich zum Experiment für die Pulsprofil-Simulationsfälle.

Simulationsfall		Gemittelter Fehler	Maximaler absoluter Fehler	Maximaler relativer Fehler	Gewählte Beispiele	
Profil 1 mit C/4, C/2, 1C, 1,5C und 2C	25 °C	SoC 70 %	0,68 mV	13 mV	0,4 %	(a)
		SoC 60 %	1,75 mV	24,4 mV	0,66 %	
		SoC 50 %	0,74 mV	16,4 mV	0,46 %	
		SoC 40 %	1,29 mV	10,5 mV	0,3 %	
	10 °C	SoC 70 %	0,71 mV	38 mV	1 %	(b)
		SoC 60 %	1,08 mV	31,7 mV	0,89 %	
		SoC 50 %	0,13 mV	34,68 mV	1 %	
		SoC 40 %	0,58 mV	45,71 mV	1,33 %	
Profil 2 mit C/4 und C/2	25 °C	SoC 100 %	3,52 mV	9,22 mV	0,23 %	
		SoC 80 %	4,80 mV	18 mV	0,5 %	(c)
		SoC 60 %	7,88 mV	11,3 mV	0,31 %	
	10 °C	SoC 100 %	8,29 mV	18,3 mV	0,46 %	
		SoC 80 %	7,65 mV	21,7 mV	0,58 %	
		SoC 60 %	8,75 mV	24 mV	0,7 %	(d)

Ein weiteres Beispiel für einen Betriebsfall bei einem SoC von 60 % und 10 °C ist in Abbildung 5.1 d) dargestellt. Äquivalent zum Pulsprofil 1 bei 10 °C ist auch bei diesem ersichtlich, dass die Differenz zwischen der Simulation und den

Messdaten größer ist als bei 25 °C. Der mittlere Fehler beträgt 8,75 mV und der maximale Fehler 24 mV. Gleichzeitig ist der maximale Fehler bei diesem Pulsprofil und 10 °C trotz der längeren Pulsdauer geringer als bei dem ersten vorgestellten Pulsprofil (siehe Abbildung 5.1 b)). Dies ist mit den höheren C-Raten des ersten Profils zu erklären, da die Spannungsabweichung, dem ohmschen Gesetz folgend, mit der Stromstärke skaliert.

Zusammengefasst kann mit diesem Modell das Spannungsverhalten der Pouchzelle bei Pulsprofilen sehr präzise simuliert werden. Allerdings nimmt die Ungenauigkeit der Simulationsergebnisse mit zunehmender Pulsdauer und Stromstärke zu. Dies ist vermutlich einerseits auf das unterschiedliche Diffusionsverhalten zwischen den Experimental- und Pouchzellen zurückzuführen und andererseits auf die limitierte Erfassung des Diffusionsbereichs durch die vergleichsweise hohe niedrigste Frequenz der zugrundeliegenden Impedanzwerte.

5.1.2 Fahrprofil

Ein WLTP-Zyklus spiegelt die Belastung der Batterie in einem Fahrzeug wider und ist geprägt von vielen schnellen Stromwechseln und wenigen längeren Konstantstromphasen. Damit stellt der WLTP insbesondere ein Mittel dar, um die Genauigkeit der Simulationsergebnisse hinsichtlich schnell wechselnder Strombelastungen zu untersuchen. In Abbildung A.7 im Anhang ist der Verlauf des Stroms über der Zeit während eines WLTP-Zyklus dargestellt. Das Spannungsverhalten der Zelle während eines WLTP-Zyklus wurde für die Start-SoCs 30 %, 50 %, 70 % sowie 90 % bei den Temperaturen 0 °C, 10 °C sowie 25 °C untersucht. In Abbildung 5.2 sind vier Simulationsfälle von WLTP-Zyklen für verschiedene Ladezustände und Temperaturen dargestellt. Auch bei diesen Beispielen ist zur Verdeutlichung des Einflusses des Korrekturfaktors zusätzlich die Simulation ohne Korrekturfaktor mit dargestellt.

In Abbildung 5.2 a) ist ein WLTP-Zyklus für einen Start-SoC von 90 % und 25 °C dargestellt. Insbesondere bis etwa 1200 s stimmen die simulativen und experimentellen Daten sehr gut überein. Erst bei den höheren Stromstärken von ca. 100 A

(entspricht ca. 1,66C) nimmt der Fehler des Simulationsmodells etwas zu, beträgt jedoch maximal 15,6 mV und liegt über den gesamten WLTP-Zyklus gemittelt bei sehr geringen 1,85 mV. Bei der Simulation ohne Korrekturfaktor ist insbesondere beim direkten Stromwechsel eine erhöhte Überspannung, äquivalent zu der Beobachtung bei den Pulsprofilen, zu erkennen. Die Fehler aller Simulationsfälle mit Korrekturfaktor der WLTP-Zyklen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

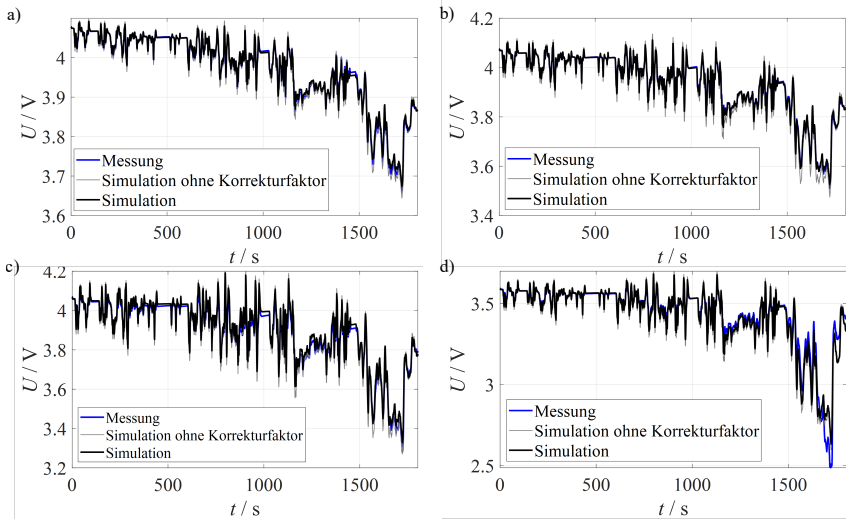


Abbildung 5.2: Vergleich von Simulation und Pouchzell-Messungen für vier beispielhafte WLTP-Zyklen bei a) SoC 90 % und 25 °C, b) SoC 90 % und 10 °C, c) SoC 90 % und 0 °C und d) SoC 30 % und 10 °C

In Abbildung 5.2 b) ist der WLTP-Zyklus für einen Start-SoC von 90 % und 10 °C dargestellt. Die Simulation stimmt in diesem Fall mit einem mittleren Fehler von 0,87 mV noch etwas besser mit dem Experiment überein, nur der maximale Fehler liegt mit 21 mV etwas höher. Für noch tiefere Temperaturen wie in Abbildung 5.2 c) mit 0 °C bei einem Start-SoC von 90 % nimmt schließlich der mittlere Fehler mit 13,75 mV deutlich zu und auch der maximale Fehler liegt mit 69 mV deutlich höher. Die Unterschiede von Experimental- und Pouchzelle

nehmen mit abnehmender Temperatur zu. Dies spiegelt sich insbesondere in Form der Zunahme des maximalen Fehlers deutlich wider.

Beim letzten gezeigten Beispiel bei einem Start-SoC von 30 % und 10 °C in Abbildung 5.2 d) liegt der mittlere Fehler bei 9,8 mV und der maximale Fehler bei 251 mV. Bedingt durch den niedrigen Start-SoC des Fahrzyklus liegt der Ladezustand der Zelle gegen Ende der Simulation bei knapp unter 10 %. Insbesondere bei diesen niedrigen Ladezuständen ist, wie in Unterabschnitt 3.4.1 vorgestellt, eine größere Abweichung des Impedanzverhaltens der beiden Zelltypen vorhanden. Dies resultiert in der sehr großen Abweichung der Simulation bei diesen niedrigen Ladezuständen und ist zusätzlich verstärkt durch die Kombination mit der tieferen Temperatur.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Modell sehr gut geeignet ist, das Spannungsverhalten bei dynamischen Stromprofilen, wie etwa dem WLTP-Zyklus, zu simulieren. Insbesondere bei Temperaturen von 10 °C bis 25 °C und Ladezuständen über 30 % liegt der mittlere Fehler im Bereich nur weniger mV, wobei der maximale Fehler bei 10 °C größer ausfällt als bei 25 °C. Je niedriger der Start-SoC sowie der in der Simulation erreichte SoC ist, desto größer wird die Abweichung zwischen Simulation und Experiment. Diese Temperatur- und Ladezustandsabhängigkeit resultiert aus den zunehmenden Abweichungen im Impedanzverhalten der beiden Zelltypen (vgl. Unterabschnitt 3.4.1) bei niedrigen Temperaturen und Ladezuständen. Gleichzeitig bedeutet dies, dass das Modell bei Betriebsbedingungen, bei denen die Zelltypen eine hohe Übereinstimmung aufweisen, auch das Spannungsverhalten bei schnellen Stromwechseln mit hoher Genauigkeit simulieren kann.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor im Vergleich zum Experiment für die WLTP-Zyklen.

WLTP-Zyklus		Gemittelter Fehler	Maximaler absoluter Fehler	Maximaler relativer Fehler	Gewählte Beispiele
25 °C	SoC 90 %	1,85 mV	15,6 mV	0,42 %	(a)
	SoC 70 %	8,67 mV	15,6 mV	0,42 %	
	SoC 50 %	5,16 mV	40,3 mV	1,20 %	
	SoC 30 %	1,82 mV	32,3 mV	0,96 %	
10 °C	SoC 90 %	0,87 mV	21,0 mV	0,6 %	(b)
	SoC 70 %	8,70 mV	27,9 mV	0,84 %	
	SoC 50 %	13,39 mV	112,5 mV	3,61 %	
	SoC 30 %	9,80 mV	251,0 mV	10,01 %	(d)
0 °C	SoC 90 %	13,75 mV	69,0 mV	1,68 %	(c)
	SoC 70 %	15,59 mV	121,0 mV	3,91 %	
	SoC 50 %	18,32 mV	584,1 mV	23,23 %	
	SoC 30 %	17,37 mV	321,9 mV	12,65 %	

5.1.3 Konstantstrombelastungen

Als letzter Validierungsfall werden Konstantstrombelastungen für Ladung und Entladung betrachtet. Bei Konstantstrombelastungen wirken sich im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Puls- und Fahrprofilen insbesondere die langsameren Diffusionsprozesse auf das Spannungsverhalten der Zelle aus. In Abbildung 5.3 ist

der Vergleich von Simulation und Experiment für je zwei Ladungen und Entladungen dargestellt. Eine Zusammenfassung der gemittelten Fehler der durchgeführten Simulationen ist im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt.

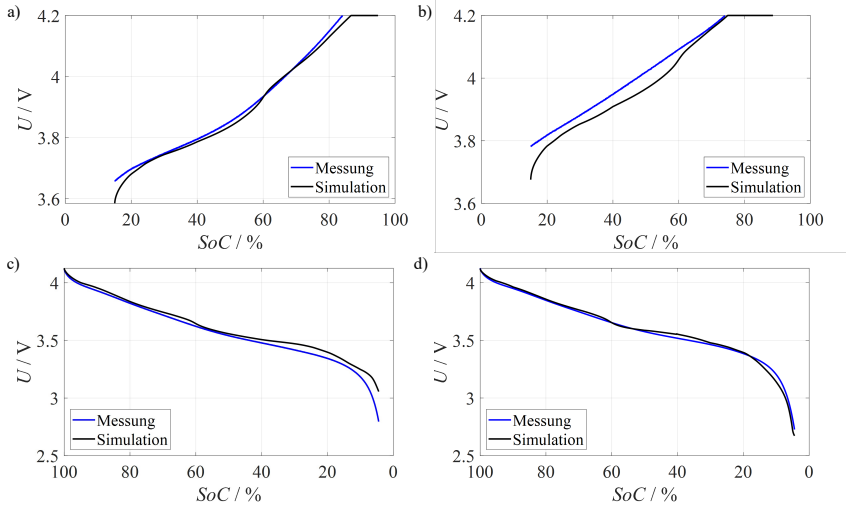


Abbildung 5.3: Vergleich von Simulation und Pouchzell-Messungen für vier beispielhafte Konstantstrombelastungen. Ladekurven bei 25 °C ab einem Start-SoC von 15 % mit a) 1C und b) 2C. Entladekurven ab SoC 100 % für a) 25 °C und 1C und b) 10 °C und C/2.

Die Abbildung 5.3 a) zeigt eine simulierte Ladung bei 25 °C ab einem Start-SoC von 15 % mit einer C-Rate von 1C sowie die experimentell ermittelte Messkurve. Da die Abweichungen des Impedanzverhaltens zwischen Experimental- und Pouchzelle und damit auch die des Simulationsmodells insbesondere bei einem SoC unterhalb von 10 % stark ausgeprägt sind, wurde für die Simulation der Start-SoC von 15 % gewählt. Die Messkurve wurde jedoch ab einem SoC von 0 % gemessen und wird zur besseren Vergleichbarkeit mit der Simulation erst ab einem SoC von 15 % dargestellt. Durch den abweichenden Start-SoC der Messung ist bis etwa SoC 24 % eine größere Abweichung zwischen den beiden Kurven erkennbar. Im Anschluss verlaufen die Kurven nahezu identisch und weisen insgesamt einen mittleren Fehler von 11,68 mV auf. Dennoch unterschätzt die

Simulation die Überspannungen und erreicht erst bei einem um 2,5 % höheren SoC die Maximalspannung von 4,2 V. Insbesondere im Bereich von ca. SoC 60 % ist das simulierte Spannungsverhalten optisch stark vom Verlauf der zugrundeliegenden OCV geprägt. Dies ist in der experimentellen Kurve nicht erkennbar. Bei der Ortsauflösung des Modells, bei dem eine ideale Parallelverschaltung der elektrischen Einheitszellen vorliegt (vgl. Unterabschnitt 4.4.2), handelt es sich um eine idealisierte Darstellung der Zelle. In der realen Pouchzelle führt die Vielzahl an Elektroden-Sheets zu einer unterschiedlichen Verteilung der Ladezustände. Diese Inhomogenitäten bewirken, dass das reale Gesamtzellverhalten aus einer Mittelung vieler einzelner lokaler Spannungen resultiert. Insbesondere bei hohen Stromstärken ist daher die charakteristische Form der zugrundeliegenden OCV-Werte experimentell nicht mehr eindeutig erkennbar und die Kurve erscheint im Vergleich zur Simulation deutlich geglättet.

In Abbildung 5.3 b) ist die Ladung bei einer C-Rate von 2C und einer Temperatur von 25 °C dargestellt. Auch in diesem Simulationsfall ist die stark von der OCV beeinflusste Form der Spannungskurve deutlich erkennbar. Insgesamt ist mit einem mittleren Fehler von 34,75 mV eine größere Abweichung zwischen Simulation und Experiment erkennbar, wobei die Überspannungen in der Simulation tendenziell unterschätzt werden. Dennoch erreichen beide Kurven bei nahezu identischem SoC (mit einer Abweichung von nur 0,8 %) die Maximalspannung von 4,2 V. Dies deutet darauf hin, dass insbesondere die starke Abhängigkeit der Kurvenform von der OCV als idealisiertes Ergebnis des Simulationsmodells zu der größeren Abweichung beiträgt.

Dieser Simulationsfall ist insbesondere im Kontext der Schnellladung von Interesse, da hierbei das Anodenpotential eine entscheidende Rolle spielt, um Lithium-Plating bei hohen Ladezuständen und Stromraten zu vermeiden [11, 112, 135]. Allerdings kann, wie in Unterabschnitt 3.4.2 vorgestellt, für C-Raten größer C/4 kein direkter Rückschluss von der Experimental- auf die Pouchzelle gezogen werden, sodass es nicht möglich ist, das simulierte Anodenpotential für die relevanten Fälle der Schnellladung experimentell zu validieren. Hinzu kommt, dass der angewandte Korrekturfaktor zusätzlich dazu führt, dass die simulierten Daten nicht mit den in der Experimentalzelle gemessenen Halbzellspannungen direkt verglichen

werden können. Im Rahmen einer studentischen Abschlussarbeit [136] wurde als Vorarbeit ein Halbzellmodell zur Experimentalzell-Simulation mit identischem Ansatz aufgebaut, bei dem die simulierten Halbzellspannungen erfolgreich validiert werden konnten. Auf Basis der Erkenntnisse dieser Vorarbeiten wird somit in dieser Arbeit angenommen, dass die simulierten Halbzellspannungen den realen Spannungsverläufen entsprechen, solange die simulierte Gesamtzellspannung mit den experimentellen Messdaten übereinstimmt.

In Abbildung 5.3 c) ist eine Entladung ab dem Start-SoC von 100 % bei einer C-Rate von 1C und einer Temperatur von 25 °C dargestellt. Der mittlere Fehler beträgt 36,71 mV, wobei die größte Abweichung unterhalb eines SoCs von 40 % zu erkennen ist. Auch in diesem Fall ist die von der OCV geprägte Form der Spannungskurve zu erkennen. Insbesondere für die Ladezustände unterhalb von ca. 13 % ist eine unterschätzte Überspannung der Simulation zu erkennen. Die dargestellte Simulation lief über 3400 s und endet daher nicht an der unteren Spannungsgrenze. Die experimentellen Daten wurden entsprechend abgeschnitten und sind auch nur bis zu diesem Zeitpunkt dargestellt.

Die Entladung mit C/2 ab einem Start-SoC von 100 % und bei einer Temperatur von 10 °C in Abbildung 5.3 d) weist einen mittleren Fehler von 20,12 mV auf. Die Kurven stimmen sehr gut überein und weichen lediglich um einen SoC von 40 % und 7 - 16 % etwas verstärkt voneinander ab. Mögliche Ursachen hierfür sind sehr wahrscheinlich wie auch zuvor die von der OCV beeinflusste Form der simulierten Kurve sowie die grundlegend geringere Übereinstimmung der Impedanzdaten der Experimental- und Pouchzelle für die niedrigen Ladezustände.

Zusammenfassend zeigen die Simulationen bei Konstantstrombelastungen höhere mittlere Fehler als bei dynamischen Stromprofilen. Dieses Ergebnis ist erwartbar und lässt sich auf das unterschiedliche Diffusionsverhalten der beiden Zelltypen sowie auf die nur begrenzt erfasste Diffusion in den zugrundeliegenden Impedanzdaten zurückführen. Besonders die stark von der OCV geprägte Form der simulierten Spannungskurven trägt zur Abweichung bei. Dennoch bildet das Modell das reale Spannungsverhalten insgesamt zuverlässig ab.

5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Modellvalidierung

Die Ergebnisse der Modellvalidierung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Dynamische Strombelastungen, wie beispielsweise Puls- oder Fahrprofile, können mit dem entwickelten Modell sehr gut nachgebildet werden. Insbesondere der Spannungsverlauf bei Belastungen bis zu etwa 18 s wird nahezu exakt simuliert, mit mittleren Fehlern von nur wenigen mV. Der Fehler des Modells nimmt zu, sobald die Diffusionsverluste dominanter werden. Dies ist vor allem bei längeren Belastungsdauern der Fall. Weiterhin nimmt der Fehler bei niedrigeren Temperaturen sowie Ladezuständen zu. Dies korreliert mit der zunehmenden Abweichung der Impedanzen von Experimental- und Pouchzelle für diese Betriebsfälle.
2. Konstantstrombelastungen werden bei Stromstärken bis ca. 2C ausreichend gut nachgebildet, wobei im Ladungsfall insbesondere die obere Spannungsgrenze gut getroffen wird. Die mittleren Fehler liegen unterhalb von 50 mV. Wie erwartet nimmt der Fehler bei höheren Stromraten und tieferen Temperaturen zu. Die simulierte Spannung weist im Vergleich zur experimentellen Messung auch bei höheren Stromraten eine Formabhängigkeit von der OCV auf. Diese Abweichung in der Kurvenform trägt zur Erhöhung des Fehlers der Simulation bei. Bei Konstantstrombelastungen dominieren die Diffusionsverluste, sodass der höhere mittlere Fehler im Vergleich zu den dynamischen Strombelastungen erwartbar ist.

Das entwickelte Modell bildet die dynamischen und konstanten Strombelastungen unter den betrachteten Bedingungen sehr gut nach. Insbesondere bei kurzen und mittellangen Belastungen zeigt das Modell eine hohe Genauigkeit. Die zunehmenden Fehler bei längeren Belastungen, höheren Stromraten oder niedrigeren Temperaturen sind größtenteils auf die dominierenden Diffusionsverluste und die damit verbundenen Abweichungen in der Impedanz zwischen Experimental- und Pouchzelle zurückzuführen. Zudem wird die Diffusion in den zugrundeliegenden

Messdaten nicht vollständig erfasst, da die niedrigste Frequenz der Impedanzmessung bei 5 mHz liegt. Dies führt dazu, dass die Diffusion in den Impedanz-Fits sehr wahrscheinlich nicht korrekt abgebildet werden kann. Diese Ergebnisse bieten wertvolle Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit des Modells und bilden die benötigte Basis für zielgerichtete zukünftige Weiterentwicklungen, insbesondere hinsichtlich der Modellierung von Langzeitverhalten und extremen Betriebsbedingungen. Für zukünftige Arbeiten wird es entscheidend sein, die Modellgenauigkeit unter solchen Randbedingungen weiter zu verbessern.

5.2 Sensitivitäten und Unsicherheiten im Modellierungsansatz

Im folgenden Kapitel werden die Analyse der Modellparameter-Sensitivitäten sowie der damit einhergehenden Unsicherheiten des erfolgreich validierten Modells vorgestellt. Im Mittelpunkt stehen dabei die fehlende Eineindeutigkeit der Impedanz-Fits insbesondere im niederfrequenten Bereich sowie der Einfluss der IL in den Anoden-Impedanzen auf die Qualität und Aussagekraft der Modellergebnisse. Um dies aufzuzeigen, wird sich im Folgenden auf die Anoden-Impedanz und deren Auswirkungen auf die Anodenspannung beschränkt.

Um insbesondere die zuvor vorgestellte Unterschätzung der Diffusionsverluste gezielt zu korrigieren, wurde das ESB in drei verschiedenen Varianten an die Anoden-Impedanzen bei 25 °C angepasst.

1. Der **Fall 1** entspricht dem Referenzfall und bildet die Grundlage für die bisherigen sowie die in folgenden Kapiteln dargestellten Modellergebnisse.
2. Für **Fall 2** wurde sowohl der Widerstand als auch die Zeitkonstante des Warburg-Elements erhöht, ohne dass dies zu einer signifikanten Verschlechterung der Fit-Güte führte. Durch diese Erhöhung des Widerstands werden erhöhte Diffusionsverluste nachgebildet.

3. Für **Fall 3** wurde zusätzlich zu Fall 2 der Polarisationswiderstand der Anode vergrößert. Diese Anpassung dient als Ansatz zur Korrektur einer potentiellen systematischen Verfälschung der Impedanz durch den messbaren IL (vgl. Abschnitt 3.3.4). Der zugrundeliegende Gedanke ist, dass der IL die Impedanz der Anode im Frequenzbereich, in dem die Polarisation in die Diffusion übergeht, verfälschend „herunterzieht“ in Richtung des induktiven Bereichs und damit zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Polarisationswiderstands führen kann.

Da sich die Gesamtimpedanz der Vollzelle aus der Überlagerung der Anoden- und Kathoden-Impedanz ergibt, erfordert die synthetische Erhöhung der Anoden-Impedanz in Fall 3 eine kompensierende Reduktion der Kathodenpolarisation. Nur unter dieser Bedingung bleibt die resultierende Gesamtimpedanz – und somit das makroskopische Verhalten der Vollzelle – unverändert.

Beispielhaft für die beschriebenen Variationen sind in Tabelle 5.3 für einen SoC von 50 % bei 25 °C die jeweiligen Werte für den Ladungstransferwiderstand $R_{RQ,2}$, des Widerstands R_{FLW} sowie der Zeitkonstante T_{FLW} des Warburg-Elements aufgeführt. Die Variationen der einzelnen Parameter liegen hierbei in einem Bereich von 30 % bis 45 %. Alle weiteren Werte des ESB wurden konstant gehalten, sodass die aufgeführten Werte die einzige Differenz zwischen den drei Fit-Varianten darstellt.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der variierten Parameter für den Anoden-Impedanzfit beispielhaft für einen SoC von 50 %.

	R_{FLW}	T_{FLW}	$R_{RQ,2}$
Fall 1	1,68 Ω	54,4 s	0,13 Ω
Fall 2	2,19 Ω	79,0 s	0,13 Ω
Fall 3	2,19 Ω	79,0 s	0,19 Ω

Die Abbildung 5.4 zeigt die Impedanz der Anode bei einem SoC von 50 % und 25 °C für die in Tabelle 5.3 zusammengefassten Größen der drei untersuchten

Fälle. Zwischen Fall 1 in rot und Fall 2 in blau sind nur minimale Unterschiede im Diffusionsast zu erkennen. Fall 3 in grün ist im Vergleich zu Fall 2 im Diffusionsast parallel nach rechts, in Richtung größerer Impedanzen, verschoben.

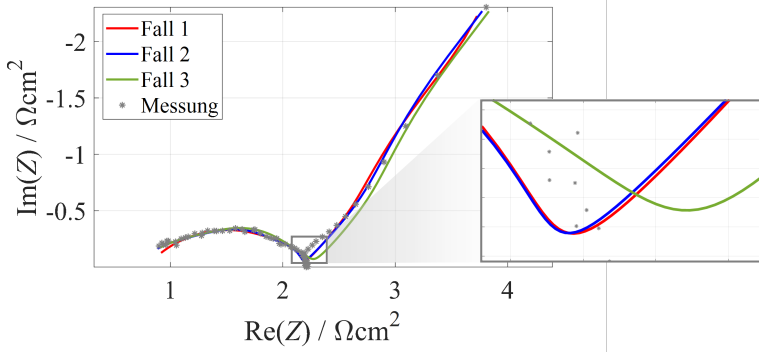


Abbildung 5.4: Darstellung einer Varianz im Anoden-Impedanzfit für einen SoC von 50 % und 25 °C.

Diese Verschiebung von Fall 3 soll ein verfälschendes Herunterziehen der Anoden-Impedanz und damit eine Verkleinerung des tatsächlichen Polarisationswiderstands ausgleichen. Abhängig vom Ausmaß des IL (Vergleich hierzu Abbildung 3.9 insbesondere für tiefere Temperaturen) würde dies eine deutliche Vergrößerung der Anoden-Impedanz bedeuten, jedoch auch die damit verbundene entsprechende Reduktion der Kathoden-Impedanz, damit die Summe der beiden Halbzellen der gemessenen Vollzelle entspricht.

In Abbildung 5.5 a) ist die simulierte Anodenspannung für alle drei Fälle bei einer Entladung ab SoC 100 % und einer Stromrate von $C/2$ bei 25 °C dargestellt. Die rote Kurve verläuft aufgrund geringerer Überspannungen unterhalb der anderen beiden Kurven. Die maximale Abweichung zwischen Fall 1 und Fall 2 beträgt bei einem SoC von 80 % sowie 10 % etwa 6 mV. Dieser Unterschied ist durch den unterschiedlichen Widerstand des Warburelements zu erklären. Mit zunehmender Stromrate wächst die Abweichung zwischen Fall 1 und den anderen beiden Fällen proportional an. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5.5 b) für eine 1C-Ladung ab einem Start-SoC von 15 % dargestellt. Die Abweichung der Kurven weist für

diesen Fall einen Maximalwert von 12 mV auf und ist somit genau doppelt so groß wie für den dargestellten Fall mit $C/2$. Diesem Trend folgend verdoppelt sich die Abweichung für $2C$ nochmals. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits vergleichsweise kleine Änderungen in der Impedanz im Diffusionsbereich unter Konstantstrombelastung signifikante Auswirkungen auf die Spannung haben. Die Simulation zeigt daher für Konstantstrombelastungen eine hohe Sensitivität gegenüber Änderungen der Parameter für das Warburg-Element.

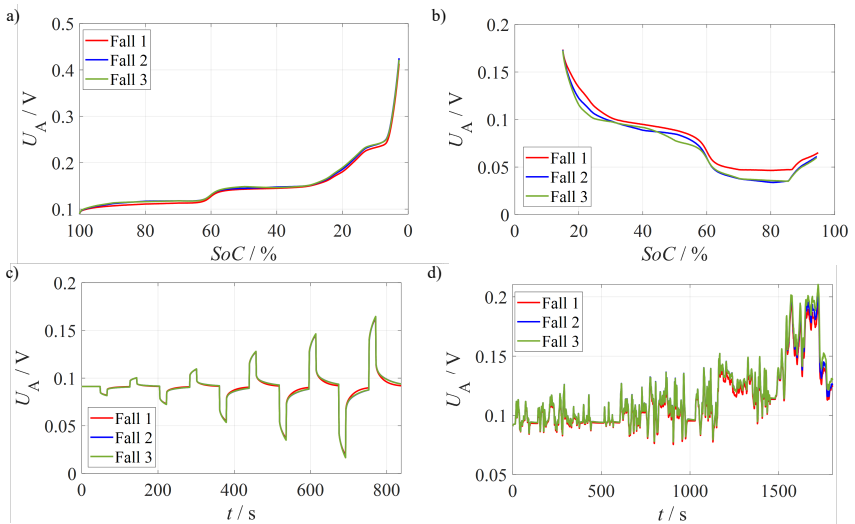


Abbildung 5.5: Darstellung der Auswirkung der Varianz im Anoden-Impedanzfit auf die resultierende simulierte Anodenspannung für a) eine $C/2$ Entladung bei 25 °C, b) eine 1C Ladung bei 25 °C, c) abwechselnde Lade- und Entladepulse mit $C/4$, $C/2$, 1C, 1,5C und 2C für jeweils 18 s Strombelastung mit 30 s Relaxation bei 25 °C und SoC 70 % und d) einen WLTP-Zyklus bei 25 °C und SoC 70 %.

Das in Abbildung 5.5 c) dargestellte Spannungsverhalten der Anode bei einem Pulsprofil mit unterschiedlichen Stromstärken zeigt erwartungsgemäß nahezu keinen Unterschied zwischen den drei Fit-Varianten. Die größte Abweichung der Kurven liegt in der Relaxationsphase von 30 s vor und weist dort als Maximalwert 2 mV auf. Damit bestätigt sich nochmals, dass bei diesem Pulsprofil überwiegend

die ohmschen Prozesse sowie schnellen Polarisationsprozesse angeregt werden und demnach die Diffusion, die den Hauptunterschied zwischen den drei Fit-Varianten darstellt, nahezu keinen Einfluss hat.

Das exemplarische Fahrprofil eines WLTP-Zyklus in Abbildung 5.5 d) zeigt bis ca. 1550 s eine maximale Abweichung von 5 mV zwischen Fall 1 und den beiden anderen Fällen. Fall 2 und Fall 3 verlaufen bis zu diesem Zeitpunkt nahezu identisch. Die Strombelastung im Fahrprofil nimmt ab diesem Zeitpunkt auf etwas über 2C zu. Dies führt zu einer zunehmenden Abweichung zwischen Fall 2 und 3. Der maximale Fehler etwa bei 1700 s zwischen Fall 1 und Fall 2 beträgt 7 mV und zwischen Fall 1 und Fall 3 16 mV. Die maximale Abweichung zwischen Fall 2 und Fall 3 liegt bei 9 mV. Insgesamt ist jedoch auch für diesen Fall der dynamischen Strombelastung ein nur geringfügiger Unterschied zwischen den drei Fit-Varianten zu erkennen.

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die fehlende Eindeutigkeit des Impedanz-Fits, insbesondere im Niederfrequenzbereich sowie die Ungenauigkeit des Fits aufgrund der in den Anoden-Impedanzen vorhandenen ILs einen Einfluss auf das resultierende Spannungsverhalten bei Konstantstrombelastungen haben. Wie in Unterabschnitt 5.1.4 erläutert, sind zur Modellierung des Langzeitverhaltens zukünftige Weiterentwicklungen des Modells sinnvoll, die auch die aufgezeigten Auswirkungen der Fit-Ungenauigkeiten berücksichtigen sollten. Insbesondere für niedrigere Temperaturen muss der Einfluss des IL auf den Fit berücksichtigt werden, da für diese Fälle der IL besonders stark ausgeprägt ist (siehe Abschnitt 3.3.4). Die Sensitivität des Modells gegenüber dieser Einflussgröße sollte bei der Interpretation der Ergebnisse bedacht werden. Vor allem bei hohen Strombelastungen könnten diese Unsicherheiten eine Schwankung der Anodenspannung von etwa 30 mV hervorrufen. Dies kann in der Nähe der theoretischen Plating-Grenze zu einem signifikanten Unterschied führen. Die Korrektheit der Vorhersage des Anodenpotentials in Bezug auf potentielle Schädigungsprozesse während der Schnellladung wird in Kapitel 6 empirisch untersucht. Wie bereits im vorherigen Kapitel zur Modellvalidierung erläutert, ist eine direkte Validierung der simulierten Anodenspannungen des Modells mit experimentellen Messungen leider nicht möglich. Trotz dieser Unsicherheiten liegt die Abweichung der

Anodenspannung für dynamische Belastungen bei wenigen mV und selbst im maximalen Fall bei einer Belastung von über 2C in einem WLTP-Zyklus bei Werten unterhalb von 16 mV. Bei Konstantstrombelastungen liegen höhere Abweichungen vor, wobei die maximale Abweichung bei 2C 24 mV beträgt. Dies weist somit auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit und hohe Verlässlichkeit des Modells hin.

5.3 Betriebsfensteridentifikation

Das validierte Simulationsmodell wird in diesem Kapitel angewandt, um die elektrisch-thermischen Betriebsfenster der Pouchzelle zu bestimmen. Die Identifikation der Betriebsfenster erfolgt jeweils auf Basis individuell zu definierender Kriterien der Halbzellspannungen. Die Entscheidungskriterien unterscheiden sich hierbei je nach Betriebsfall und hängen somit davon ab, ob beispielsweise kurzzeitige oder längere Belastungen betrachtet werden. Weiterhin wird der Maximalwert des Stroms, unterhalb dessen sehr wahrscheinlich kein Plating stattfindet, in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Abschließend werden basierend auf dem Anodenpotential Schnellladeprotokolle entwickelt, welche eine schnellere Ladung bei gleichzeitiger Vermeidung des Lithium-Platings ermöglichen sollen.

5.3.1 Maximale kurzzeitige Belastungen

Zur Bestimmung des Betriebsfensters für maximale kurzzeitige Belastungen (ein 15 s und 30 s Puls mit konstanter Stromstärke) wurden die folgenden Kriterien an die Halbzellpotentiale definiert:

- Das Anodenpotential darf für die Ladung ab einem SoC von 80 % für die zu betrachtende Pulsdauer nicht unter den jeweils gewählten Grenzwert fallen.
- Das Kathodenpotential darf für die Entladung ab einem SoC von 30 % für die zu betrachtende Pulsdauer nicht unterhalb von 3,15 V fallen.

Der Grenzwert für die Kathode wurde aus einer Herstellerspezifikation der Zelle für kurzzeitige Belastung mit Hilfe des Modells abgeleitet und darauf basierend festgelegt. Hierfür wurde die angegebene 15 s Belastung simuliert und der daraus erhaltene Wert der Kathodenspannung plus einen Sicherheitsfaktor von 50 mV als Grenzwert festgelegt. Durch Anwendung des Modells wurde der je Temperatur maximale Stromwert für Ladung und Entladung bestimmt, bei dem die definierten Kriterien gerade noch erfüllt werden. Anhand dieser Untersuchung soll gezeigt werden, welchen Einfluss die Pulsdauer sowie die Anoden-Grenzspannung auf das Betriebsfenster haben. Hierzu sind in Abbildung 5.6 zwei Vergleiche dargestellt.

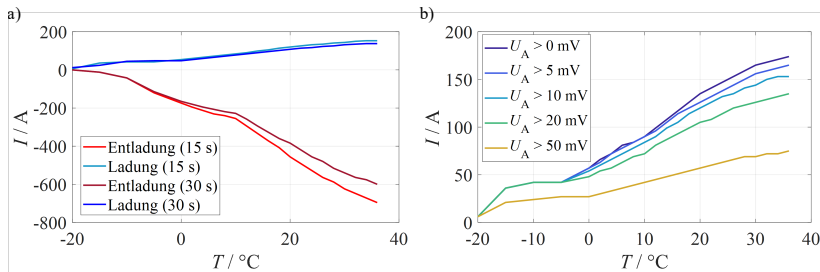


Abbildung 5.6: Darstellung möglicher Betriebsfenster für kurzzeitige Belastungen. a) Vergleich des maximal möglichen Lade- und Entladestroms über der Temperatur für jeweils einen 15 s und einen 30 s Puls ab einem Start-SoC von 80 % für die Ladung (mit einem Grenzwert von 10 mV) und 30 % für die Entladung. b) Vergleich des maximal möglichen Ladestroms eines 15 s Pulses ab einem Start-SoC von 80 % für verschiedene Grenzwerte der Anodenspannung.

In Abbildung 5.6 a) ist der Vergleich des Betriebsfensters für den 15 s und 30 s Puls dargestellt, wobei für die Anode in diesem Fall ein Grenzwert von 10 mV festgelegt wurde. Für kürzere Belastungen können erwartungsgemäß größere Maximalwerte des Stroms erreicht werden. Für die Ladung ergibt sich beispielhaft für eine Temperatur von 35 $^\circ\text{C}$ der maximale Stromwert von 153 A (ca. 2,55C) beim 15 s Puls und 138 A (ca. 2,3C) beim 30 s Puls. Für die Entladung ergibt sich beispielhaft für eine Temperatur von 36 $^\circ\text{C}$ der maximale Stromwert von -696 A (ca. 11,6C) beim 15 s Puls und -600 A (10C) beim 30 s Puls. Für Ladung und Entladung ist bei niedrigen Temperaturen nahezu keine Abhängigkeit von der Pulsdauer mehr festzustellen. Bei 36 $^\circ\text{C}$ weisen Ladung und Entladung den größten Unterschied

zwischen den Pulsdauern auf, bei der Ladung unterscheidet sich der Maximalwert des Stroms um 10 % und bei der Entladung um etwa 14 %.

Der Vergleich des maximalen Ladestroms bei einem 15 s Puls für verschiedene Anoden-Grenzspannungen ist in Abbildung 5.6 b) dargestellt. Der maximale Stromwert ist erwartungsgemäß stark abhängig vom gewählten Anoden-Grenzwert. Bei 0 mV können bei einer Temperatur von 36 °C maximal 174 A (2,9C) erreicht werden, bei 20 mV noch 135 A (2,25C) und bei 50 mV sind es schließlich nur noch 75 A (1,25C). Basierend auf den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Unsicherheiten im Zusammenhang mit dem Anoden-IL werden für die Temperaturen oberhalb von einschließlich 25 °C insbesondere beim 15 s Puls keine signifikanten Einflüsse des Anoden-Fit erwartet, sodass ein geringerer Wert der Anoden-Grenzspannung von beispielsweise 10 mV als ausreichend angesehen werden kann, um dennoch zuverlässige Aussagen treffen zu können. Bei den niedrigen Temperaturen unterhalb von einschließlich -5 °C weisen die verschiedenen simulierten Ladefälle keine Unterschiede im Maximalwert des Stroms auf. Dies lässt sich vermutlich durch den starken Anstieg der Impedanz bei diesen Temperaturen erklären, wodurch bereits geringfügige Änderungen des Stroms zu erheblichen Spannungsänderungen führen, die größer sind als die Differenz der betrachteten Grenzwerte.

Durch die Betrachtung der beiden Halbzellen können mithilfe des Modells optimale Betriebsfenster für verschiedene Belastungsdauern unter Berücksichtigung verschiedener Grenzwerte identifiziert werden und dadurch – im Rahmen der zuvor vorgestellten Unsicherheiten – die Sicherheit und Effizienz der Pouchzelle unter verschiedenen Temperaturbedingungen optimiert werden.

5.3.2 Langzeitbelastungen – Lithium-Plating Detektion

Zur Bestimmung des maximal möglichen Ladestroms, bei dem kein Plating auftritt, wurde eine Ladung ab einem SoC von 15 % bis zum Erreichen der Maximalspannung simuliert. Für Temperaturen zwischen -5 °C und 35 °C wurde

der Stromwert bestimmt, bei dem das Anodenpotential zu jedem Zeitpunkt der Simulation über dem jeweiligen Grenzwert liegt.

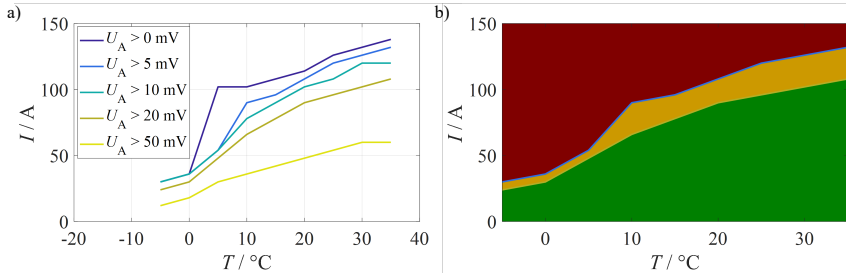


Abbildung 5.7: Darstellung des temperaturabhängigen maximalen Ladestroms für eine Ladung ab SoC 15 %. a) Auftragung für verschiedene Anoden-Grenzwerte und b) Darstellung einer Lithium-Plating Karte aus den Anoden-Grenzwerten mit 5 mV und 20 mV. Der rote Bereich entspricht den Stromwerten, an denen Plating stattfindet, der grüne Bereich denjenigen, an denen kein Plating stattfindet. Im gelb eingefärbten Bereich zwischen den Stromwerten für die beiden Anoden-Grenzwerte 5 mV und 20 mV ist das Auftreten von Plating unwahrscheinlich, jedoch aufgrund der Modellunsicherheiten nicht vollständig auszuschließen.

In Abbildung 5.7 a) ist der Vergleich des maximalen Ladestroms für verschiedene Anoden Grenzwerte aufgetragen. Der größte Grenzwert mit 50 mV führt, wie auch schon zuvor bei den kurzzeitigen Belastungen, zu deutlich geringeren Strommaximalwerten. Bei 35°C beträgt der maximale Ladestrom genau 60 A (1C). Bei 20 mV liegt der maximale Stromwert mit 108 A (1,8C) schon beinahe doppelt so hoch und bei 0 mV liegt er bei 138 A (2,3C). Somit ist der Maximalwert bei 0 mV 2,3-fach so hoch wie bei 50 mV. Im Vergleich zu 20 mV ist der Wert bei 0 mV 1,3-fach so hoch. Insgesamt liegen die Stromwerte für die Grenzwerte von 0 mV bis 20 mV somit dichter zusammen und weichen maximal 30 % voneinander ab.

Aus den ermittelten Stromwerten kann eine Lithium-Plating Karte, wie in Abbildung 5.7 b) zu sehen, erstellt werden. Für diese Karte wurde der Strombereich zwischen den beiden Kurven mit 5 mV- und 20 mV-Grenzwert gelb eingefärbt. In diesem Bereich ist das Auftreten von Plating zwar sehr unwahrscheinlich, kann aufgrund der Modellunsicherheiten jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der Bereich unterhalb der 20 mV Kurve ist grün eingefärbt, da für diese

Ladeströme – im Rahmen der Unsicherheiten des Modells – gesichert kein Plating auftritt. Der Bereich oberhalb der 5 mV Kurve ist rot eingefärbt, da für diese Ladeströme entsprechend der simulativen Vorhersage sehr wahrscheinlich Plating auftritt. Diese Karte kann auch für andere Anoden-Grenzwerte erstellt werden, je nach gewünschtem Sicherheitsabstand zur theoretischen Plating-Grenze. Sie ermöglicht eine schnelle Übersicht, welcher maximale konstante Ladestrom möglich ist, ohne eine Schädigung in Form des Platings hervorzurufen.

5.3.3 Schnellladung

Als Schnellladeprotokoll wird in dieser Dissertation ein an das Multistage Constant Current (MSCC) Verfahren angelehntes Protokoll genutzt. Beim MSCC nimmt der Strom stufenförmig abnehmende, konstante Werte im Verlauf der Ladung an [15, 42]. In dieser Arbeit nimmt im Vergleich hierzu die Leistung stufenförmig abnehmende, konstante Werte im Verlauf der Ladung an und zusätzlich wird bei Erreichen der Maximalspannung eine CV-Phase angefügt. Diese Vorgabe der Leistung wurde gewählt, um einen Vergleich zur Angabe der Ladeleistungen verschiedener Automobilhersteller ziehen zu können. Zu Beginn der Ladung wird basierend auf einer Herstellerspezifikation zu kurzzeitigen Belastungen die Ladeleistung von 940 W vorgegeben. Basierend auf der Zellspannung stellt sich der entsprechende Ladestrom ein, sodass das Produkt aus beiden Werten der vorgegebenen Leistung entspricht. Sobald das Anodenpotential einen zuvor definierten Grenzwert erreicht, wird die Leistung um 10 % reduziert. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis die Maximalspannung von 4,2 V erreicht und ab diesem Zeitpunkt schließlich die Spannung konstant gehalten und der Strom sukzessive reduziert wird.

Dieses Protokoll wurde für die drei Anoden-Grenzwerte von 0 mV (SL-0mV), 10 mV (SL-10mV) sowie 20 mV (SL-20mV) bei 25 °C simuliert. Der Abstand zur Plating-Grenze von 0 V an der Anode soll für die beiden Fälle SL-10mV und SL-20mV hierbei ein Sicherheitsfaktor sein, um möglichst das Lithium-Plating zu vermeiden, insbesondere vor dem Hintergrund der in Abschnitt 5.2 vorgestellten

Sensitivität des Modells auf den Anoden-Fit sowie allgemein vorliegenden Unsicherheiten. Zusätzlich dient als direkter Vergleich die Simulation einer klassischen 2C-CC-CV-Ladung. Für alle vier beschriebenen Fälle ist in Abbildung 5.8 eine Zusammenstellung der simulierten Strom-, Ladezustands- und Spannungsverläufe dargestellt.

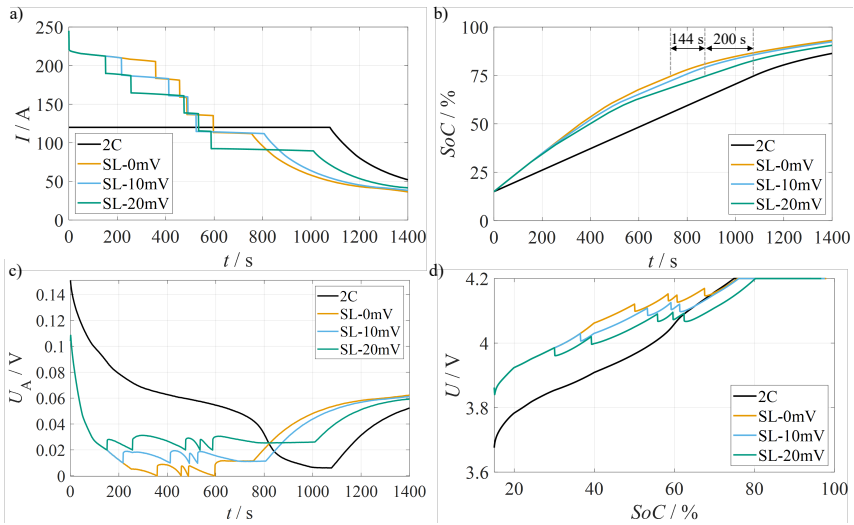


Abbildung 5.8: Vergleich des simulierten a) Stromverlaufs über der Simulationszeit, b) Ladezustandsverlauf über der Simulationszeit, c) Anoden-Spannungsverlauf über der Simulationszeit und d) Vollzell-Spannungsverlauf über dem SoC für eine 2C-CC-CV-Ladung und die drei Varianten des Schnellladeprotokolls bei 25 °C und einem Start-SoC von 15 %.

Die Abbildung 5.8 a) zeigt den zeitlichen Verlauf des Ladestroms. Für die Schnellladeprotokolle liegt dieser zu Beginn bei Werten von etwa 4C und damit doppelt so hoch wie bei der 2C-Ladung. Die stufenweise Reduktion erfolgt in Übereinstimmung mit den entsprechenden Anoden-Grenzwerten beginnend für das Protokoll SL-20mV, anschließend für das Protokoll SL-10mV und zuletzt für das Protokoll SL-0mV. Der Beginn der CV-Phase, nach Erreichen der Maximalspannung, wird bei den Schnellladeprotokollen SL-0mV und SL-10mV bei einem Strom von ca.

110 A (ca. 1,8C) erreicht. Beim Protokoll SL-20mV liegt der Stromwert beim Erreichen der CV-Phase bei ca. 90 A (1,5C) und weist damit den geringsten Wert der untersuchten Protokolle auf. Die Zeitpunkte der jeweiligen Leistungsreduktionen sind in Abbildung 5.8 c) klar erkennbar und treten jeweils dann auf, wenn die Anodengrenzspannung des zugrundeliegenden Ladeprotokolls erreicht wird.

In Abbildung 5.8 b) ist der Verlauf des SoCs über der Simulationszeit dargestellt. Der Ladezustand für die 2C-Ladung verläuft erwartungsgemäß mit einer geringeren Steigung im Vergleich zu den Schnellladeprotokollen. Durch die initial höheren Stromraten für die Schnellladeprotokolle kann der SoC von 75 % mit dem Protokoll SL-0mV 344 s schneller als mit der 2C-Ladung erreicht werden. Dies entspricht einer um 32 % verkürzten Ladezeit. Das Protokoll SL-20mV ist trotz der höheren Anodengrenzspannung 200 s schneller als die 2C-Ladung und weist damit eine um 19 % verkürzte Ladezeit auf.

Der Spannungsverlauf in Abbildung 5.8 d) zeigt für die 2C-Ladung das Erreichen der Maximalspannung bei einem SoC von etwa 75 %. Die beiden Protokolle SL-0mV und SL-10mV erreichen die Maximalspannung bei einem SoC von etwa 76 %. Beim Protokoll SL-20mV wird die Maximalspannung erst bei einem SoC von etwa 80 % erreicht. Das spätere Erreichen der Maximalspannung beim Protokoll SL-20mV ist mit der früheren Stromreduktion und der damit verbundenen geringeren Überspannung zu begründen.

Durch die Berücksichtigung der Halbzellpotentiale wird im Vergleich deutlich, dass eine signifikante Verkürzung der Ladezeit bei gleichzeitiger präventiver Reduktion der Anodenschädigung möglich ist. Dabei weist das Anodenpotential bei den simulativ abgeleiteten Schnellladeprotokollen einen größeren Abstand zur theoretischen Plating-Grenze auf als bei der 2C-Ladung. Dies führt zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit des Lithium-Platings, insbesondere bei einem höheren Anoden-Grenzwert als 6 mV, welcher der 2C-Ladung entspricht. Eine experimentelle Untersuchung zu den entwickelten Schnellladeprotokollen SL-10mV und SL-20mV wird im nachfolgenden Kapitel 6 vorgestellt.

5.3.4 Zusammenfassung der Betriebsfensteridentifikation

Die diskutierten Anwendungsbeispiele des Modells verdeutlichen dessen vielseitige Einsatzmöglichkeiten. Insbesondere für kurzzeitige Belastungen und dynamische Strombelastungen lassen sich – basierend auf den in Abschnitt 5.2 vorgestellten niedrigen Sensitivitäten des Modells für diese Betriebsfälle – zuverlässige Aussagen treffen. Allerdings muss die zunehmende Abweichung zwischen Experimental- und Pouchzelle (vgl. Abschnitt 3.4) bei niedrigeren Temperaturen berücksichtigt werden. Für Langzeitbelastungen können mithilfe des Modells beispielsweise Lithium-Plating Karten erstellt und somit eine schnelle Einschätzung zum maximalen Ladestrom gegeben werden. Für diesen Betriebsfall muss jedoch eine größere Unsicherheit der simulierten Spannungen berücksichtigt werden, da die Diffusion durch das entwickelte Modell nicht ausreichend genau beschrieben wird (vgl. Unterabschnitt 5.1.4). Neben der Bestimmung der maximalen Strombelastungen ermöglicht das Modell unter anderem auch die Entwicklung von Schnellladeprotokollen, die einerseits die Ladezeit optimieren und andererseits eine mögliche Zellschädigung nahezu verhindern sollen.

Im Allgemeinen können durch Simulationen auf Halbzellebene gezielt an die Halbzellpotentiale gekoppelte Schädigungen detektiert und somit vermieden werden, wodurch sichere elektrisch-thermische Betriebsfenster identifiziert werden können. Zusätzlich bietet das Modell durch die Echtzeitfähigkeit die Möglichkeit eine Vielzahl an Szenarien zu simulieren und je nach Anwendungsfall definierte Kriterien zur Betriebsfensteridentifikation anzulegen. Durch diese effiziente Variation der Simulationsfälle zur Bestimmung der Betriebsfenster, können durch die Definition geeigneter Grenzwerte effektiv Sicherheitsfaktoren zur Kompensation möglicher Unsicherheiten und Streuungen angewandt werden.

Die in Unterabschnitt 5.1.4 aufgeführten zukünftigen Erweiterungen des Modells zur präziseren Erfassung des Diffusionsverhaltens werden die Aussagekraft des Modells insbesondere im Hinblick auf die Vorhersage elektrisch-thermischer Betriebsfenster unter Langzeitbelastungen deutlich erhöhen.

6 Untersuchungen zur Schnellladung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungsreihe zur Überprüfung und Bewertung des in Unterabschnitt 5.3.3 simulativ abgeleiteten Schnellladeprotokolls vorgestellt. Neben den Ergebnissen der Zyklierung wird auch eine optische Post-Mortem Analyse in Form von Bildern bei den Zellöffnungen und Aufnahmen mit einem Digitalmikroskop (VHX-7000 von KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH) präsentiert.

Zunächst wurden zwei Zellen untersucht: Zelle A wurde mit einem 2C-(CC-CV)-Ladeprotokoll und Zelle B mit dem entwickelten Schnellladeprotokoll (SL-10mV) zwischen einem SoC-Bereich von 15 – 85 % geladen. Dieser SoC-Bereich wurde festgelegt, um einen realistischen Einsatzfall einer Elektrofahrzeug-Schnellladung abzubilden. Dabei wird angenommen, dass die Zellen nur in einem Abstand von 15 % SoC zu den jeweiligen Betriebsgrenzen (0 % und 100 % SoC) schnellgeladen werden. Für das Schnellladeprotokoll (SL-10mV) wurde für die Anode 10 mV als Grenzspannung zur Vermeidung unerwünschter Degradation festgelegt. Nach jeder Ladung bis zu einem SoC von 85 % erfolgte eine Entladung mit C/4 bis zum SoC von 0 %, gefolgt von einer C/4-Ladung bis zu einem SoC von 15 %, bevor die (Schnell-)Ladung erneut durchgeführt wurde. Bei diesen Messungen konnte ein schneller Kapazitätsabfall der Zellen beobachtet werden. Da dieser Effekt in der Simulation nicht vorhergesagt wird, wurden in der Folge an weiteren Pouchzellen weitere Schnellladeprotokolle getestet. Dabei variierten sowohl die Ladeintensität in Form der Stromstärke als auch der SoC-Bereich, in dem die Ladung stattfand.

6.1 Kapazitätsabnahme im Verlauf der Ladezyklen

In Tabelle 6.1 sind für alle Zellen das jeweilige Ladeprotokoll, der SoC-Bereich, die gemessene Zyklenanzahl, die Kapazität der Zellen nach der Nachformierung (als engl. Begin of Life (BoL) bezeichnet) sowie die verbleibende Kapazität nach der entsprechend angegebenen Zyklenanzahl (für diesen Vergleich als engl. End of Life (EoL) bezeichnet) aufgeführt. Zusätzlich wird die prozentuale Abnahme der Kapazität angegeben. Die Benennung des Ladeprotokolls setzt sich aus der jeweiligen Stromstärke (1C oder 2C für die CC-CV-Ladungen oder SL für Schnellladeprotokoll) sowie dem SoC-Bereich, in welchem das entsprechende Protokoll angewandt wurde, zusammen. Für die Zellen A bis D ist eine Übersicht über den Verlauf von Strom, SoC und der beiden Halbzellspannungen im Simulationsmodell für eine Ladung ab SoC 15 % in Abbildung A.8 dargestellt.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der mit Nennstrom gemessenen Kapazitäten der Zellen nach der Nachformierung (BoL) und am Ende (EoL) der unterschiedlichen Ladeprotokolle. Die mit dem Stern (*) markierten Werte stellen approximierte Werte dar.

Zelle	Ladeprotokoll	SoC-Bereich	Zyklenanzahl	$C_{BoL} /$ Ah	$C_{EoL} /$ Ah	$\Delta C /$ %
A (2341)	2C-15_85	15 - 85 %	38	63,15	23,88	62,19
B (2345)	SL-10mV-15_85	15 - 85 %	10	63,01	50,69	19,55
C (2018)	SL-20mV-15_85	15 - 85 %	21	62,92	18,9*	70*
D (2628)	1C-15_85	15 - 85 %	120	63,08	62,24	1,71
E (1958)	2C-70_85	70 - 85 %	93	62,88	61,7	1,88
F (0073)	2,5C-70_85	70 - 85 %	81	63,05	61,34	2,71
G (0036)	2C-50_85	50 - 85 %	91	62,69	60,6	3,33

Da es sich bei dieser Untersuchung um keine klassische Alterungsstudie handelt, wurden die verschiedenen Protokolle nach einer unterschiedlichen Anzahl von Zyklen abgebrochen, wodurch die Zellen unterschiedliche EoL-Kapazitäten aufwiesen. Bei Protokollen mit ausgeprägtem Kapazitätsverlust wurde der Test frühzeitig beendet, sobald während der Messung erkennbar wurde, dass die Zelle stark geschädigt war. Bei den Protokollen mit geringen Kapazitätsabnahmen (Zellen D-G) wurden deutlich mehr Zyklen (mindestens 80) zur Überprüfung der Kapazitäts-Stabilität gegenüber dem Schnellladeprotokoll durchgeführt. Der Abbruch der Messungen erfolgte nach drei Monaten (Zellen D und E) und nach zwei Monaten (Zellen F und G). Zelle C wurde direkt aus der Zyklisierung heraus bei einem SoC von 0 % gestoppt und anschließend geöffnet. Da somit keine vollständige C/4-Entladung mehr durchgeführt wurde, fehlt für diese Zelle die gemessene EoL-Kapazität. Die angegebene Kapazität ist aus der Kapazitätsabnahme und der BoL-Kapazität berechnet und aufgrund dieser Abweichung zu den anderen Zellen mit einem Stern (*) markiert worden. Die angegebene Kapazitätsabnahme der Zelle C ist aus der Differenz zwischen der zu Beginn der Zyklisierung entnehmbaren Entladungskapazität und der zum Ende der Zyklisierung noch entnehmbaren Kapazität berechnet.

In Abbildung 6.1 ist der Kapazitätsverlauf der untersuchten Zellen über der Zyklenanzahl aufgetragen. Die aufgetragene Kapazität entspricht der entladbaren Kapazität der Zelle ab einem SoC 85 % mit C/4 bis SoC 0 %.

Die Abbildung 6.1 a) zeigt den Kapazitätsverlauf der Zellen A-D, die alle in einem SoC-Bereich von 15 % bis 85 % zyklisiert wurden. Zelle D (1C-Ladung) zeigt über alle Zyklen hinweg keinen Kapazitätsverlust. Zelle A (2C-Ladung) weist eine kontinuierliche Abnahme der Kapazität auf, wobei die Abnahme ab dem ca. 22. Zyklus stark zunimmt. Zelle C (SL-20mV) weist einen stärkeren Kapazitätsverlust als Zelle A auf, wobei es nach dem 8. Zyklus zu einem sehr starken Abfall kommt. Zelle B (SL-10mV) verläuft bis zum 5. Zyklus ähnlich wie Zelle C, allerdings fällt die Kapazität hier zum 6. Zyklus drastisch ab, gefolgt von einer kontinuierlichen weiteren Abnahme.

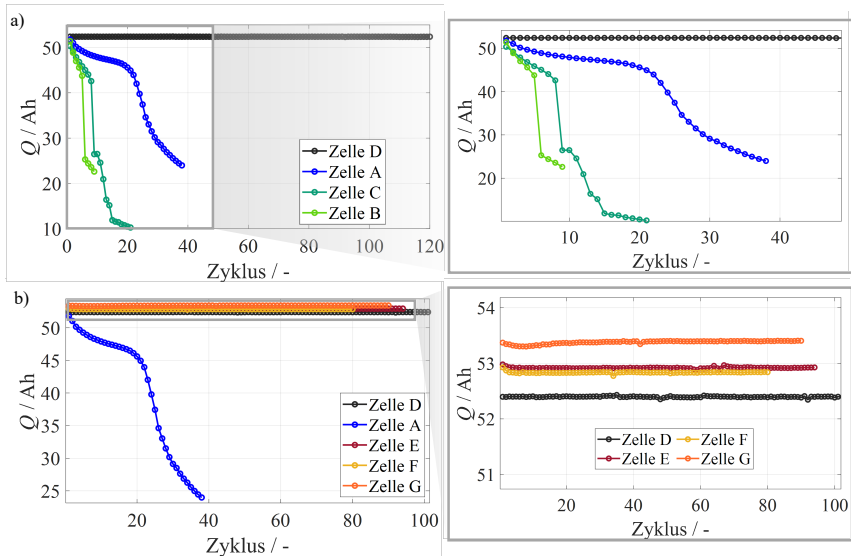


Abbildung 6.1: Vergleich der mit Nennstrom entnehmbaren Kapazität ab einem SoC von 85 % bei 25 °C über den Zyklen der untersuchten Ladeprotokolle a) der Zellen A-D jeweils über einen SoC-Bereich von 15 bis 85 % zyklisiert und b) der Zellen A, D-G jeweils über unterschiedliche SoC-Bereiche zyklisiert.

Die Zellen A-C weisen somit alle eine starke Kapazitätsabnahme und zunehmende Schädigung auf. Das Schnellladeprotokoll verursacht eine schnellere Schädigung als die 2C-Ladung. Jedoch führen auch die kontinuierlichen 2C zu einem sehr hohen und unerwarteten Kapazitätsverlust. Dies ist aufgrund der Vorhersage durch die Simulation nicht vorherzusehen gewesen, da das Anodenpotential kurz vor dem Erreichen der CV-Phase (bei ca. SoC 75 %) bei etwa 6 mV und damit oberhalb von 0 V liegt, was der Grenze für Lithium-Plating entspricht [11, 112, 135]. Bei den Schnellladeprotokollen mit einem definierten Sicherheitsabstand von 10 mV bzw. 20 mV wäre die Wahrscheinlichkeit des Platings noch geringer. Hieraus ergab sich zunächst die Vermutung einer unzureichend genauen Vorhersage des Anodenpotentials durch das Modell.

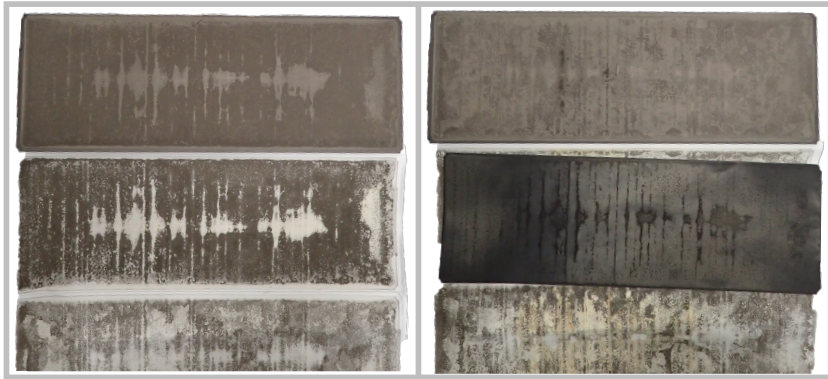
Um die Hypothese zu prüfen, dass Degradations- und Schädigungsprozesse an der Anode die alleinige Ursache für die starke Kapazitätsabnahme der in dieser

Arbeit untersuchten großformatigen Pouchzelle sind, wurden mit weiteren Zellen Messungen in einem kleineren SoC-Bereich von 70 bis 85 % durchgeführt. In Abbildung 6.1 b) ist der Kapazitätsverlauf von Zelle A und D zusammen mit den Zellen E-G zum Vergleich dargestellt. Zelle F (2,5C zwischen SoC 70 bis 85 %) erreicht gemäß Simulation gerade die 0 V, sodass hier vermutlich Lithium-Plating auftreten sollte. Dennoch bleibt die Kapazität über die untersuchte Zyklenanzahl hinweg nahezu konstant. Dies weist auf keine oder nur eine sehr geringe Schädigung der Zelle hin. Auch Zelle E (2C zwischen SoC 70 bis 85 %) und Zelle G (2C zwischen SoC 50 bis 85 %) zeigen über den untersuchten Zeitraum keine Kapazitätsabnahmen. Dies ist insbesondere im Vergleich zu Zelle A bemerkenswert, da die Zellen die gleiche C-Rate aufwiesen, jedoch in unterschiedlichen SoC-Bereichen zyklisiert wurden. Da die CV-Phase bei allen Zellen mit der gleichen C-Rate erreicht wird und in dieser Phase das Anodenpotential den geringsten Wert erlangt, spricht dies gegen die Hypothese, dass allein die Prozesse an der Anode für die starken Kapazitätsabnahmen der untersuchten Zellen verantwortlich sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass spezifische Prozesse bei niedrigeren Ladezuständen oder generell Prozesse an der Kathode eine mögliche Ursache für die Kapazitätsabnahmen sein könnten.

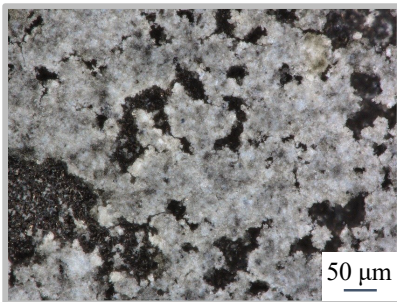
6.2 Optische Post-Mortem Analyse

Um einen Einblick in die zugrundeliegenden Schädigungsmechanismen zu erhalten, wurden die Pouchzellen entladen und in der Glovebox geöffnet. Während der Zellöffnung wurden Lichtbilder unter Argon-Atmosphäre aufgenommen und im Anschluss einige lokale Stellen der Anoden-Sheets und Separatoren unter einem Digitalmikroskop an Luft genauer untersucht. Eine weitergehende Untersuchung wurde nicht durchgeführt, da dies den Rahmen dieser Dissertation überschreitet. Keine der untersuchten Zellen wies optische Auffälligkeiten wie beispielsweise Gasbildung vor der Zellöffnung auf.

a)



b)



c)

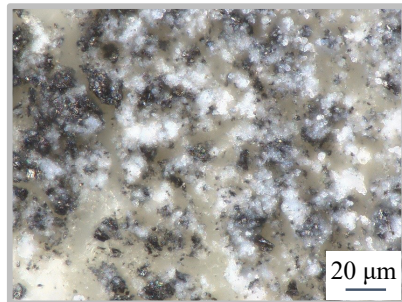


Abbildung 6.2: Optische Post-Mortem Analyse der Zelle A (2C-Ladung zwischen 15 % und 85 % SoC) a) Aufnahmen der Elektroden-Sheets und des Separators während der Zellöffnung (links eine Anode (oben) und Separator (Mitte und unten) und rechts eine Anode (oben), Kathode (Mitte) sowie Separator (unten)), b) Mikroskopaufnahme der Anode mit 50 µm Auflösung und c) Mikroskopaufnahme des Separators mit 20 µm Auflösung.

In Abbildung 6.2 ist die optische Post-Mortem Analyse der Zelle A (2C-Ladung zwischen 15 % und 85 % SoC) dargestellt. Bei Öffnung der Zelle A war insbesondere auffällig, dass die Zelle sehr trocken war, d.h. keinerlei flüssiger Elektrolyt mehr zu erkennen war. Im Gegensatz dazu zeigen die zum BoL geöffneten Zellen dieser Pouchzelle vollständig mit Elektrolyt benetzte Elektroden-Sheets, bei denen der Elektrolyt sukzessive verdampft. Weiterhin konnte eine starke Musterung

der Anoden und insbesondere auch des Separators erkannt werden (Abbildung 6.2 a) links). Einzelne Kathoden-Sheets wiesen optische Veränderungen auf, die die Veränderungen der Anode widerspiegeln. An einigen Stellen in der Zelle war der Separator in Richtung der Kathode bräunlich verfärbt (Abbildung 6.2 a) rechts).

Die Mikroskopaufnahmen wurden einige Tage nach der Zellöffnung durchgeführt. Die beispielhafte Aufnahme einer Anode (Abbildung 6.2 b)) zeigt eine ausgeprägte, weiße Schicht, die höchstwahrscheinlich eine Ablagerung mit hohem Lithiumanteil ist, wie etwa eine SEI-Schicht oder Lithium-Plating. Bei Kontakt mit der Luft reagiert metallisches Lithium und verfärbt sich weißlich. Der Separator (Abbildung 6.2 c)) zeigt an vielen Stellen Ablagerungen des Anoden-Aktivmaterials sowie ebenfalls weißliche, metallische Anteile, die sehr wahrscheinlich auf Lithium-Plating hindeuten. Diese Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass in Zelle A wahrscheinlich starke Neben- und Degradationsreaktionen abgelaufen sind, welche einen großen Elektrolyt- und Lithiumverbrauch zur Folge hatten.

In Abbildung 6.3 ist die optische Post-Mortem Analyse der Zellen B und C dargestellt, die mit den entwickelten Schnellladeprotokollen geladen wurden. Bei der Öffnung wiesen beide Zellen, ebenso wie Zelle A, einen stark verminderten Elektrolytgehalt auf. Auch bei diesen Zellen lässt sich daher vermuten, dass während der Zyklierungen ausgeprägte Reaktionen des Elektrolyts und damit ein Verbrauch von diesem stattgefunden haben.

An beiden Zellen war eine deutliche Musterung der Anoden sowie des Separators sichtbar (beispielhaft für Zelle B in Abbildung 6.3 a) dargestellt). Die Mikroskopaufnahme der Zelle B (Abbildung 6.3 b)) wurde mehrere Tage nach der Zellöffnung durchgeführt. Auf der Anode ist eine vergleichbare weißliche, teils metallische Schicht zu erkennen wie auch bei Zelle A. Auch hier ist die Vermutung, dass es sich um Ablagerungen mit hohem Lithiumanteil handelt. Ähnlich verhält es sich auch für den Separator, auf dem sowohl Rückstände der Anodenbeschichtung als auch weißliche Ablagerungen sichtbar sind. Die Mikroskopaufnahmen der Zelle C (Abbildung 6.3 c) und d)) wurden unmittelbar nach der Zellöffnung durchgeführt. Die Ablagerungen auf der Anode weisen, wie auch auf den Bildern

der Zellöffnung in der Glovebox sichtbar, eine leicht bräunliche Färbung auf, wobei vereinzelte metallisch weiße Partikel erkennbar sind. Dies deutet darauf hin, dass die Ablagerungen vermutlich eine Mischung aus Lithium-Plating und Reaktionsprodukten des Elektrolyten, wie beispielsweise die SEI, darstellen. Beide Zellen sind im Vergleich zur Zelle A deutlich kürzer zyklisiert worden, sodass die Schädigungen in einem geringeren Ausmaß zu sehen sind. Dennoch weisen alle drei Zellen ein ähnliches Bild auf. Dies deutet darauf hin, dass in allen Zellen ähnliche Degradationsmechanismen abgelaufen sind.

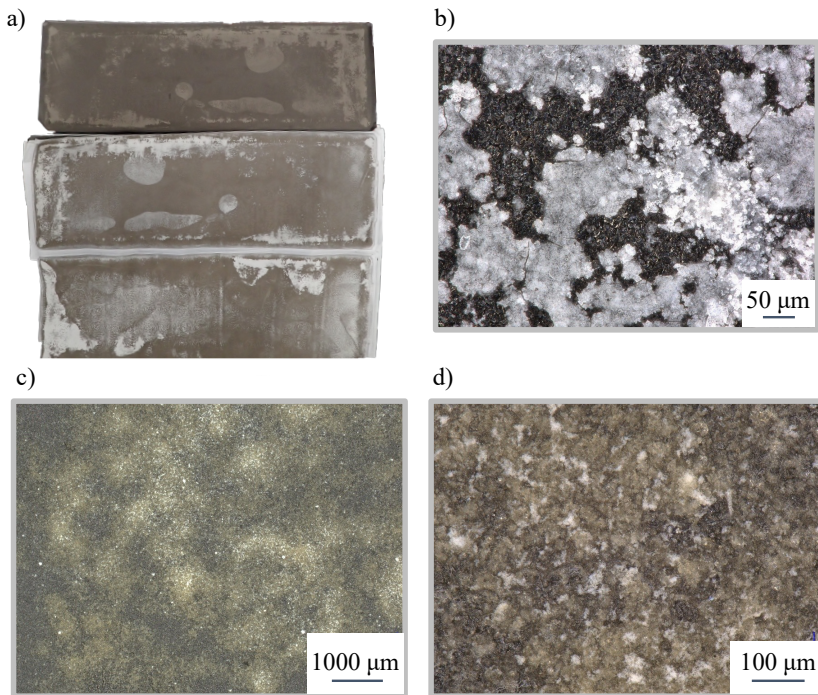


Abbildung 6.3: Optische Post-Mortem Analyse der Zelle B (Schnellladeprotokoll mit 10 mV Anoden-Grenzspannung zwischen 15 % und 85 % SoC) a) Aufnahme eines Anoden-Sheets (oben) und des Separators (Mitte und unten) während der Zellöffnung, b) Mikroskopaufnahme einer Anode mit 50 µm Auflösung. Und der Zelle C (Schnellladeprotokoll mit 20 mV Anoden-Grenzspannung zwischen 15 % und 85 % SoC) c) Mikroskopaufnahme eines Anoden-Sheets mit 1000 µm Auflösung und d) mit 100 µm Auflösung.

Um die Auswirkungen der anderen SoC-Bereiche der Zyklierung zu betrachten, ist in Abbildung 6.4 die optische Post-Mortem Analyse der Zelle E dargestellt, welche mit 2C zwischen 70 und 85 % SoC zyklisiert wurde.

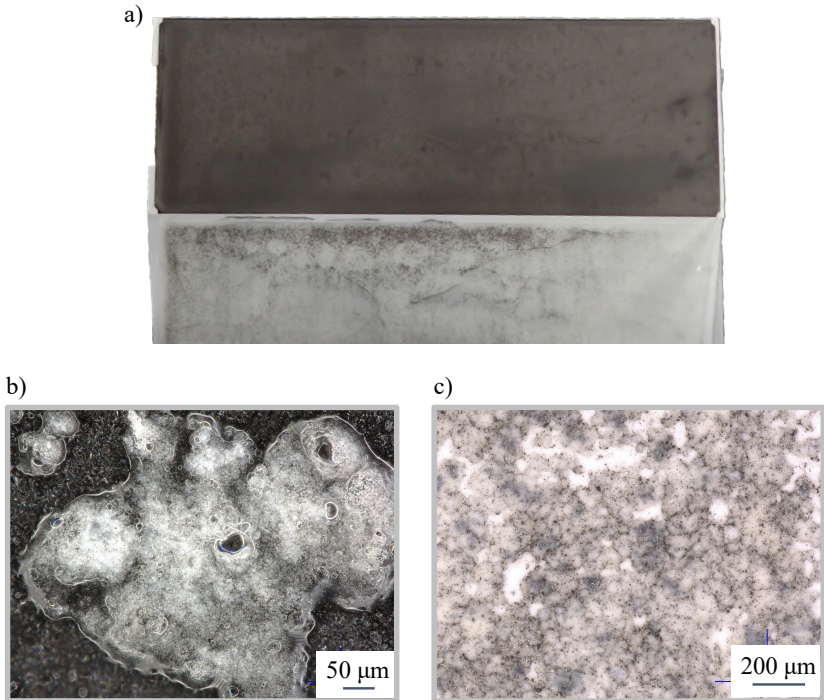


Abbildung 6.4: Optische Post-Mortem Analyse der Zelle E (2C-Ladung zwischen 70 und 85 % SoC
a) Aufnahme eines Anoden-Sheets (oben) und des Separators (unten) während der Zellöffnung, b) Mikroskopaufnahme einer Anode mit 50 µm Auflösung und c) Mikroskopaufnahme des Separators mit 200 µm Auflösung.

Für Zelle E zeigte sich ein ähnliches Bild bei der Öffnung wie im Falle einer Zelle zum BoL, d. h. dass die Zelle trotz der deutlich höheren Zyklenanzahl im Vergleich zu den bisher vorgestellten zyklisierten Zellen keine erkennbare Elektrolytverarmung aufwies. Viele Elektroden-Sheets und große Teile des Separators

wiesen keine optischen Auffälligkeiten auf. An einzelnen Anoden und angrenzenden Separatoren (siehe repräsentativ dafür Abbildung 6.4 a)) konnten leichte Ablagerungen bzw. Rückstände festgestellt werden, jedoch in einem sehr viel geringerem Ausmaß als bei Zelle A. Beide Zellen wurden mit der gleichen C-Rate nur in unterschiedlichen SoC-Bereichen zyklert. Die Mikroskopaufnahme einer Anode (Abbildung 6.4 b)) zeigt vereinzelte weißliche Ablagerungen auf der Anodenoberfläche. Am Separator (Abbildung 6.4 c)) sind vereinzelt Rückstände der Anodenbeschichtung zu erkennen, jedoch keine signifikanten metallischen Ablagerungen.

Dies deutet darauf hin, dass die Zelle an einzelnen Stellen möglicherweise leichtes Plating, jedoch keine signifikante Schädigung erfahren hat. Basierend auf den Simulationsergebnissen für die 2C-Ladung in Unterabschnitt 5.3.3 ist dieses Ergebnis zu erwarten, da die Anode zu Beginn der CV-Phase mit 6 mV nur knapp von der Platinggrenze mit 0 V entfernt ist. Aufgrund lokaler Inhomogenitäten innerhalb der Zelle, wie etwa durch Strom- oder Ladezustandsverteilungen, ist es wahrscheinlich, dass es bei kontinuierlicher Belastung vereinzelt zu Plating kommen kann.

Der Vergleich zu Zelle A zeigt jedoch, dass die Zelle bei einer 2C-Ladung in einem SoC Bereich ab 15 % eine signifikante Schädigung erfährt, während ab einem SoC von 70 % keine derartige Schädigung auftritt. Das SoC-Fenster von 15 % bis 70 % stellt keinen kritischen Bereich für das Anodenpotential dar, weshalb die massiven Schädigungen der Zellen A-C nicht allein auf Prozesse an der Anode (wie Lithium-Plating) zurückzuführen sein können. Um das kritische SoC-Fenster weiter einzuschränken, wurde Zelle G mit 2C im SoC-Bereich 50 % bis 85 % vermessen. Die Ergebnisse der optischen Post-Mortem Untersuchung von Zelle G sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

Die Abbildung 6.5 a) zeigt die Aufnahme einer Anode und eines Separators bei Zellöffnung. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zu Zelle E zuvor deutlichere Ablagerungen auf der Elektrode sowie dem Separator vorliegen. Insbesondere ist am Separator ebenfalls eine bräunliche Verfärbung zu erkennen. An einigen der Kathoden-Sheets (Abbildung 6.5 b)) konnten leichte Veränderungen auf der

Elektrode festgestellt werden, denen direkt gegenüber im Separator die bräunlichen Verfärbungen vorliegen. Daran kann die Vermutung aufgestellt werden, dass diese Verfärbung auf eine Reaktion an der Kathode zurückzuführen ist, welche in ausgeprägtem Maß nur bei bestimmten Ladezuständen und Stromstärken auftritt.

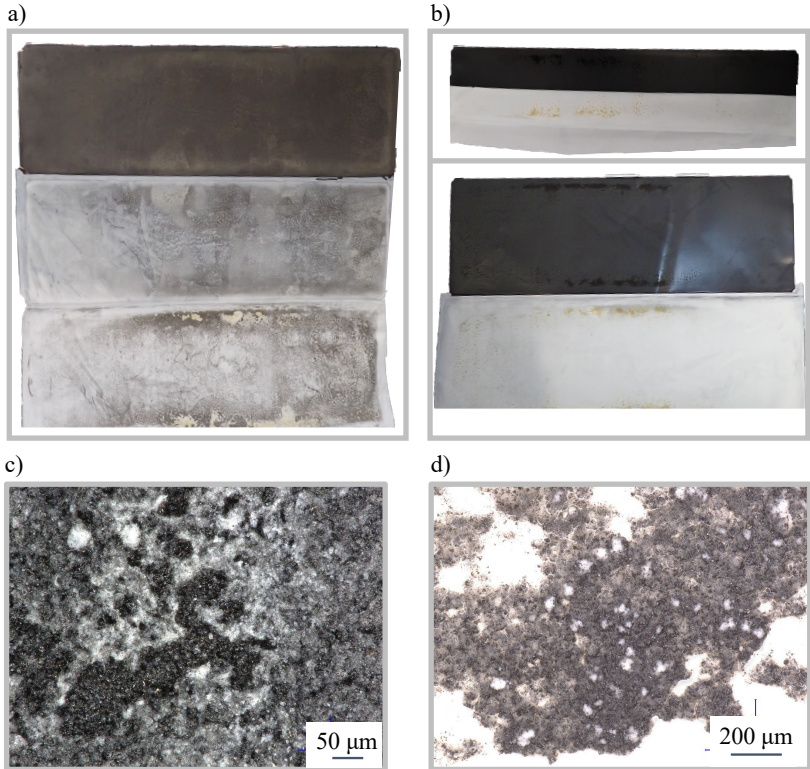


Abbildung 6.5: Optische Post-Mortem Analyse der Zelle G (2C-Ladung zwischen 50 und 85 % SoC)
 a) Aufnahme eines Anoden-Sheets (oben) und des Separators (Mitte und unten) während der Zellöffnung, b) Aufnahme zweier Kathoden-Sheets (jeweils oben) und des Separators (jeweils unten) während der Zellöffnung, c) Mikroskopaufnahme der Anode mit 50 µm Auflösung und d) Mikroskopaufnahme des Separators mit 200 µm Auflösung.

Die Mikroskopaufnahme einer Anode (Abbildung 6.5 c)) zeigt auch hier die flächigeren weißlichen Ablagerungen. Die Aufnahme eines Separators (Abbildung 6.5 d)) zeigt erneut Aktivmaterialrückstände, jedoch auch weißliche Ablagerungen. Die gezeigten Ergebnisse lassen den Rückschluss zu, dass Zelle G in Bezug auf die erfahrenen Schädigungen zwischen Zelle A und E liegt, wobei jedoch für die Zellen E und G im Vergleich zu Zelle A nahezu kein Kapazitätsverlust beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 6.1).

Bei Zelle D (1C-Ladung zwischen 15 % und 85 % SoC) konnten optisch keinerlei Schädigungen festgestellt werden. Ein exemplarisches Bild der Zellöffnung sowie eine Mikroskopaufnahme der Anode sind im Anhang in Abbildung A.9 dargestellt. In Zelle F (2,5C-Ladung zwischen 70 % und 85 % SoC) wurden vereinzelte Ablagerungen auf Anode und Separator festgestellt, wie in Abbildung A.10 im Anhang zu sehen ist. Gemäß den Simulationen ist bei einer 2,5C-Ladung mit dem Auftreten von Lithium-Plating zu rechnen. Dies bestätigt sich auch in der Analyse: Im Vergleich zu Zelle E, die bei gleicher Ladezustandsgrenze mit 2C geladen wurde, zeigt Zelle F optisch eine etwas stärkere Schädigung. Da die Zellen im Vergleich zu systematischen Alterungsstudien nur über einen kurzen Zeitraum zyklert wurden, sind die analysierten Schädigungen erwartungsgemäß gering ausgeprägt und spiegeln sich auch noch nicht in einem Kapazitätsverlust wider.

6.3 Diskussion der Ergebnisse zur Schnellladungs-Untersuchung

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zum Schnellladeverhalten der untersuchten Pouchzelle können durch die folgenden Punkte zusammengefasst werden:

1. Eine Zyklisierung der Zelle im SoC-Bereich zwischen 15 % und 85 % führte bei C-Raten ab 2C zu einer deutlichen Zellschädigung. Diese äußerte sich in Elektrolytverarmung, bräunlicher Verfärbung des Separators sowie ausgeprägten, teils metallisch glänzenden Ablagerungen an Anode und Separator.

Zudem wurde ein stark ausgeprägter Kapazitätsverlust festgestellt. Bei noch höheren Ladeströmen, wie sie in den untersuchten Schnellladeprotokollen angewendet wurden, verstärkte sich der Kapazitätsverlust signifikant.

2. Bei einer Zyklierung im SoC-Bereich zwischen 50 % und 85 % wurde bei einer C-Rate von 2C kein Kapazitätsverlust festgestellt. Zwar traten vereinzelte Schädigungen in Form bräunlicher Verfärbungen des Separators sowie teils metallische Ablagerungen an Anode und Separator auf, diese hatten jedoch noch keine messbaren Auswirkungen auf die Zellkapazität.
3. Bei einer Zyklierung im SoC-Bereich zwischen 70 % und 85 % wurde bei den untersuchten C-Raten von 2C und 2,5C kein Kapazitätsverlust festgestellt. Es traten lediglich vereinzelte lokale Schädigungen auf, die sehr wahrscheinlich Lithium-Plating zuzuordnen sind.

Über die Abhängigkeit der Schädigung der Zelle vom unteren Start-SoC der jeweils betrachteten Ladung wurden in der Literatur keine Hinweise gefunden. Die Wahl der SoC-Bereiche beeinflusst insbesondere das Spannungsfenster, das in den beiden Halbzellen zur Anwendung kommt. In Abbildung 6.6 ist für beide Halbzellen die OCV mit jeweils eingezeichneten SoC-Bereichen dargestellt. Eine Zyklierung im SoC-Bereich von 70 % und 85 % in den beiden Halbzellen beschränkt das OCV-Spannungsfenster der Anode auf etwa 88 mV bis 90 mV (Abbildung 6.6 a) grüner Bereich) und das der Kathode auf etwa 3,98 V bis 4,12 V (Abbildung 6.6 b) grüner Bereich). Eine Zyklierung im SoC-Bereich von 15 % bis 85 % hingegen führt zu OCV-Spannungsbereichen von 88 mV bis 195 mV an der Anode (Abbildung 6.6 a) gelber Bereich) und 3,68 V bis 4,12 V an der Kathode (Abbildung 6.6 b) gelber Bereich). Insbesondere für die Kathode zeigt sich bei einem Start-SoC von 15 % ein deutlich erweiterter Spannungsbereich im Vergleich zum Start-SoC von 70 %. Dies resultiert sehr wahrscheinlich in einer stärkeren Beanspruchung der Kathode für den Start-SoC von 15 %.

Lithium-Plating wird insbesondere bei niedrigen Temperaturen, hohen C-Raten und hohen Ladezuständen begünstigt [10, 11, 137, 138]. Darüber hinaus identifizierten Mao et al. [139] in einer Untersuchung von NMC811-Graphit-Zellen die Graphit-Anode als Hauptursache für Kapazitätsverluste. In der vorliegenden

Studie dieser Arbeit wurde für die Anode im SoC-Bereich von 70 % bis 85 % eine geringere Schädigung festgestellt, als im SoC-Bereich von 15 % bis 85 %. Der mittlere SoC-Bereich von 15 % bis 70 % sollte kein kritisches Spannungsfenster für die Anode darstellen. Daher können Degradations- und Schädigungsprozesse an der Anode auf Basis der dargelegten empirischen Analyse als primäre Ursache der vorliegenden Zellschädigung weitgehend ausgeschlossen werden.

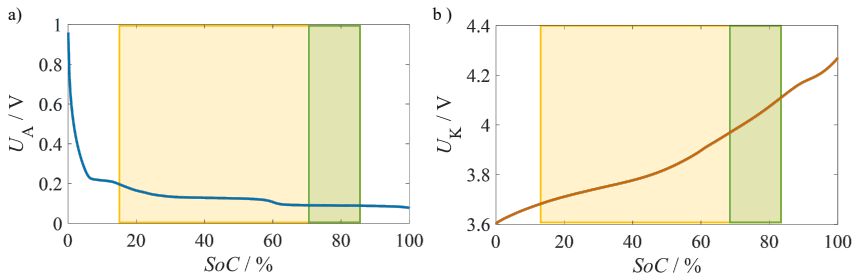


Abbildung 6.6: a) Anoden- und b) Kathoden-OCV bei 25 °C mit eingezeichneten SoC-Bereichen von 15 % bis 85 % in gelb und 70 % bis 85 % in grün.

Als kritisch für die Schnellladung wird neben dem Anodenpotential insbesondere die Temperatur und Wärmefreisetzung genannt [10]. Die untersuchten Zellen wurden mithilfe der Zellhalterungen (siehe Abschnitt 3.1) auf 25 °C gehalten und wiesen eine maximale Außentemperatur in der Zellmitte von 28 °C durch die Wärmefreisetzung bei den hohen Stromraten auf. Gemäß der Simulationen beträgt die maximale Kerntemperatur 32 °C für die Schnellladeprotokolle und 29 °C für die 2C-Ladung. Da die Abweichungen zu 25 °C relativ gering sind, kann die Temperatur als Ursache für die Schädigungen weitgehend ausgeschlossen werden.

Elektrolytverbrauch durch Nebenreaktionen führt zu einer deutlichen Kapazitätsabnahme und zugleich nimmt die Schnellladefähigkeit proportional zur Elektrolytverarmung ab. Mit abnehmendem Elektrolytvolumen steigt die Wahrscheinlichkeit des Lithium-Platings, welches wiederum durch SEI-Wachstum um das geplattete Lithium einen erhöhten Elektrolytverbrauch nach sich zieht. Damit weisen diese Effekte einen sich gegenseitig verstärkenden Effekt auf. [137, 140]

Die beobachtete geringe Elektrolytmenge in den Zellen A-C deutet darauf hin, dass es aufgrund von Nebenreaktionen zu starkem Elektrolytverbrauch in den Zellen kam, welcher wiederum das festgestellte Lithium-Plating und den vorliegenden Kapazitätsverlust begünstigt haben kann. In der Literatur konnten jedoch keine Hinweise darauf gefunden werden, dass bei niedrigeren Ladezuständen ein höherer Elektrolytverbrauch durch Nebenreaktionen stattfindet als bei höheren Ladezuständen.

Eine weitere mögliche Ursache könnten Effekte an der Kathode sein. Die untersuchte Zelle weist eine NMC-Kathode auf. Zu dieser Chemie ist in der Literatur insbesondere eine Migration der Übergangsmetalle (Nickel und Mangan) durch den Elektrolyten zur Anode bekannt. An der Anode können diese Übergangsmetalle unter anderem das SEI-Wachstum begünstigen und somit zum Elektrolytverbrauch beitragen. Jedoch wird in der Literatur aufgeführt, dass dieses Phänomen insbesondere bei hohen Zellspannungen und damit verbunden hohen Ladezuständen auftritt [137, 141]. Diese Beschreibungen in der Literatur sind somit nicht passend zu den in dieser Untersuchung festgestellten Zusammenhängen.

Die in dieser Dissertation durchgeführte Untersuchung zeigt auf, dass auch der untere Ladezustand beim Schnellladen einen maßgeblichen Einfluss auf die Alterung und Schädigung von Lithium-Ionen-Zellen haben kann – ein Zusammenhang, der in der bisherigen Literatur kaum beschrieben ist. Es konnte empirisch nachgewiesen werden, dass eine Zyklierung im SoC-Bereich von 15 % bis 85 % bei hohen C-Raten zu signifikanten Zellschäden und Kapazitätsverlusten führt. Diese äußern sich insbesondere in Elektrolytverarmung, Ablagerungen an Anode und Separator sowie einer deutlichen Kapazitätsabnahme. Demgegenüber liegt bei höheren unteren SoC-Grenzen (50 % und 70 %) selbst bei vergleichbaren oder höheren C-Raten kein signifikanter Kapazitätsverlust vor, wenngleich auch in diesen Fällen erste Alterungsanzeichen in Form lokaler Schädigungen nachweisbar waren.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass sehr wahrscheinlich kein weit verbreiteter Mechanismus wie Lithium-Plating infolge kritischer Anodenpotentiale oder zu niedriger Temperaturen für die beobachteten Effekte verantwortlich sind. Vielmehr könnte ein verstärkter Elektrolytverbrauch durch Nebenreaktionen

bei niedrigen Ladezuständen eine wesentliche Rolle spielen, wobei sich Elektrolytverarmung und Plating gegenseitig negativ beeinflussen. Alternative Erklärungsansätze, wie die Migration von Übergangsmetallen aus der NMC-Kathode, scheinen aufgrund ihrer bekannten Abhängigkeit von hohen Ladezuständen die beobachtete Problematik im niedrigen SoC-Bereich nicht erklären zu können.

Zukünftige Schnellladestrategien sollten nicht nur obere Ladegrenzen, sondern auch untere SoC-Schwellen berücksichtigen, da die in dieser Dissertation durchgeführte empirische Untersuchung einen klaren Zusammenhang zwischen der Zellalterung und dem gewählten unteren SoC-Grenzwert bei Schnellladeanwendungen aufzeigt. Auf diese Weise kann die Lebensdauer und Sicherheit von Lithium-Ionen-Zellen gezielt verbessert werden. Da dieser Zusammenhang bislang in der Literatur nicht beschrieben ist, konnte er im Rahmen des in dieser Arbeit entwickelten Modells noch nicht abgebildet werden. Zudem ist das vorgestellte Modell derzeit auf Degradationsmechanismen beschränkt, die direkt mit den Halbzellpotentialen verknüpft sind – wie etwa das Lithium-Plating bei 0 V – und kann somit andere, potentiell relevante Effekte nicht erfassen.

Abschließend zeigt die durchgeführte empirische Studie, dass das entwickelte Modell in der Lage ist, Lithium-Plating für mehrere untersuchte Zellen zuverlässig vorherzusagen. Die beobachteten Degradationserscheinungen bei den Zellen, die in einem SoC-Bereich von 15 % bis 85 % geladen wurden, gehen jedoch unerwartet über ausschließliches Lithium-Plating hinaus und sind mit dem vorliegenden Modell nicht zu beschreiben. Vielmehr lassen sie sich vermutlich auf bislang nicht identifizierte Effekte oder ein möglicherweise nicht für Schnellladung geeignetes Zelldesign zurückführen. Insgesamt stellt das Modell eine fundierte Ausgangsbasis zur Simulation des Zellverhaltens unter Berücksichtigung der Halbzellpotentiale dar. Eine sinnvolle Weiterentwicklung des Modells könnte beispielsweise in der Integration der komplexen gekoppelten Degradationsmechanismen liegen, um langfristige Alterungseffekte realistischer abbilden zu können.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Betriebsfenster einer 60 Ah Pouchzelle für den Fahrzeugeinsatz mittels eines echtzeitfähigen lokal aufgelösten elektrisch-thermischen Halbzell-Modells untersucht und identifiziert. Die Parametrierung des Modells erfolgte auf Halbzellebene durch Experimentalzellen, in denen die aus der Pouchzelle entnommenen Elektroden gegen eine Lithium-Referenzelektrode vermessen werden. Zur reproduzierbaren und aussagekräftigen Charakterisierung auf Halbzellebene wurde eine Experimentalzell-Methodik entwickelt und fundierte Untersuchungen zu den Halbzell-Impedanzen durchgeführt. Zur Bewertung der Übertragbarkeit von Messungen an der Experimentalzelle auf die Pouchzelle wurde das Impedanz- und Leistungsverhaltens der beiden Zelltypen systematisch verglichen. Mithilfe des entwickelten und validierten Simulationsmodells wurden anschließend Studien zur Betriebsfenster-Identifikation und zu Schnellladeszenarien durchgeführt. Abschließend erfolgte eine experimentelle Validierung des Schnellladeverhaltens, ergänzt durch eine optische Post-Mortem-Analyse zur Untersuchung möglicher Zellschädigungen.

7.1 Zusammenfassung

Für die fundierte Untersuchung der beiden Halbzellen und der darauf aufbauenden Modellparametrierung wurde ein Prüfstand zur Vermessung der Experimentalzellen aufgebaut, der automatisierte Zyklierungen und Impedanzmessungen sowie eine direkte Temperierung der Experimentalzellen ermöglicht. Zur Ermittlung eines für die Zielsetzung dieser Arbeit geeigneten Aufbaus der Experimentalzellen wurde eine systematische Aufbauvariation durchgeführt. Dabei konnte gezeigt

werden, dass eine höhere Elektrolytmenge grundsätzlich zu einer geringeren Impedanz und einem verbesserten Leistungsverhalten, d. h. zu höheren entnehmbaren Kapazitäten bei höheren Stromraten, führt. Allerdings existiert für jeden der untersuchten Separatoren eine ideale Elektrolytmenge, da bei zu hohen Mengen die Impedanz und das Leistungsverhalten wieder schlechter werden. Weiterhin weisen dünnere Separatoren ein besseres Leistungsverhalten auf als dickere. Als Kompromiss zwischen der Performance der Zellen sowie der Qualität der Halbzell-Impedanzen wurde für die weiteren Experimentalzellen ein Standardaufbau definiert, welcher aus den entnommenen Elektroden der Pouchzelle sowie einem kommerziell erhältlichen Separator mit verbauter Lithium-Ringreferenz und einem kommerziellen Elektrolyten besteht. Durch diesen Aufbau der Experimentalzellen ist eine zuverlässige und schnelle Übertragbarkeit sowie Anwendung der Methodik auf zukünftige weitere Zellen gewährleistet.

Um die initialen Zell-zu-Zell-Streuungen der gebauten Experimentalzellen zu verringern, wurden verschiedene Nachformierungsprotokolle untersucht. Mithilfe dieser Protokolle konnte die Reproduzierbarkeit der Experimentalzellen in Hinblick auf Impedanz und Kapazität deutlich erhöht werden. Es wurde ein Standardprotokoll entwickelt, durch welches ein reproduzierbarer Ausgangszustand für die Charakterisierungen in dieser Arbeit bei gleichzeitig möglichst geringem Zeitaufwand erreicht wird. Jede gebaute Experimentalzelle durchlief direkt nach dem Zusammenbau dieses Standardprotokoll. Die Streuung des Polarisationswiderstandes zwischen den Experimentalzellen betrug ohne das Nachformierungsprotokoll 9 % und nach der Nachformierung nur noch 1 %.

Die mittels der Experimentalzellen gemessenen Halbzell-Impedanzen wurden eingehend analysiert, um deren Eignung zur Parametrierung eines Halbzellmodells zu bewerten. In einem ersten Schritt wurde die korrekte Nachbildung der Vollzelle aus den beiden Halbzellen verifiziert. Hierzu wurden die beiden zur Lithium-Referenz hin gemessenen Halbzellen addiert und es konnte gezeigt werden, dass die Summe in sehr guter Näherung die direkt an der Vollzelle gemessene Impedanz ergibt. Somit war es möglich für alle weiteren Messungen nur die Vollzell- und Kathoden-Impedanz zu messen und die Anoden-Impedanz aus diesen beiden zu berechnen. In den Anoden-Impedanzen konnten in dieser Arbeit

sogenannte *Inductive Loops* (IL) festgestellt werden, welche auch in der Literatur beschrieben sind. Als Ursache für das Auftreten der IL in den Anoden-Impedanzen konnten im Rahmen dieser Arbeit das inhomogene elektrische Feld durch die Lage der Lithium-Ringreferenz sowie stark unterschiedlich große Werte der beiden gegenüberliegenden Halbzell-Impedanzen festgestellt und eine Abhängigkeit von der „Alterung“ der Referenz beobachtet werden. Durch Messungen an symmetrischen Zellen konnte das Auftreten von ILs auch an der Kathode gezeigt und somit Elektrodenprozesse an der Anode endgültig als Ursache für die IL ausgeschlossen werden.

Um die experimentelle Übertragbarkeit der Ergebnisse von Experimentalzellen auf Pouchzellen, die zwar auf denselben Elektroden-Sheets basieren, jedoch mit unterschiedlichen Separatoren und Elektrolyten aufgebaut sind, zu überprüfen, wurden systematische Vergleiche des Impedanz- und Leistungsverhaltens der beiden Zellen durchgeführt. In einem SoC-Bereich von 30 % bis 95 % bei 25 °C weisen die beiden Zelltypen einen nahezu konstanten Realteilversatz der Impedanzen auf, welcher sehr wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Separatoren verursacht wird. Die Experimentalzellen besitzen hierbei die größeren ohmschen Widerstände. Das Diffusionsverhalten ist nur geringfügig unterschiedlich. Für SoCs < 30 % treten verstärkte Unterschiede im Polarisations- und Diffusionsverhalten auf, da der Einfluss der unterschiedlichen Elektrolyte stärker in den Vordergrund tritt. Für tiefere Temperaturen verstärken sich die Unterschiede zwischen den beiden Zelltypen für alle SoCs. Im Leistungsverhalten zeigt der Vergleich der beiden Zelltypen unterschiedliche Ergebnisse für dynamische Strombelastungen und Konstantstrombelastungen. Bei dynamischen Strombelastungen (wie Puls- oder Fahrprofilen) weisen die Experimentalzellen bedingt durch den erhöhten ohmschen Widerstand deutlich erhöhte Überspannungen auf, weshalb keine direkten Rückschlüsse vom Experimentalzellverhalten auf die Pouchzelle möglich sind. Bei Konstantstrombelastungen mit Stromraten unter C/4 weisen die beiden Zelltypen ein nahezu identisches Leistungsverhalten auf, wohingegen für höhere Stromraten deutlich erhöhte Überspannungen bei den Experimentalzellen auftreten und damit für diese Belastungen keine Übertragbarkeit der Ergebnisse mehr

auf die Pouchzelle möglich ist. Hierfür sind sehr wahrscheinlich der unterschiedliche Separator, das unterschiedliche Diffusionsverhalten und die nicht ideale flächige Kontaktierung der Experimentalzelle die Ursache. Somit kann lediglich für geringe Konstantstrombelastungen eine direkte Übertragung des Experimentalzellverhaltens auf die Pouchzelle erfolgen. Der Entropiekoeffizient kann übereinstimmend mit beiden Zelltypen bestimmt werden, wobei die Experimentalzelle die zusätzliche Bestimmung der Entropiekoeffizienten der beiden Elektroden in einer Messung zusammen mit der Gesamtzelle ermöglicht und damit eine effektive Zeitersparnis darstellt.

Das Pouchzellverhalten soll auf Basis der beiden Halbzellen simuliert werden, wobei die Parametrierung dieser mittels Experimentalzellen umgesetzt wird. Hierzu wurde ein echtzeitfähiges, lokal aufgelöstes elektrisch-thermisches Modell auf Halbzellenebene in MATLAB entwickelt, das in dieser Form bislang in der Literatur nicht beschrieben ist. Bei der Parametrierung der beiden Halbzellen mittels Experimentalzellen wurden die grundlegenden Materialeigenschaften der Elektroden durch die Verwendung des Kettenleitermodells im ESB berücksichtigt. Die Ortsauflösung erfolgt in Form einer Betrachtung der 2D-Schnittebene der großformatigen Pouchzelle und ermöglicht die Berücksichtigung von Inhomogenitäten zur Simulation des gekoppelten elektrisch-thermischen Verhaltens. Das elektrische Modell ist aus ideal parallelverschalteten Einheitszellen aufgebaut, die jeweils das Verhalten der beiden Halbzellen mittels Widerständen und RC-Elementen simulieren. Das vom Projektpartner bereitgestellte thermische Finite-Differenzen-Modell erhält aus dem elektrischen Modell die errechnete Wärmefreisetzung und berechnet aus dieser sowie der vorgegebenen Randbedingungen die aktualisierte Temperatur der einzelnen Elemente und übergibt diese wiederum an das elektrische Modell. Beide Modelle können mit einer abweichenden Anzahl an Elementen örtlich diskretisiert werden und ergänzend unterschiedliche zeitliche Diskretisierungen aufweisen. Zur Kompensation des nahezu konstanten Realteilversatzes zwischen Experimental- und Pouchzellen, der sehr wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Separatordicken zurückzuführen ist, wurde für jede Temperatur und jeden Ladezustand der gemittelte ohmsche Versatz für alle Frequenzen größer als 2 Hz berechnet. Anschließend wurden diese Werte nochmals für jede Temperatur

über alle Ladezustände gemittelt, um für jede Temperatur einen ohmschen Widerstand zu erhalten. Dieser Wert wurde als ohmscher Korrekturfaktor in das Modell implementiert. Mithilfe des beschriebenen entwickelten Modells kann schließlich das Pouchzellverhalten auf Basis der örtlich aufgelösten Halbzellen erfolgen.

Zur Überprüfung der Modellgüte erfolgte die Validierung des Modells für verschiedene Betriebsfälle der Pouchzelle. Das Spannungsverhalten der Pouchzelle kann bei dynamischen Stromprofilen wie Pulsen und Fahrprofile durch das Modell sehr präzise simuliert werden. Insbesondere im Temperaturbereich von 10 °C bis 25 °C und Ladezuständen über 30 % liegen die gemittelten Fehler im Bereich weniger mV. An einzelnen Beispielen konnte zudem gezeigt werden, dass der eingeführte Korrekturfaktor zu einer deutlichen Reduktion des Fehlers der Simulation gegenüber den experimentellen Daten führt. Die Ungenauigkeit der Simulationsergebnisse nimmt mit zunehmender Pulsdauer und Stromstärke sowie abnehmenden Ladezuständen zu. Die Ursachen hierfür sind vermutlich einerseits das unterschiedliche Diffusionsverhalten der Experimental- und Pouchzellen sowie andererseits die mit 5 mHz nicht ausreichend geringe niedrigste Frequenz der zugrundeliegenden Impedanzwerte, wodurch das Diffusionsverhalten experimentell nicht vollständig erfasst ist und somit auch durch das ESB nur unvollständig beschrieben werden kann. Die vergleichsweise höhere Abweichung der Simulation bei niedrigen Temperaturen und Ladezuständen resultiert aus den zunehmenden Abweichungen im Impedanzverhalten der beiden Zelltypen bei diesen Betriebszuständen. Bei Temperaturen über 10 °C sowie Ladezuständen größer 30 % kann das Spannungsverhalten bei schnellen Stromwechseln mit hoher Genauigkeit simuliert werden. Für diese Betriebsbedingungen weisen die beiden Zelltypen eine hohe Übereinstimmung im Impedanzverhalten auf. Aufgrund der Abweichung des Diffusionsverhaltens weisen die Simulationen bei Konstantstrombelastungen mit 10 mV bis einige hundert mV höhere mittlere Fehler auf als bei dynamischen Stromprofilen. Besonders die stark von der OCV geprägte Form der simulierten Spannungskurven trägt zur Abweichung zum Experiment bei. Dennoch bildet das Modell das reale Spannungsverhalten auch bei Konstantstrombelastungen mit Stromstärken bis ca. 2C insgesamt ausreichend zuverlässig ab. Die fehlende Eindeutigkeit des Impedanz-Fits, insbesondere im Niederfrequenzbereich, sowie die

Ungenauigkeit des Fits aufgrund der in den Anoden-Impedanzen vorhandenen ILs beeinflussen das resultierende Spannungsverhalten bei Konstantstrombelastungen, wohingegen für dynamische Strombelastungen nahezu kein Einfluss erkennbar ist. Die Sensitivität des Modells gegenüber dieser Einflussgrößen sollte bei der Interpretation der Ergebnisse bedacht werden und insbesondere für niedrigere Temperaturen muss der Einfluss des IL auf den Fit berücksichtigt werden, da für diese Fälle die ILs besonders stark ausgeprägt sind. Trotz dieser Unsicherheiten liegt die Schwankung der Anodenspannung für dynamische Belastungen bei wenigen mV und selbst im maximalen Fall bei einer Belastung von über 2C in einem WLTP-Zyklus bei Werten unterhalb von 16 mV. Bei Konstantstrombelastungen liegen höhere Abweichungen vor, wobei die maximale Abweichung bei 2C 24 mV beträgt. Insgesamt weist das Modell trotz der genannten Einschränkungen eine ausreichende Genauigkeit bei Konstantstrombelastungen und für dynamische Stromprofile eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem realen Zellverhalten auf.

Mithilfe des validierten Modells wurden schließlich die Betriebsfenster der Pouchzelle für kurzzeitige Belastungen von einigen Sekunden sowie Langzeitbelastungen untersucht. Durch die Berücksichtigung der Halbzellspannungen konnten für verschiedene Betriebsfälle sichere Betriebsfenster identifiziert und beispielsweise die maximal zulässigen Stromwerte für Pulsbelastungen und Ladevorgänge bestimmt werden, die keine Zellschädigungen verursachen. Zudem ermöglicht die Analyse mit unterschiedlichen Anoden-Grenzwerten, definiert als Abstand zur theoretischen Lithium-Platinggrenze von 0 V, eine Berücksichtigung der Modellsensitivität in Bezug auf den Fit der Anoden-Impedanz. Darüber hinaus konnte ein Schnellladeprotokoll unter Einbeziehung der Anodenspannung simulativ entwickelt werden, welches im Vergleich zu einer herkömmlichen 2C-CC-CV-Ladung eine verkürzte Ladezeit bei gleichzeitiger Vermeidung von Lithium-Plating vorhersagt.

Dieses Schnellladeprotokoll wurde für zwei Anoden-Grenzwerte (10 mV und 20 mV) im Vergleich zu einer 2C-Ladung in einem SoC-Bereich von 15 % bis 85 % experimentell untersucht und einer optischen Post-Mortem-Analyse unterzogen. Bei allen drei Ladeprotokollen wiesen die Zellen eine starke Kapazitätsabnahme, Elektrolytverarmung, bräunliche Verfärbung des Separators sowie ausgeprägte,

teils metallisch glänzende Ablagerungen an Anode und Separator auf. Die Schädigungen sind bei den Zellen mit den Schnellladeprotokollen, bei denen höhere Ladeströme vorlagen, stärker ausgeprägt. Um diese starken unerwarteten Schädigungen empirisch genauer zu untersuchen, wurden weitere Zellen mit 2C in unterschiedlichen SoC-Bereichen zyklisiert. Bei der Zyklisierung im SoC-Bereich von 50 % bis 85 % wurde noch kein Kapazitätsverlust, jedoch bereits vereinzelte Schädigungen in Form bräunlicher Verfärbungen des Separators sowie teils metallische Ablagerungen an Anode und Separator festgestellt. Eine Zyklisierung im SoC-Bereich von 70 % bis 85 % führte bei einer Stromstärke von 2C sowie 2,5C nur zu vereinzelten lokalen Schädigungen, die vermutlich Lithium-Plating zugewiesen werden können. Bei der betrachteten Anzahl Zyklen zeigten sich jedoch noch keine messbaren Kapazitätsverluste. Bei 2,5C sagt das Modell ein Unterschreiten der Anodenspannung von 0 V voraus. Das bei dieser Stromstärke erwartete Lithium-Plating konnte experimentell durch die Post-Mortem-Analyse bestätigt werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der untere Ladezustand beim Schnellladen einen maßgeblichen Einfluss auf die Alterung und Schädigung von Lithium-Ionen-Zellen haben kann. Dies spricht gegen Lithium-Plating infolge kritischer Anodenpotentiale oder zu niedriger Temperaturen als Ursache für die beobachteten Effekte. Vielmehr könnte ein verstärkter Elektrolytverbrauch durch Nebenreaktionen bei niedrigen Ladezuständen eine wesentliche Rolle spielen, wobei sich Elektrolytverarmung und Plating gegenseitig negativ beeinflussen. Auf einen solchen Mechanismus konnten in der Literatur jedoch keine Hinweise gefunden werden. Alternative Erklärungsansätze, wie die Migration von Übergangsmetallen aus der NMC-Kathode, scheinen aufgrund ihrer bekannten Abhängigkeit von hohen Ladezuständen die beobachtete Problematik im niedrigen SoC-Bereich nicht erklären zu können. Die durchgeführte empirische Studie zeigt dennoch, dass das entwickelte Modell in der Lage ist, Lithium-Plating für mehrere untersuchte Zellen zuverlässig vorherzusagen.

7.2 Ausblick

Zur Verbesserung der Modellgenauigkeit auch für Konstantstrombelastungen sollte die Qualität der Parametrierungsdaten im diffusiven Bereich erhöht werden. Der erste Ansatz hierzu wäre die Wahl niedrigerer Frequenzen in den Impedanzmessungen. Um die Modellgenauigkeit auf Kosten der einfachen Umsetzung und Übertragbarkeit auf neue Zellen zu erhöhen, könnten Anpassungen an Separator und Elektrolyten der Experimentalzellen erfolgen. Die Abweichung der Diffusion könnte reduziert werden, indem der Elektrolyt der Pouchzelle auch in den Experimentalzellen verwendet wird – entweder durch direkte Entnahme, sofern technisch möglich, oder alternativ durch Analyse und anschließende Reproduktion des Elektrolyten. Aufgrund der hierfür nötigen aufwendigen Analysen des Elektrolyten, würde dies den nötigen Parametrierungsaufwand jedoch deutlich erhöhen. Zusätzlich könnte der Separator der Pouchzelle entnommen und für den Bau der Experimentalzellen genutzt werden. Hierdurch würde eine verbesserte Vergleichbarkeit des Leistungsverhaltens der beiden Zelltypen erwartet. Die Qualität der Halbzell-Impedanzen würde mit einem solchen dünneren Separator im Vergleich zu dem in dieser Arbeit genutzten jedoch sehr wahrscheinlich sinken.

Eine Reduktion oder sogar vollständige Vermeidung der ILs in den Anoden-Impedanzen würde zu einer deutlichen Verbesserung der Aussagekraft der Anodenspannung führen, da die Unsicherheit des Impedanz-Fits stark sinken würde. Zukünftige Untersuchungen und Verbesserungen der Halbzell-Impedanzen würden damit zu einer Steigerung der Aussagekraft des Modells führen.

Für zukünftige weitere Modellentwicklungen wäre zudem die Integration von Degradationsmechanismen zielführend, um auch langfristige Alterungseffekte realistischer abbilden zu können. Im derzeitigen Modellstand können lediglich direkt an die Halbzellpotentiale gekoppelte Effekte, wie das Lithium-Plating, berücksichtigt werden. Wie die empirische Studie in dieser Arbeit gezeigt hat, reicht dies jedoch nicht immer aus, um das tatsächliche Zellverhalten unter extremeren Belastungen und weiteren ablaufenden Nebenreaktionen korrekt vorherzusagen. Zukünftige Schnellladestrategien sollten nicht nur obere Ladegrenzen, sondern

auch untere SoC-Schwellen berücksichtigen, bei denen bislang nicht identifizierte Effekte ablaufen, die einen hohen Elektrolytverbrauch und in Wechselwirkung mit diesem Lithium-Plating zur Folge haben und eventuell mit dem Kathodenpotential verknüpft sind.

A Anhang

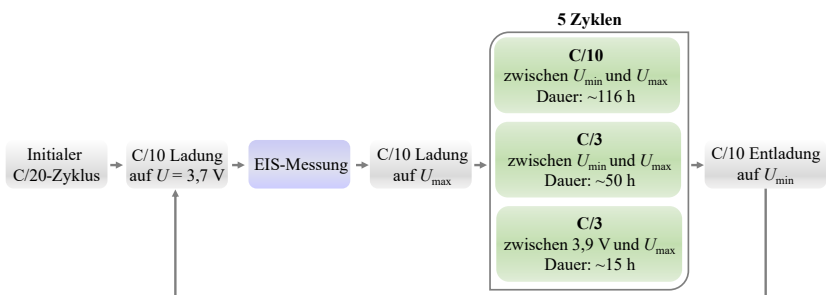


Abbildung A.1: Schematischer Ablauf der untersuchten Nachformierungsprotokolle.

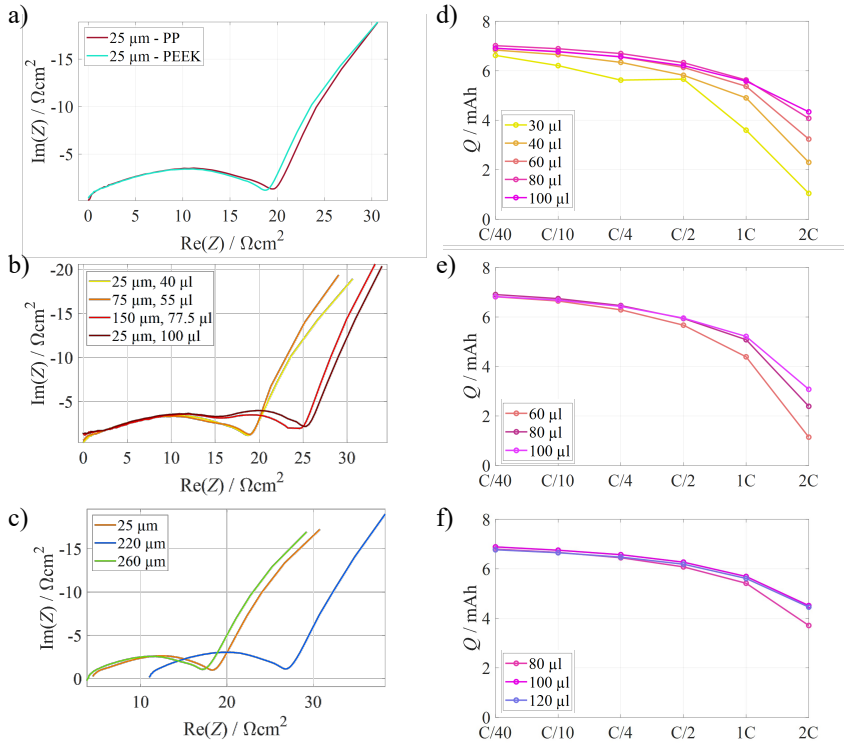


Abbildung A.2: Übersicht zu zentralen Ergebnissen der Experimentalzellen-Aufbauvariation bei 25 °C. a) Impedanzen bei SoC 60 % für 25 μm Separator im PP und PEEK Insulation Sleeve. b) Impedanzen bei SoC 60 % mit abgezogenem ohmschen Widerstand für Zellen mit unterschiedlichen Separatordicken und gleichem Elektrolyt-zu-Separatordicke-Verhältnis. c) Impedanzen bei SoC 60 % für Zellen mit 100 μl Elektrolyt und unterschiedlichen Separatoren. (d-e) Ladekapazitäten für unterschiedliche Elektrolytmengen für den 25 μm Separator (d), 220 μm Separator (e) und 260 μm Separator (f).

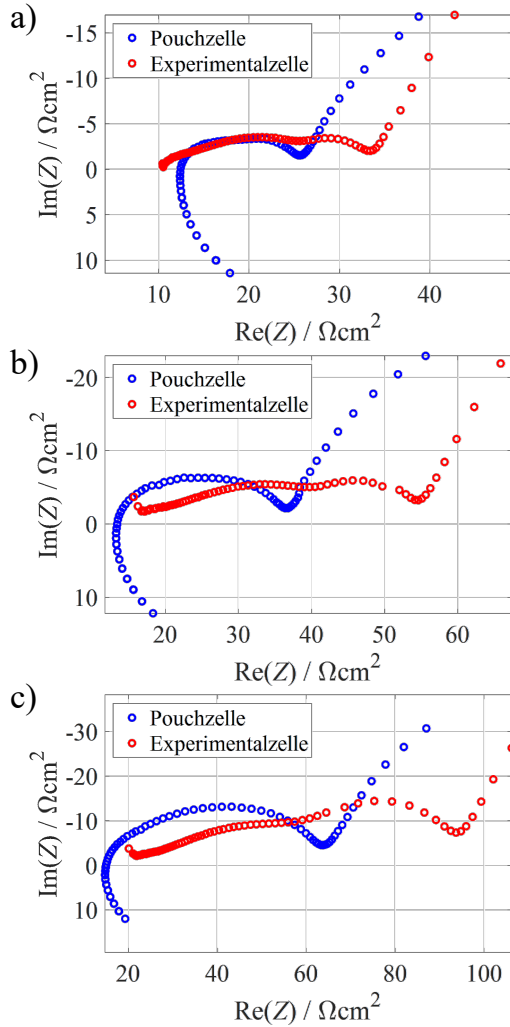


Abbildung A.3: Darstellung der Impedanzen von Pouchzelle und Experimentalzelle im Nyquist-Diagramm für a) 25 °C und SoC 20 % b) 10 °C und SoC 90 % und c) 0 °C und SoC 90 %. Das Ansteigen der Experimentalzell-Impedanz bei den hohen Frequenzen für die beiden Fälle b) und c) ist auf Messfehler und nicht auf elektrochemische Prozesse zurückzuführen.

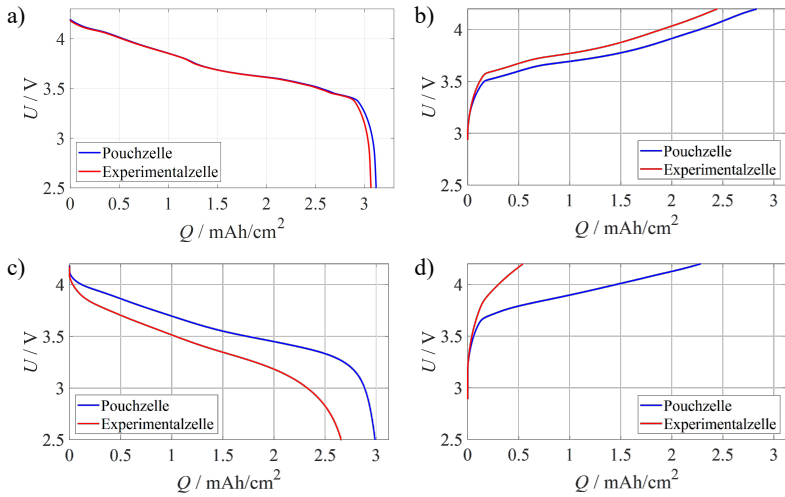


Abbildung A.4: Darstellung der Spannung über der Lademenge von Pouch- und Experimentalzelle für 25 °C und a) Entladung mit C/40, b) Ladung mit C/2, c) Entladung mit 1C und d) Ladung mit 2C.

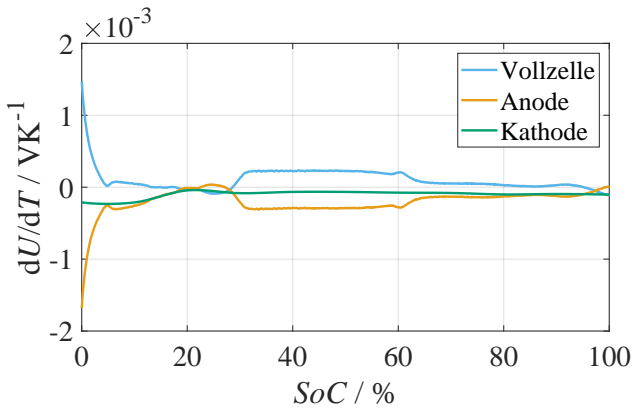


Abbildung A.5: Auftragung der im Modell genutzten Entropiekoeffizienten über dem SoC.

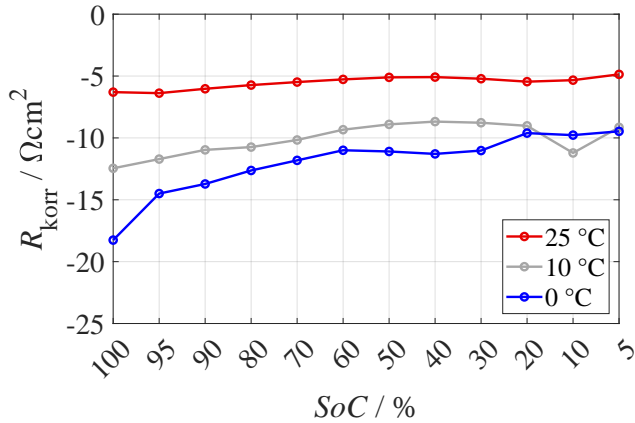


Abbildung A.6: Auftragung der berechneten Realteildifferenz zwischen Pouch- und Experimentalzelle über dem SoC für 25 °C, 10 °C und 0 °C.

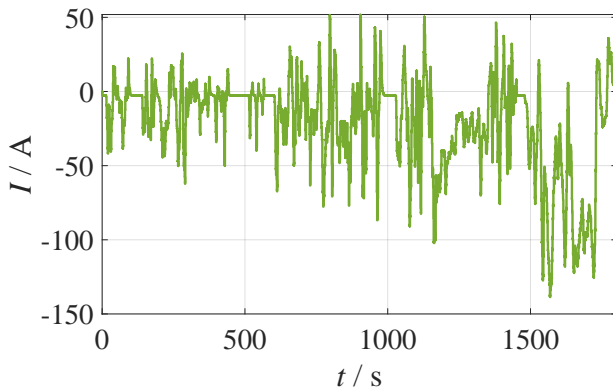


Abbildung A.7: Stromverlauf über der Zeit für einen WLTP-Zyklus.

Tabelle A.1: Zusammenfassung der Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor im Vergleich zum Experiment für verschiedene Konstantstrombelastungen.

Konstantstrombelastung		Gemittelter Fehler	Gewählte Beispiele
25 °C	Ladung	C/4	11,41 mV
		C/2	10,26 mV
		1C	11,68 mV (a)
		2C	34,75 mV (b)
	Entladung	C/4	20,14 mV
		C/2	25,28 mV
		1C	36,71 mV (c)
		2C	109,56 mV
10 °C	Ladung	C/2	29,94 mV
		1C	38,03 mV
		2C	56,97 mV
	Entladung	C/2	20,12 mV (d)
		1C	36,03 mV
		2C	247,60 mV
0 °C	Entladung	C/2	25,28 mV
		1C	93,65 mV
		2C	348,30 mV

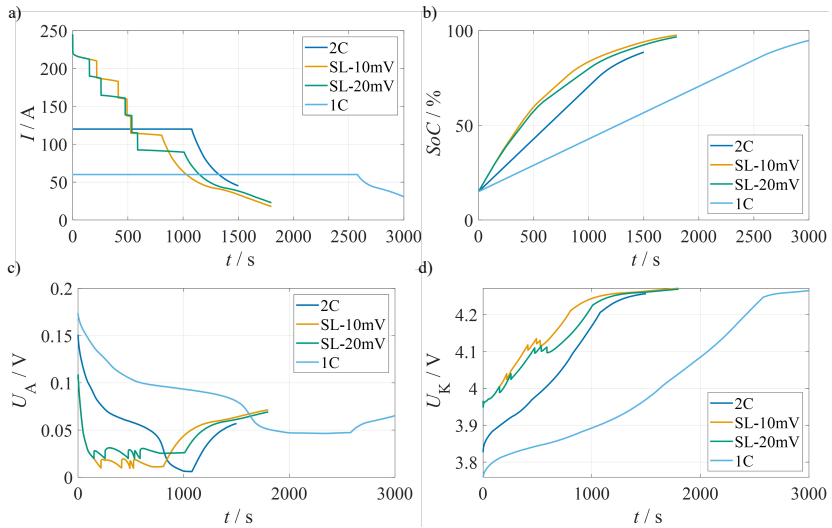


Abbildung A.8: Vergleich des zeitlichen SoC-, Strom-, und Halbzellspannungsverlaufs der Simulationen ab SoC 15 % für die 2C-, 1C- sowie die beiden Schnellladungen (SL-10mV und SL-20mV) über der Zeit.

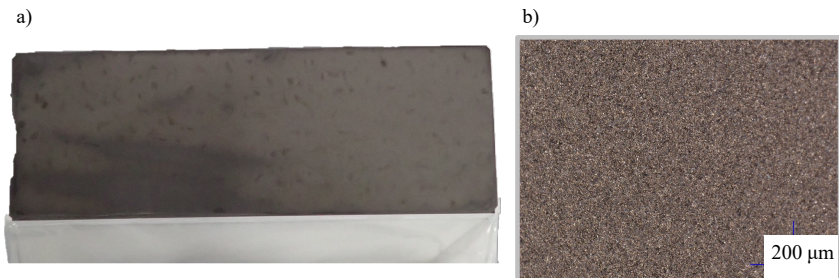


Abbildung A.9: Optische Post-Mortem Analyse der Zelle D (1C-Ladung zwischen 15 und 85 % SoC
a) Aufnahme eines Anoden-Sheets während der Zellöffnung und b) Mikroskopaufnahme einer Anode mit 200 μm Auflösung.

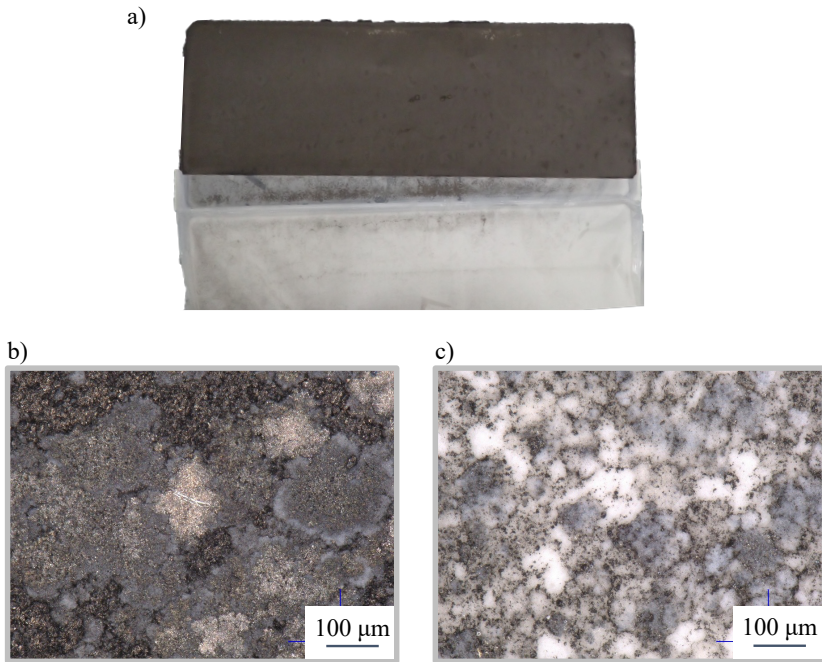


Abbildung A.10: Optische Post-Mortem Analyse der Zelle F (2,5C-Ladung zwischen 70 und 85 % SoC a) Aufnahme eines Anoden-Sheets (oben) und Separators (unten) während der Zellöffnung, b) Mikroskopaufnahme einer Anode mit 100 µm Auflösung und c) Mikroskopaufnahme eines Separators mit 100 µm Auflösung.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Funktionsweise einer LIB.	8
2.2	Zusammensetzung Vollzellspannung.	10
2.3	Beispielkurven für Verluste.	15
2.4	Prinzipielle Funktionsweise der EIS.	22
2.5	Aufbau der EL-Cells.	26
2.6	Berechnungsprinzip des Entropiekoeffizienten aus qOCV.	29
2.7	Übersicht grundlegender Ersatzschaltbildelemente.	31
2.8	Schematische Darstellung des Kettenleitermodells.	35
3.1	Pouchzellen-Prüfstand.	40
3.2	Experimentalzellen-Prüfstand.	42
3.3	Schritte von Zellöffnung zur Elektrodenpräparation.	46
3.4	Vergleich der Impedanzen bei 3,7 V und 25 °C von neun Experimentalzellen vor und nach der Formierung.	53
3.5	Schematischer Ablauf des entwickelten Standard-Nachformierungsprotokolls.	55
3.6	Übersicht zu zentralen Ergebnissen der durchgeführten Aufbauvariation der Experimentalzellen.	58
3.7	Vergleich der Addition der Halbzell-Impedanzen zur gemessenen Vollzelle.	62
3.8	Schematische Darstellung eines Schnitts durch einen aufgebauten PAT-Core.	64
3.9	Gemessene Anoden-Impedanzen für verschiedene Ladezustände bei drei unterschiedlichen Temperaturen.	66
3.10	Vergleich der direkt gemessenen und berechneten Halbzell-Impedanzen.	67
3.11	Halbzell-Impedanzen aus symmetrischen Zellen für Anode und Kathode.	69

3.12	Vergleich der Impedanzen von Pouch- und Experimentalzelle beispielhaft für einen Ladezustand und Temperatur.	71
3.13	Vergleich der Real- und Imaginärteildifferenzen der Impedanzen von Pouch- und Experimentalzelle für drei Ladezustand und Temperatur Kombinationen.	73
3.14	Auftragung der Spannung über dem Ladezustand für zwei Ladungen und zwei Entladungen verschiedene C-Raten.	75
3.15	Vergleich des Spannungsverhaltens von Pouch- und Experimentalzelle für einen beispielhaften Pulsverlauf und einen WLTP-Zyklus.	76
3.16	Vergleich des potentiometrisch bestimmten Entropiekoeffizienten von Pouch- und Experimentalzelle.	79
4.1	Übersicht über die Modellebene der Pouchzelle.	85
4.2	Übersicht über die Struktur des Gesamtmodells.	86
4.3	Übersicht über die Messdatenverarbeitungsschritte des elektrischen Modells.	87
4.4	Übersicht über die möglichen Temperierungsrandbedingungen des thermischen Modells.	96
4.5	Exemplarische Darstellung von Temperatur- und Ladezustandsverteilungen entlang der betrachteten Zellebene für zwei verschiedene Kühlszenarien.	99
5.1	Vergleich von Simulation und Pouchzell-Messungen für vier beispielhafte Pulsbelastungen.	103
5.2	Vergleich von Simulation und Pouchzell-Messungen für vier beispielhafte WLTP-Zyklen.	107
5.3	Vergleich von Simulation und Pouchzell-Messungen für vier beispielhafte Konstantstrombelastungen.	110
5.4	Darstellung einer Varianz im Anoden-Impedanzfit für einen SoC von 50 % und 25 °C.	116
5.5	Darstellung der Auswirkung der Varianz im Anoden-Impedanzfit auf die resultierende simulierte Anodenspannung.	117
5.6	Darstellung simulierter Betriebsfenster für kurzzeitige Belastungen. .	120
5.7	Darstellung des temperaturabhängigen maximalen Ladestroms für eine Ladung ab SoC 15 % und verschiedene Anoden-Grenzwerte.	122

5.8	Vergleich des simulierten Strom-, Ladezustands- und Spannungsverlauf für eine 2C-CC-CV-Ladung und drei Varianten des Schnellladeprotokolls.	124
6.1	Vergleich der entnehmbaren Kapazität über den Zyklen der untersuchten Ladeprotokolle.	130
6.2	Optische Post-Mortem Analyse der Zelle A (2C-Ladung zwischen 15 % und 85 % SoC).	132
6.3	Optische Post-Mortem Analyse der Zelle B (Schnellladeprotokoll mit 10 mV Anoden-Grenzspannung zwischen 15 % und 85 % SoC) und Zelle C (Schnellladeprotokoll mit 20 mV Anoden-Grenzspannung zwischen 15 % und 85 % SoC).	134
6.4	Optische Post-Mortem Analyse der Zelle E (2C-Ladung zwischen 70 und 85 % SoC).	135
6.5	Optische Post-Mortem Analyse der Zelle G (2C-Ladung zwischen 50 und 85 % SoC).	137
6.6	Anoden- und Kathoden-OCV mit eingezeichneten SoC-Bereichen. .	140
A.1	Schematischer Ablauf der untersuchten Nachformierungsprotokolle.	153
A.2	Übersicht zu Ergebnissen der durchgeführten Aufbauvariation der Experimentalzellen.	154
A.3	Vergleich der Impedanzen für verschiedene Temperaturen und Ladezustände.	155
A.4	Auftragung der Spannung über der Lademenge für zwei Ladungen und zwei Entladungen verschiedene C-Raten.	156
A.5	Auftragung der im Modell genutzten Entropiekoeffizienten über dem SoC.	156
A.6	Auftragung der berechneten Realteildifferenz zwischen Pouch- und Experimentalzelle für verschiedene Temperaturen.	157
A.7	Stromverlauf über der Zeit für einen WLTP-Zyklus.	157
A.8	Vergleich des zeitlichen SoC-, Strom-, und Halbzellspannungsverlauf der Simulation über der Zeit.	159
A.9	Optische Post-Mortem Analyse der Zelle D (1C-Ladung zwischen 15 und 85 % SoC).	159
A.10	Optische Post-Mortem Analyse der Zelle F (2,5C-Ladung zwischen 70 und 85 % SoC).	160

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung der Verlustarten mit zugrundeliegenden Mechanismen sowie zugehörigen charakteristischen Frequenzbereichen, die aus [14, 33, 36] entnommen sind.	17
3.1	Zusammenfassung der EIS-Messeinstellungen an Pouch- und Experimentalzellen.	43
3.2	Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der untersuchten Pouchzelle bei festgelegten Nennbedingungen.	44
3.3	Zusammenfassung der Elektroden sheet-Kenngrößen.	48
3.4	Zusammenfassung der effektiven, homogenisierten, thermischen Stoffeigenschaften des Zellstacks bei 25 °C.	49
3.5	Zusammenfassung der zur Verfügung stehenden Separatoren von EL-Cell [103].	51
3.6	Zusammenfassung der wichtigsten Kenndaten der Experimentalzellen.	52
3.7	Zusammenfassung der durchgeführten Aufbauvariationen im Experimentalzellaufbau. Separatoren mit der Kennzeichnung PP sind fertig verbaut bezogen, die mit Kennzeichnung PEEK zusammengebaut worden.	56
3.8	Standardaufbau der in dieser Arbeit genutzten Experimentalzellen.	61
4.1	Zusammenfassung der Parameter des Kettenleitermodells. Der Literatur entnommene Werte sind entsprechend gekennzeichnet.	89
5.1	Zusammenfassung der Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor im Vergleich zum Experiment für die Pulsprofil-Simulationsfälle.	105
5.2	Zusammenfassung der Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor im Vergleich zum Experiment für die WLTP-Zyklen.	109
5.3	Zusammenfassung der variierten Parameter für den Anoden-Impedanzfit beispielhaft für einen SoC von 50 %.	115

6.1	Zusammenfassung der mit Nennstrom gemessenen Kapazitäten der Zellen nach der Nachformierung (BoL) und am Ende (EoL) der unterschiedlichen Ladeprotokolle. Die mit dem Stern (*) markierten Werte stellen approximierte Werte dar.	128
A.1	Zusammenfassung der Fehler der Simulation mit Korrekturfaktor im Vergleich zum Experiment für verschiedene Konstantstrombelastungen.	158

Eigene Veröffentlichungen

Journalartikel

- [HWS25a] Heß, Anne ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: Determination of the Entropic Heat Coefficient of Lithium-Ion Batteries Based on a Continuous Measurement Method. In: *Batteries & Supercaps* (2025). – DOI 10.1002/batt.202500468
- [HWS25b] Heß, Anne ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: Transfer from experimental test cell to automotive pouch cell level: A combined experimental and modeling approach. In: *Journal of Energy Storage* 124 (2025), S. 116812. – DOI 10.1016/j.est.2025.116812
- [SHW20] Schiefer, Anne ; Heinzmann, Marcel ; Weber, André: Inductive Low-Frequency Processes in PEMFC-Impedance Spectra. In: *Fuel Cells* 20 (2020), Nr. 4, S. 499–506. – DOI 10.1002/fuce.201900212

Konferenzbeiträge

- [1] Seegert, Philipp ; Herberger, Sabrina ; **Heß, Anne** ; Mühlport, Raphael ; Pfeifer, Leonie ; Wetzel, Thomas: *Simulative and Experimental Investigation of Thermal Battery Behavior – from Microstructure to Cell Level*. – 247th Electrochemical Society (ECS) Meeting, Montréal (Kanada), 18.-22. Mai 2025, (Invited Talk)

- [2] **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *A Combined Experimental and Modeling Approach to Transfer Experimental Test Cell to Automotive Pouch Cell Behavior.* – ModVal – 21st Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Karlsruhe, 10.-12. März 2025 (Poster)
- [3] Mühlport, Raphael ; Pfeifer, Leonie ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *Investigation of Crucial Effective Transport Parameters of Li-Ion Cells Based on Experimental Impedance Spectroscopy by a Hybrid Simulation Model.* – ModVal – 21st Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Karlsruhe, 10.-12. März 2025 (Poster)
- [4] Mühlport, Raphael ; Pfeifer, Leonie ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *Simulative Analysis of Crucial Effective Transport Parameters of Li-Ion Cells Based on Experimental Voltage and Impedance Behavior.* – Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science - ECS PRIME 2024, Honolulu (USA), 06.-11. Oktober 2024 (Poster)
- [5] Pfeifer, Leonie ; Mühlport, Raphael ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *Influence of different liquid electrolytes on the performance and stability of batteries with lithium metal anodes.* – Kraftwerk Batterie, Münster, 09.-11. April 2024 (Poster)
- [6] Mühlport, Raphael ; Pfeifer, Leonie ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *Simulative Investigation of Crucial Effective Transport Parameters of Li-Ion Cells based on Experimental Impedance Spectroscopy.* – Kraftwerk Batterie, Münster, 09.-11. April 2024 (Poster)
- [7] Pfeifer, Leonie ; Mühlport, Raphael ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *Investigation of different liquid electrolyte systems with lithium metal anodes and their influence on the performance and stability.* – ModVal – 20th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Baden (CH), 13.-14. März 2024 (Poster)

-
- [8] Mühlpfort, Raphael ; Pfeifer, Leonie ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas ; Seegert, Philipp: *Analysis of Crucial Effective Transport Parameters of Lithium-Ion Batteries within Simulation Studies based on Impedance Spectroscopy*. – ModVal – 20th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Baden (CH), 13.-14. März 2024 (Poster)
- [9] **Heß, Anne** ; Pfeifer, Leonie ; Seegert, Philipp ; Mühlpfort, Raphael ; Wetzel, Thomas: *Simulative and experimental investigation of the influence of separator and electrolyte on the behavior of lithium-ion cells*. – Kraftwerk Batterie, Aachen, 27.-28. April 2023 (Poster)
- [10] Mühlpfort, Raphael ; Seegert, Philipp ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas: *Analysis of Crucial Effective Transport Parameters of Lithium-Ion Batteries within Simulation Studies based on Impedance Spectroscopy*. – Kraftwerk Batterie, Aachen, 27.-28. April 2023 (Poster)
- [11] Mühlpfort, Raphael ; Seegert, Philipp ; **Heß, Anne** ; Wetzel, Thomas: *Electrochemical impedance based simulative analysis of the behavior of Li-Ion Cells*. – ModVal – 20th Symposium of Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation, Duisburg, 22.-23. März 2023 (Poster)
- [12] **Schiefer, Anne** ; Wetzel, Thomas: *An experimental comparison between commercial lithium-ion pouch and experimental cells*. – Kraftwerk Batterie, Münster, 29.-30. März 2022 (Poster)
- [13] **Schiefer, Anne** ; Wetzel, Thomas: *A comparative study of impedance based modelling of lithium-ion batteries on half and full cell level*. – Kraftwerk Batterie, online, 27.-29. April 2021 (Poster)
- [14] **Schiefer, Anne** ; Heinzmann, Marcel ; Weber, André ; Ivers-Tiffée, Ellen: *Inductive low-frequency processes in PEMFC impedance spectra*. – 7th European PEFC and H2 Forum, Luzern, 02.07. - 05.07.2019 (Vortrag)

Betreute Abschlussarbeiten

- [1] Lukas Nagel. *Untersuchung des Einflusses von Modellreduktionen auf das thermische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen*. Masterarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
- [2] Benjamin Glünz. *Untersuchung der Betriebsgrenzen von Lithium-Ionen-Experimentalzellen mit Flüssigelektrolyt und metallischer Anode*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2023.
- [3] Merve Emir. *Entwicklung und Implementierung der Methodik der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) für Lithium-Ionen Batterien in MATLAB*. Masterarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2022.
- [4] Leonie Pfeifer. *Simulationsgestützte Sensitivitätsanalyse von Lithium-Ionen Batterien mithilfe eines multiphysikalischen Modells und Validierung mit Experimentalzellen*. Masterarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2022.
- [5] Indra Neumann. *Parameteridentifikation einer Lithium-Ionen Batterie mithilfe eines multiphysikalischen Simulationsmodells*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2022.
- [6] David Brüßler. *Modellierung der Wärmefreisetzung von Lithium-Ionen Batteriezellen und deren Einzelelektroden auf Basis experimenteller Daten*. Masterarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2022.

- [7] Ken Schermer. *Untersuchung des Einflusses des Separators auf das Verhalten von Experimentalzellen*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2022.
- [8] Johannes Münch. *Konzeption und Inbetriebnahme eines Prüfstandes zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Komponenten einer Lithium-Ionen Zelle*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2021.
- [9] Tim Wicke. *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Lithium-Ionen Experimentalzellen in Voll- und Halbzellkonfigurationen*. Masterarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- [10] Danny Wang. *Untersuchung der Übertragbarkeit des Verhaltens von Experimentalzellen auf kommerzielle Lithium-Ionen Zellen*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- [11] Erik Widmer. *Sensitivitätsanalyse eines Kettenleitermodells im Frequenz- und Zeitbereich*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- [12] Marc Holocher. *Untersuchung des Formierungsverhaltens von Experimentalzellen unter Variation von Aufbau- und Formierungsparametern*. Bachelorarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.

Literaturverzeichnis

- [1] *Klimaschutzplan 2050*. https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Industrie/klimaschutzplan-2050.pdf?__blob=publicationFile&v=1. Version: 2016
- [2] *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien*. https://www.gesetze-im-internet.de/eeg_2014/. Version: 2023. – Aufgerufen: 03.07.2025
- [3] *Klimaschutzprogramm 2030*. https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/_Landwirtschaft/Klimaschutz/Klimaschutzprogramm2030.pdf?__blob=publicationFile&v=3. Version: 2019
- [4] *Erneuerbare Energien in Zahlen*. https://www.bundeswirtschaftsministerium.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/20241129-erneuerbare-energien-in-zahlen-2023.pdf?__blob=publicationFile&v=12. Version: 2023
- [5] Stephan, Annegret ; Hettesheimer, Tim ; Neef, Christoph ; Schmaltz, Thomas ; Link, Steffen ; Stephan, Maximilian ; Heizmann, Jan L. ; Thielmann, Axel: *Alternative Battery Technologies Roadmap 2030+*. Version: 2023
- [6] Thielmann, Axel ; Neef, Christoph ; Hettesheimer, Tim ; Döscher, Henning ; Wietschel, Martin ; Tübke, Jens: *Energiespeicher-Roadmap (Update 2017)*. Version: 2017
- [7] Kurzweil, Peter ; Dietlmeier, Otto K.: *Elektrochemische Speicher*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-10900-4>. – ISBN 978–3–658–10900–4

- [8] Korthauer, Reiner (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2>. – ISBN 978–3–642–30653–2
- [9] Hettesheimer, Tim ; Neef, Christoph ; Rosellón Inclán, Inés ; Link, Steffen ; Schmaltz, Thomas ; Schuckert, Felix ; Stephan, Annegret ; Stephan, Maximilian ; Thielmann, Axel ; Weymann, Lukas ; Wicke, Tim: *Lithium-Ion Battery Roadmap - Industrialization Perspectives toward 2030*. Version: 2023
- [10] Wassiliadis, Nikolaos ; Schneider, Jakob ; Frank, Alexander ; Wildfeuer, Leo ; Lin, Xue ; Jossen, Andreas ; Lienkamp, Markus: Review of fast charging strategies for lithium-ion battery systems and their applicability for battery electric vehicles. In: *Journal of Energy Storage* 44 (2021), S. 103306. – DOI 10.1016/j.est.2021.103306
- [11] Waldmann, Thomas ; Hogg, Björn-Ingo ; Wohlfahrt-Mehrens, Margret: Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review. In: *Journal of Power Sources* 384 (2018), S. 107–124. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063
- [12] Waldmann, Thomas ; Wilka, Marcel ; Kasper, Michael ; Fleischhammer, Meike ; Wohlfahrt-Mehrens, Margret: Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112
- [13] Ecker, Madeleine ; Shafiei Sabet, Pouyan ; Sauer, Dirk U.: Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis. In: *Applied Energy* 206 (2017), S. 934–946. – DOI 10.1016/j.apenergy.2017.08.034
- [14] Hauck, Benjamin: *Impedanzbasierte Spannungsprädiktion von Lithium-Ionen-Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2024
- [15] Dippon, Michael: *Bestimmung der Betriebsgrenzen für das Schnellladen von Lithium-Ionen Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2022

- [16] Schindler, Stefan: *Diskrete elektrochemische Modellierung und experimentelle Identifikation von Lithium-Ionen-Zellen basierend auf Halbzellpotentialen*, Universität Bayreuth, Doktorarbeit, 2018
- [17] Zhao, Yan ; Patel, Yatish ; Zhang, Teng ; Offer, Gregory J.: Modeling the Effects of Thermal Gradients Induced by Tab and Surface Cooling on Lithium Ion Cell Performance. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), Nr. 13, S. A3169–A3178. – DOI 10.1149/2.0901813jes
- [18] Gerschler, Jochen B.: *Ortsaufgelöste Modellbildung von Lithium-Ionen-Systemen unter spezieller Berücksichtigung der Batteriealterung*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Doktorarbeit, 2012
- [19] Julien, Christian ; Mauger, Alain ; Vijn, Ashok ; Zaghib, Karim: *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer International Publishing, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-19108-9>. – ISBN 978–3–319–19108–9
- [20] Ender, Moses: *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2014
- [21] Sterner, Michael (Hrsg.) ; Stadler, Ingo (Hrsg.): *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Berlin Heidelberg, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-48893-5>. – ISBN 978–3–662–48893–5
- [22] Birke, Kai P. (Hrsg.): *Modern battery engineering: a comprehensive introduction*. World scientific publishing, 2019. – ISBN 978–981–327–215–6
- [23] Schmidt, Jan P.: *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2013
- [24] Costard, Janina: *Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2018

- [25] Tarascon, J.-M. ; Armand, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In: *Nature* 414 (2001), Nr. 6861, S. 359–367. – DOI 10.1038/35104644
- [26] Daniel, Claus ; Besenhard, Jürgen O.: *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527637188>. – ISBN 9783527637188
- [27] Rieger, Bernhard: *Methodik zur Simulation des mechanischen Verhaltens von Lithium-Ionen-Zellen*, Technische Universität München, Doktorarbeit, 2017
- [28] Abraham, K.M.: Directions in secondary lithium battery research and development. In: *Electrochimica Acta* 38 (1993), Nr. 9, S. 1233–1248. – DOI 10.1016/0013-4686(93)80054-4
- [29] Djian, D. ; Alloin, F. ; Martinet, S. ; Lignier, H. ; Sanchez, J.Y.: Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator. In: *Journal of Power Sources* 172 (2007), Nr. 1, S. 416–421. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.07.018. – ACS San Francisco 2006
- [30] Rajagopalan Kannan, D. R. ; Terala, P. K. ; Moss, P. L. ; Weatherspoon, M. H.: Analysis of the Separator Thickness and Porosity on the Performance of Lithium-Ion Batteries. In: *International Journal of Electrochemistry* 2018 (2018), S. 1–7. – DOI 10.1155/2018/1925708
- [31] Illig, J. ; Ender, M. ; Weber, A. ; Ivers-Tiffée, E.: Modeling graphite anodes with serial and transmission line models. In: *Journal of Power Sources* 282 (2015), S. 335–347. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.02.038
- [32] Gantenbein, Sophia: *Impedanzbasierte Modellierung von Lithium-Ionen Zellen und deren Degradationsverhalten*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2019
- [33] Weiss, Michael: *Impedanzgestützte Lebensdaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2020

-
- [34] Illig, Jörg: *Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2014
- [35] Schönleber, M. ; Uhlmann, C. ; Braun, P. ; Weber, A. ; Ivers-Tiffée, E.: A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge. In: *Electrochimica Acta* 243 (2017), S. 250–259. – DOI 10.1016/j.electacta.2017.05.009
- [36] Schmidt, Adrian: *Multiskalige Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2022
- [37] Kantharaj, Rajath ; Marconnet, Amy M.: Heat Generation and Thermal Transport in Lithium-Ion Batteries: A Scale-Bridging Perspective. In: *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* 23 (2019), Nr. 2, S. 128–156. – DOI 10.1080/15567265.2019.1572679
- [38] Bernardi, D. ; Powlikowski, E. ; Newman, J.: A General Energy Balance for Battery Systems. In: *Journal of The Electrochemical Society* 132 (1985), Nr. 1, S. 1–12. – DOI 10.1149/1.2113792
- [39] Bandhauer, Todd M. ; Garimella, Srinivas ; Fuller, Thomas F.: A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), Nr. 3, S. R1–R25. – DOI 10.1149/1.3515880
- [40] Seegert, Philipp: *Simulative Untersuchung des multiphysikalischen Verhaltens von Lithium-Ionen Zellen*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2021
- [41] Viswanathan, Vilayanur V. ; Choi, Daiwon ; Wang, Donghai ; Xu, Wu ; Towne, Silas ; Williford, Ralph E. ; Zhang, Ji-Guang ; Liu, Jun ; Yang, Zhenguo: Effect of entropy change of lithium intercalation in cathodes and anodes on Li-ion battery thermal management. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 11, S. 3720–3729. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2009.11.103
- [42] Keil, Peter ; Jossen, Andreas: Charging protocols for lithium-ion batteries and their impact on cycle life—An experimental study with different 18650

- high-power cells. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 125–141. – DOI 10.1016/j.est.2016.02.005
- [43] Orazem, Mark E. ; Tribollet, Bernard: *Electrochemical impedance spectroscopy*. 2nd. John Wiley & Sons, Inc, 2017. – ISBN 978–1–119–34092–8 978–1–119–34122–2
- [44] Osaka, Tetsuya ; Mukoyama, Daikichi ; Nara, Hiroki: Review – Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), Nr. 14, S. A2529–A2537
- [45] Barsoukov, E. (Hrsg.) ; Macdonald, J. R. (Hrsg.): *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 3. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/0471716243>. – ISBN 9781119381860
- [46] Schönleber, M. ; Ivers-Tiffée, E.: Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. In: *Electrochemistry Communications* 58 (2015), S. 15–19. – DOI 10.1016/j.elecom.2015.05.018
- [47] L. Kronig, R. de: On the Theory of Dispersion of X-Rays. In: *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926), Jun, Nr. 6, S. 547–557. – DOI 10.1364/JOSA.12.000547
- [48] Kramers, H. A.: La diffusion de la lumière par les atomes. In: *Transactions of Volta Centenary Congress in Como* 2 (1927), S. 545–557
- [49] Michael Schönleber, Dino Klotz and Ellen Ivers-Tiffée: A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. In: *Electrochimica Acta* 131 (2014), S. 20–27
- [50] Boukamp, Bernard A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Impedance Data Validation. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995), S. 1885–1894
- [51] Kayyar, Archana ; Huang, Jiajia ; Samiee, Mojtaba ; Luo, Jian: Construction and Testing of Coin Cells of Lithium Ion Batteries. In: *Journal of Visualized Experiments* 66 (2012), S. 4104. – DOI 10.3791/4104

- [52] Trask, Stephen E. ; Li, Yan ; Kubal, Joseph J. ; Bettge, Martin ; Polzin, Bryant J. ; Zhu, Ye ; Jansen, Andrew N. ; Abraham, Daniel P.: From coin cells to 400 mAh pouch cells: Enhancing performance of high-capacity lithium-ion cells via modifications in electrode constitution and fabrication. In: *Journal of Power Sources* 259 (2014-08), S. 233–244. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2014.02.077
- [53] Long, Brandon R. ; Rinaldo, Steven G. ; Gallagher, Kevin G. ; Dees, Dennis W. ; Trask, Stephen E. ; Polzin, Bryant J. ; Jansen, Andrew N. ; Abraham, Daniel P. ; Bloom, Ira ; Bareño, Javier ; Croy, Jason R.: Enabling High-Energy, High-Voltage Lithium-Ion Cells: Standardization of Coin-Cell Assembly, Electrochemical Testing, and Evaluation of Full Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), Nr. 14, S. A2999–A3009. – DOI 10.1149/2.0691614jes
- [54] Chen, Shuru ; Niu, Chaojiang ; Lee, Hongkyung ; Li, Qiuyan ; Yu, Lu ; Xu, Wu ; Zhang, Ji-Guang ; Dufek, Eric J. ; Whittingham, M. S. ; Meng, Shirley ; Xiao, Jie ; Liu, Jun: Critical Parameters for Evaluating Coin Cells and Pouch Cells of Rechargeable Li-Metal Batteries. In: *Joule* 3 (2019), Nr. 4, S. 1094–1105. – DOI 10.1016/j.joule.2019.02.004
- [55] Murray, Vivian ; Hall, David S. ; Dahn, J. R.: A Guide to Full Coin Cell Making for Academic Researchers. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019), Nr. 2, S. A329–A333. – DOI 10.1149/2.1171902jes
- [56] Schreiner, David ; Zünd, Tanja ; Günter, Florian J. ; Kraft, Ludwig ; Stumper, Benedikt ; Linsenmann, Fabian ; Schüßler, Michael ; Wilhelm, Rebecca ; Jossen, Andreas ; Reinhart, Gunther ; Gasteiger, Hubert A.: Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part I. Production, Electrode Characterization, and Formation. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021), Nr. 3, S. 030507. – DOI 10.1149/1945-7111/abe50c
- [57] Kraft, Ludwig ; Zünd, Tanja ; Schreiner, David ; Wilhelm, Rebecca ; Günter, Florian J. ; Reinhart, Gunther ; Gasteiger, Hubert A. ; Jossen, Andreas:

- Comparative Evaluation of LMR-NCM and NCA Cathode Active Materials in Multilayer Lithium-Ion Pouch Cells: Part II. Rate Capability, Long-Term Stability, and Thermal Behavior. In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021), Nr. 2, S. 020537. – DOI 10.1149/1945-7111/abe5e6
- [58] Bridgewater, Grace ; Capener, Matthew J. ; Brandon, James ; Lain, Michael J. ; Copley, Mark ; Kendrick, Emma: A Comparison of Lithium-Ion Cell Performance across Three Different Cell Formats. In: *Batteries* 7 (2021), Nr. 2, S. 38. – DOI 10.3390/batteries7020038
- [59] Garayt, Matthew D. L. ; Johnson, Michel B. ; Laidlaw, Lauren ; McArthur, Mark A. ; Trussler, Simon ; Harlow, Jessie E. ; Dahn, J. R. ; Yang, Chongyin: A Guide to Making Highly Reproducible Li-Ion Single-Layer Pouch Cells for Academic Researchers. In: *Journal of The Electrochemical Society* 170 (2023), Nr. 8, S. 080516. – DOI 10.1149/1945-7111/aceffc
- [60] Smith, Anna ; Stüble, Pirmin ; Leuthner, Lea ; Hofmann, Andreas ; Jeschull, Fabian ; Mereacre, Liuda: Potential and Limitations of Research Battery Cell Types for Electrochemical Data Acquisition. In: *Batteries & Supercaps* 6 (2023), Nr. 6, S. e202300080. – DOI 10.1002/batt.202300080
- [61] Son, Yeonguk ; Cha, Hyungyeon ; Lee, Taeyong ; Kim, Yujin ; Boies, Adam ; Cho, Jaephil ; De Volder, Michael: Analysis of Differences in Electrochemical Performance Between Coin and Pouch Cells for Lithium-Ion Battery Applications. In: *Energy & Environmental Materials* 7 (2024), Nr. 3, S. e12615. – DOI 10.1002/eem2.12615
- [62] Schindler, Stefan ; Danzer, Michael A.: Influence of cell design on impedance characteristics of cylindrical lithium-ion cells: A model-based assessment from electrode to cell level. In: *Journal of Energy Storage* 12 (2017), S. 157–166. – DOI 10.1016/j.est.2017.05.002
- [63] Costard, J. ; Ender, M. ; Weiss, M. ; Ivers-Tiffée, E.: Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries: II. Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and Their Implications for Half-Cell Impedance Spectra.

- In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), Nr. 2, S. A80–A87.
– DOI 10.1149/2.0241702jes
- [64] Costard, Janina ; Joos, Jochen ; Schmidt, Adrian ; Ivers-Tiffée, Ellen: Charge Transfer Parameters of $\text{Ni}_x \text{Mn}_y \text{Co}_{1-x-y}$ Cathodes Evaluated by a Transmission Line Modeling Approach. In: *Energy Technology* 9 (2021), Nr. 6, S. 2000866. – DOI 10.1002/ente.202000866
- [65] *PAT-Cell von EL-Cell*. <https://www.el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/pat-cell/>, . – Aufgerufen: 08.04.2025
- [66] Ender, M. ; Illig, J. ; Ivers-Tiffée, E.: Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries: I. Fem-Simulation of Different Reference Electrode Designs and Their Implications for Half-Cell Impedance Spectra. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), Nr. 2, S. A71–A79. – DOI 10.1149/2.0231702jes
- [67] Song, J: Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 111 (2002), Nr. 2, S. 255–267. – DOI 10.1016/S0378-7753(02)00310-5
- [68] Itagaki, Masayuki ; Kobari, Nao ; Yotsuda, Sachiko ; Watanabe, Kunihiro ; Kinoshita, Shinichi ; Ue, Makoto: In situ electrochemical impedance spectroscopy to investigate negative electrode of lithium-ion rechargeable batteries. In: *Journal of Power Sources* 135 (2004), Nr. 1, S. 255–261. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.04.004
- [69] Huang, Chenghuan ; Zhuang, Shuxin ; Tu, Feiyue: Electrode/Electrolyte Interfacial Behaviors of LiCoO_2 /Mixed Graphite Li-Ion Cells during Operation and Storage. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), Nr. 2, S. A376–A382. – DOI 10.1149/2.009303jes
- [70] Hoshi, Yoshinao ; Narita, Yuki ; Honda, Keiichiro ; Ohtaki, Tomomi ; Shitanda, Isao ; Itagaki, Masayuki: Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method. In: *Journal of Power Sources* 288 (2015), S. 168–175. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.04.065

- [71] An, Seong J. ; Li, Jianlin ; Daniel, Claus ; Kalnaus, Sergiy ; Wood, David L.: Design and Demonstration of Three-Electrode Pouch Cells for Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), Nr. 7, S. A1755–A1764. – DOI 10.1149/2.0031709jes
- [72] Gnanaraj, J. S. ; Thompson, R. W. ; Iaconatti, S. N. ; DiCarlo, J. F. ; Abraham, K. M.: Formation and Growth of Surface Films on Graphitic Anode Materials for Li-Ion Batteries. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005), Nr. 2, S. A128. – DOI 10.1149/1.1850390
- [73] Zhang, Baodan ; Wang, Lingling ; Zhang, Yiming ; Wang, Xiaotong ; Qiao, Yu ; Sun, Shi-Gang: Reliable impedance analysis of Li-ion battery half-cell by standardization on electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In: *The Journal of Chemical Physics* 158 (2023), Nr. 5, S. 054202. – DOI 10.1063/5.0139347
- [74] Wünsch, Martin ; Füßler, Rainer ; Sauer, Dirk U.: Metrological examination of an impedance model for a porous electrode in cyclic aging using a 3-electrode lithium-ion cell with NMC111 | Graphite. In: *Journal of Energy Storage* 20 (2018), S. 196–203. – DOI 10.1016/j.est.2018.09.010
- [75] Boukamp, Bernard A.: Interpretation of an ‘inductive loop’ in the impedance of an oxygen ion conducting electrolyte/metal electrode system. In: *Solid State Ionics* 143 (2001), Nr. 1, S. 47–55. – DOI 10.1016/S0167–2738(01)00832–3
- [76] Dinkelacker, Franz ; Marzak, Philipp ; Yun, Jeongsik ; Liang, Yunchang ; Bandarenka, Aliaksandr S.: Multistage Mechanism of Lithium Intercalation into Graphite Anodes in the Presence of the Solid Electrolyte Interface. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018), Nr. 16, S. 14063–14069. – DOI 10.1021/acsami.7b18738
- [77] Thapa, Arun ; Gao, Hongwei: Low-Frequency Inductive Loop and Its Origin in the Impedance Spectrum of a Graphite Anode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022), Nr. 11, S. 110535. – DOI 10.1149/1945–7111/aca364

- [78] Brandstätter, Harald ; Hanzu, Ilie ; Wilkening, Martin: Myth and Reality about the Origin of Inductive Loops in Impedance Spectra of Lithium-Ion Electrodes — A Critical Experimental Approach. In: *Electrochimica Acta* 207 (2016), S. 218–223. – DOI 10.1016/j.electacta.2016.03.126
- [79] Hong, Jong-Sung ; Maleki, H. ; Al Hallaj, S. ; Redey, L. ; Selman, J. R.: Electrochemical-Calorimetric Studies of Lithium-Ion Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 5, S. 1489–1501. – DOI 10.1149/1.1838509
- [80] Yang, Hui ; Prakash, Jai: Determination of the Reversible and Irreversible Heats of a $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Natural Graphite Cell Using Electrochemical-Calorimetric Technique. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 8, S. A1222–A1229. – DOI 10.1149/1.1765771
- [81] Lu, W. ; Prakash, J.: In Situ Measurements of Heat Generation in a Li/Mesocarbon Microbead Half-Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 3, S. A262–A266. – DOI 10.1149/1.1541672
- [82] Lu, W. ; Belharouak, I. ; Vissers, D. ; Amine, K.: In Situ Thermal Study of $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{1-x}\text{O}_2$ Using Isothermal Micro-calorimetric Techniques. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 11, S. A2147. – DOI 10.1149/1.2349287
- [83] Onda, Kazuo ; Kameyama, Hisashi ; Hanamoto, Takeshi ; Ito, Kohei: Experimental Study on Heat Generation Behavior of Small Lithium-Ion Secondary Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 3, S. A285. – DOI 10.1149/1.1543947
- [84] Hallaj, S. A. ; Prakash, J. ; Selman, J. R.: Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical–calorimetric measurements. In: *Journal of Power Sources* 8 (2000), S. 186–A194. – DOI 10.1016/S0378-7753(99)00472-3
- [85] Hallaj, S. A. ; Venkatachalapathy, R. ; Prakash, J. ; Selman, J. R.: Entropy Changes Due to Structural Transformation in the Graphite Anode and Phase

- Change of the LiCoO_2 Cathode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 7, S. 2432–2436. – DOI 10.1149/1.1393549
- [86] Thomas, Karen E. ; Newman, John: Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 844–849. – DOI 10.1016/S0378-7753(03)00283-0
- [87] Onda, Kazuo ; Ohshima, Takamasa ; Nakayama, Masato ; Fukuda, Kenichi ; Araki, Takuto: Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles. In: *Journal of Power Sources* 158 (2006), Nr. 1, S. 535–542. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.08.049
- [88] Takano, K. ; Saito, Y. ; Kanari, K. ; Nozaki, K. ; Kato, K. ; Negishi, A. ; Kato, T.: Entropy change in lithium ion cells on charge and discharge. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002), Nr. 3, S. 251–258. – DOI 10.1023/A:1015547504167
- [89] Bang, Hyunjoo ; Yang, Hui ; Sun, Yang K. ; Prakash, Jai: In Situ Studies of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_2$ and $\text{Li}_x\text{Al}_{0.17}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$ Cathode by IMC. In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), S. A421–A428. – DOI 10.1149/1.1851035
- [90] Caposciutti, Gianluca ; Marracci, Mirko ; Tellini, Bernardo: A Novel Approach for Open-Circuit Voltage and Entropic Heat Coefficient Characterization. In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 72 (2023), S. 1–8. – DOI 10.1109/TIM.2023.3252640
- [91] Schledde, Dominik: *Modellbasierte Identifikation von physikalischen Parametern zur Bestimmung Anwendung in Batteriemanagementsystemen*, Universität Kassel, Doktorarbeit, 2017
- [92] Manka, Daniel: *Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2016
- [93] De Levie, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. In: *Electrochimica Acta* 9 (1964), Nr. 9, S. 1231–1245. – DOI 10.1016/0013-4686(64)85015-5

- [94] Nonnenmacher, W. ; Euler, J.: Stromverteilung in porösen elektroden. In: *Electrochimica Acta* 2 (1960), Nr. 4, S. 268–286. – DOI 10.1016/0013-4686(60)80025-4
- [95] Bisquert, Juan ; Garcia-Belmonte, Germà ; Fabregat-Santiago, Francisco ; Compte, Albert: Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. In: *Electrochemistry Communications* 1 (1999), Nr. 9, S. 429–435. – DOI 10.1016/S1388-2481(99)00084-3
- [96] Ender, Moses ; Weber, André ; Ivers-Tiffée, Ellen: A novel method for measuring the effective conductivity and the contact resistance of porous electrodes for lithium-ion batteries. In: *Electrochemistry Communications* 34 (2013), S. 130–133. – DOI 10.1016/j.elecom.2013.05.037
- [97] Oehler, Dieter: *Bestimmung der thermischen Transporteigenschaften poröser Elektroden von Lithium-Ionen Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2021
- [98] Ferziger, Joel H. ; Perić, Milovan ; Street, Robert L.: *Numerische Strömungsmechanik*. Springer Vieweg Berlin, 2020. – ISBN 978-3-662-46543-1
- [99] Ghaib, Karim: *Einführung in die numerische Strömungsmechanik*. Springer Vieweg Wiesbaden, 2019. – ISBN 978-3-658-26922-7
- [100] BaSyTec. https://basytec.de/prospekte/2024_08_BaSyTec%200verview.pdf, . – Aufgerufen: 11.04.2025
- [101] DIN 91252:2016-11, *Elektrische Straßenfahrzeuge - Batteriesysteme - Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen-Batteriezellen*. – 2016-11
- [102] Lewerenz, Meinert ; Fuchs, Georg ; Becker, Lisa ; Sauer, Dirk U.: Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang. In: *Journal of Energy Storage* 18 (2018), S. 149–159. – DOI 10.1016/j.est.2018.04.029
- [103] *Separatorvergleich in PAT-Core User Manual von EL-Cell*. <https://www.el-cell.com/support/manuals/>, . – Aufgerufen: 15.04.2025

- [104] Holocher, Marc: *Untersuchung des Formierungsverhaltens von Experimentalzellen unter Variation von Aufbau- und Formierungsparametern*, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Bachelorarbeit (unveröffentlicht), 2020
- [105] An, Seong J. ; Li, Jianlin ; Daniel, Claus ; Mohanty, Debasish ; Nagpure, Shrikant ; Wood, David L.: The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. In: *Carbon* 105 (2016), S. 52–76. – DOI 10.1016/j.carbon.2016.04.008
- [106] An, Seong J. ; Li, Jianlin ; Du, Zhijia ; Daniel, Claus ; Wood, David L.: Fast formation cycling for lithium ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 342 (2017), S. 846–852. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.01.011
- [107] Pathan, Tanveerkhan S. ; Rashid, Muhammad ; Walker, Marc ; Widanage, W. D. ; Kendrick, Emma: Active formation of Li-ion batteries and its effect on cycle life. In: *Journal of Physics: Energy* 1 (2019), Nr. 4, S. 044003. – DOI 10.1088/2515–7655/ab2e92
- [108] Günter, Florian J. ; Burgstaller, Clemens ; Konwitschny, Fabian ; Reinhart, Gunther: Influence of the Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019), Nr. 10, S. A1709–A1714. – DOI 10.1149/2.0121910jes
- [109] Horváth, Dominik V. ; Tian, Ruiyuan ; Gabbett, Cian ; Nicolosi, Valeria ; Coleman, Jonathan N.: Quantifying the Effect of Separator Thickness on Rate Performance in Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022), Nr. 3, S. 030503. – DOI 10.1149/1945–7111/ac5654
- [110] Iurilli, Pietro ; Brivio, Claudio ; Carrillo, Rafael ; Wood, Vanessa: EIS2MOD: A DRT-Based Modeling Framework for Li-Ion Cells. In: *IEEE Transactions on Industry Applications* 58 (2022), Nr. 2, S. 1429–1439. – DOI 10.1109/TIA.2021.3134946

- [111] Taheri, Peyman ; Hsieh, Scott ; Bahrami, Majid: Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 15, S. 6525–6533. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2011.03.056
- [112] Wassiliadis, Nikolaos ; Ank, Manuel ; Wildfeuer, Leo ; Kick, Michael K. ; Lienkamp, Markus: Experimental investigation of the influence of electrical contact resistance on lithium-ion battery testing for fast-charge applications. In: *Applied Energy* 295 (2021), S. 117064. – DOI 10.1016/j.apenergy.2021.117064
- [113] Hales, Alastair ; Prosser, Ryan ; Bravo Diaz, Laura ; White, Gavin ; Patel, Yatish ; Offer, Gregory: The Cell Cooling Coefficient as a design tool to optimise thermal management of lithium-ion cells in battery packs. In: *eTransportation* 6 (2020), S. 100089. – DOI 10.1016/j.etrans.2020.100089
- [114] Lempert, Jeremy ; Kollmeyer, Phillip ; Malysz, Pawel ; Gross, Oliver ; Cotton, James ; Emadi, Ali: Battery Entropic Heating Coefficient Testing and Use in Cell-Level Loss Modeling for Extreme Fast Charging. In: *SAE International Journal of Advances and Current Practices in Mobility* 2 (2020), Nr. 5, S. 2712–2720. – DOI 10.4271/2020-01-0862
- [115] Eddahech, Akram ; Briat, Olivier ; Vinassa, Jean-Michel: Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery: Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes. In: *Energy* 61 (2013), S. 432–439. – DOI 10.1016/j.energy.2013.09.028
- [116] Yun, Feng-Ling ; Tang, Ling ; Li, Wen-Cheng ; Jin, Wei-Ren ; Pang, Jing ; Lu, Shi-Gang: Thermal behavior analysis of a pouch type Li[Ni_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}]O₂-based lithium-ion battery. In: *Rare Metals* 35 (2016), Nr. 4, S. 309–319. – DOI 10.1007/s12598-015-0605-3
- [117] Song, Minseok ; Hu, Yang ; Choe, Song-Yul ; Garrick, Taylor R.: Analysis of the Heat Generation Rate of Lithium-Ion Battery Using an Electrochemical Thermal Model. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), Nr. 12, S. 120503. – DOI 10.1149/1945-7111/aba96b

- [118] Abdul-Quadir, Yasir ; Laurila, Tomi ; Karppinen, Juha ; Jalkanen, Kirsi ; Vuorilehto, Kai ; Skogström, Lasse ; Paulasto-Kröckel, Mervi: Heat generation in high power prismatic Li-ion battery cell with LiMnNiCoO_2 cathode material: Heat generation in high power prismatic Li-ion battery cell. In: *International Journal of Energy Research* 38 (2014), Nr. 11, S. 1424–1437. – DOI 10.1002/er.3156
- [119] Hua, Jinsong ; Vie, Preben J. ; Wind, Julia: Methods for faster estimation of the entropy profile of a lithium-ion battery: A comparison of accelerated potentiometry and the estimation of entropy through thermal signatures. In: *Electrochimica Acta* 509 (2025), S. 145289. – DOI 10.1016/j.electacta.2024.145289
- [120] Yun, Feng-ling ; Jin, Wei-ren ; Tang, Ling ; Li, Wencheng ; Pang, Jing ; Lu, Shi-gang: Analysis of Capacity Fade from Entropic Heat Coefficient of $\text{Li}[\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_z] \text{O}_2$ /Graphite Lithium Ion Battery. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), Nr. 5, S. A639–A643. – DOI 10.1149/2.0311605jes
- [121] Ding, Xiaofeng ; Zhang, Donghuai ; Cheng, Jiawei ; Wang, Binbin ; Luk, Patrick Chi K.: An improved Thevenin model of lithium-ion battery with high accuracy for electric vehicles. In: *Applied Energy* 254 (2019), S. 113615. – DOI 10.1016/j.apenergy.2019.113615
- [122] Fotouhi, Abbas ; Auger, Daniel J. ; Propp, Karsten ; Longo, Stefano ; Wild, Mark: A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016), S. 1008–1021. – DOI 10.1016/j.rser.2015.12.009
- [123] Johnson, V.H.: Battery performance models in ADVISOR. In: *Journal of Power Sources* 110 (2002), Nr. 2, S. 321–329. – DOI 10.1016/S0378-7753(02)00194-5
- [124] Braun, Philipp: *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperrbatterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2019

- [125] Buller, Stephan: *Impedance based simulation models for energy storage devices in advanced automotive power systems*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Doktorarbeit, 2002
- [126] Handschuh., Tobias: *Untersuchung des Betriebs- und Alterungsverhaltens von Blei-Säure-Akkumulatoren bei für Hybridantriebssysteme typischen Belastungen*, Universität Ulm, Doktorarbeit, 2007
- [127] Schönleber, Michael: *Verfahren zur charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, Karlsruher Institut für Technologie, Doktorarbeit, 2017
- [128] Bornmann, Tim: *Elektrisch-thermische Modellierung einer Automotive Li-Ionen Batterie*, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit (unveröffentlicht), 2016
- [129] Guse, David: *Weiterentwicklung einer Simulationsstruktur relevanter Automotive Li-Ionen Zellen zur Abbildung erhöhter elektrischer und thermischer Belastungen*, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit (unveröffentlicht), 2017
- [130] Oehler, Dieter: *Elektrochemische Charakterisierung, Zellzerlegung und vollständige Parametrierung von Automotive Li-Ionen Zellen*, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit (unveröffentlicht), 2017
- [131] Schmalstieg, Johannes: *Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien Implementierung, Parametrierung und Anwendung*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Doktorarbeit, 2017
- [132] Ecker, Madeleine ; Tran, Thi Kim D. ; Dechent, Philipp ; Käbitz, Stefan ; Warnecke, Alexander ; Sauer, Dirk U.: Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery: I. Determination of Parameters. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), Nr. 9, S. A1836–A1848. – DOI 10.1149/2.0551509jes

- [133] Böckh, Peter ; Wetzel, Thomas: *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis*. Springer Berlin Heidelberg, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-55480-7>. – ISBN 9783662554807
- [134] Herwig, Heinz ; Moschallski, Andreas: *Wärmeübertragung: physikalische Grundlagen und ausführliche Anleitung zum Lösen von Aufgaben*. Springer Viewweg Wiesbaden, 2019. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-26401-7>. – ISBN 9783658264017
- [135] Oehler, F.F. ; Deuschl, X. ; Nürnberger, K. ; Graule, A. ; Kücher, S. ; Roth, T. ; Adam, A. ; Li, J. ; Mörtel, R. ; Jossen, A.: Online adaptive anode potential-controlled fast charging of lithium-ion cells using a validated electrochemical model-based virtual reference electrode. In: *Journal of Power Sources* 608 (2024), S. 234620. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2024.234620
- [136] Wicke, Tim: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Lithium-Ionen Experimentalzellen in Voll- und Halbzellkonfigurationen*, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Masterarbeit (unveröffentlicht), 2020
- [137] Edge, Jacqueline S. ; O’Kane, Simon ; Prosser, Ryan ; Kirkaldy, Niall D. ; Patel, Anisha N. ; Hales, Alastair ; Ghosh, Abir ; Ai, Weilong ; Chen, Jingyi ; Yang, Jiang ; Li, Shen ; Pang, Mei-Chin ; Bravo Diaz, Laura ; Tomaszewska, Anna ; Marzook, M. W. ; Radhakrishnan, Karthik N. ; Wang, Huizhi ; Patel, Yatish ; Wu, Billy ; Offer, Gregory J.: Lithium ion battery degradation: what you need to know. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2021), Nr. 14, S. 8200–8221. – DOI 10.1039/D1CP00359C
- [138] Zhang, Sheng S.: Challenges and Strategies for Fast Charge of Li-Ion Batteries. In: *ChemElectroChem* 7 (2020), 3569 – 3577
- [139] Mao, Chengyu ; Ruther, Rose E. ; Jianlin, Li. ; Du, Zhijia ; Belharouak, Ilias: Identifying the limiting electrode in lithium ion batteries for extreme fast charging. In: *Electrochemistry Communications* 97 (2018), S. 37–41. – DOI 10.1016/j.elecom.2018.10.007

- [140] Sieg, Johannes ; Schmid, Alexander U. ; Rau, Laura ; Gesterkamp, Andreas ; Storch, Mathias ; Spier, Bernd ; Birke, Kai P. ; Sauer, Dirk U.: Fast-charging capability of lithium-ion cells: Influence of electrode aging and electrolyte consumption. In: *Applied Energy* 305 (2022), S. 117747. – DOI 10.1016/j.apenergy.2021.117747
- [141] Vetter, J. ; Novák, P. ; Wagner, M.R. ; Veit, C. ; Möller, K.-C. ; Besenhard, J.O. ; Winter, M. ; Wohlfahrt-Mehrens, M. ; Vogler, C. ; Hammouche, A.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), Nr. 1, S. 269–281. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006