

Diskrete elektrochemische Modellierung für Elektrodendesign und Laderegelung von Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Markus Hahn, M.Sc.

aus

Landshut

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2022

Lehrstuhl für Elektrische Energiesysteme

Universität Bayreuth

2022

Wer die Laterne trägt, stolpert leichter, als wer ihr folgt.

– *Jean Paul*

Kurzfassung

Die Elektrifizierung des Energie- und Verkehrssektors basierend auf erneuerbaren und CO₂-neutralen Energieträgern ist unabdingbar, um das Ziel des Übereinkommens von Paris erreichen zu können: Die Begrenzung der anthropogenen Klimaerwärmung auf 1,5 °C. In beiden Sektoren ist, bedingt durch die Volatilität erneuerbarer Energien und die Mobilitätsbedürfnisse der Bevölkerung, die effiziente und kostengünstige Speicherung von Energie notwendig. Hierfür kommen zunehmend Lithium-Ionen-Batterien in unterschiedlichsten Anwendungsszenarien zum Einsatz, welche neben einer Vielzahl an Vorteilen gegenüber konkurrierenden Technologien auch Herausforderungen mit sich bringen. So ist die Schnellladefähigkeit, welche die Dauer des Ladevorgangs analog zum Tankvorgang von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor definiert, technisch limitiert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von ingenieurtechnischen Methoden und Werkzeugen, welche es ermöglichen, die Grenzen der Schnellladefähigkeit präzise zu bestimmen und durch Anpassungen auszudehnen.

Nach der Diskussion des Aufbaus und des Funktionsprinzips von Lithium-Ionen-Batterien wird zunächst die Charakterisierungsmethode der Verteilung der Zeitkonstanten beschrieben und gegenüber dem Stand der Technik weiterentwickelt. Zudem wird der Einfluss der Metaparameter auf die Verteilungsfunktion identifiziert. Diese erlaubt die Trennung, Identifikation und Quantifizierung ablaufender Prozesse in beliebigen elektrochemischen Systemen ohne die Notwendigkeit von Vorwissen, Annahmen und Modellen basierend auf üblichen elektrischen Messverfahren. Die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien wird häufig dazu verwendet, Batteriemodelle zu motivieren und zu parametrieren. Die eingesetzten Modelle sind in der Lage, das Verhalten in unterschiedlichen Betriebsfällen zu beschreiben und vorherzusagen. Diese Vorhersagefähigkeit kann auch für Schnellladestrategien genutzt werden. Die nach Stand der Wissenschaft und Technik verwendeten Modellansätze erfüllen die Anforderungen für eine Laderegelung anhand lokaler Zustände innerhalb der Batterie jedoch nur unzureichend. Darüber hinaus sind nulldimensionale Modelle, welche keine Ortsinformation beinhalten, nicht geeignet, das Verhalten poröser Elektroden zu charakterisieren und zu quantifizieren. Deshalb ist das Ziel dieser Arbeit, ein aus der Energie- und Nachrichtenübertragungstechnik stammendes Impedanzmodell für Batterieelektroden zu adaptieren, in den Zeitbereich zu transformieren, echtzeitfähig zu lösen und für die Schnellladung anzuwenden.

Dieses Kettenleiter- oder Leiterbahnmodell charakterisiert stets Einzelelektroden und ermöglicht eine örtliche Auflösung entlang der Flächennormalen der Elektrode. Als gemischt leitendes Netzwerk charakterisiert die diskrete, elektrochemische Modellstruktur sowohl ionischen als auch elektronischen Ladungstransport in einem. Mithilfe der aus der Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten identifizierten Prozesse wird die Modellstruktur, bestehend aus konzentrierten elektrischen Netzwerkelementen, hergeleitet, im Zeit- und Frequenzbereich mathematisch beschrieben und implementiert. Anders als für den ursprünglichen Verwendungszweck in der Übertragungstechnik findet eine Diskretisierung des Modells und damit einhergehend der Elemente statt, um die Transformation in den Zeitbereich zu erlauben. Aufgrund dieser örtlichen Aufteilung der ablaufenden Prozesse wird der Ansatz in der vorliegenden Arbeit als diskretes elektrochemisches Modell bezeichnet. Durch die Modellstruktur ergibt sich eine Einordnung zwischen nulldimensionalen, phänomenologischen Ersatzschaltbildmodellen und physikalisch-chemischen Modellen.

Während das Frequenzbereichsmodell mithilfe einer analytischen Übertragungsfunktion iterativ bestimmt und gelöst werden kann, ist im Zeitbereich ein angepasstes numerisches Verfahren nötig. Es entsteht ein differentiell-algebraisches Gleichungssystem, welches besondere Stabilitätsanforderungen an

den Lösungsalgorithmus stellt. Daher kommt ein linear-implizites Euler-Verfahren zum Einsatz. Durch dessen effiziente Ausführung ist eine Simulation des Modells auf einer Echtzeitumgebung im technisch relevanten 10 ms-Takt möglich. Die Modellparametrierung erfolgt im Frequenzbereich anhand elektrochemischer Impedanzspektren. Für Messdaten auf Halbzellebene wird kommerzielles Elektrodenmaterial in Experimentalzellen mit Referenzelektrode eingebracht. Die Modellgüte und Interpretierbarkeit der Parameter zeigen eine starke Abhängigkeit von der gewählten Diskretisierung. Für ein interpretierbares Ergebnis mit hoher Güte sind im Frequenzbereich mindestens einige hundert diskrete Elemente notwendig. Aufgrund der geringen Anzahl an Modellparametern ist die Parametrierung effizient und eindeutig. Im Zeitbereich zeigt das so parametrisierte Modell bereits bei einer wesentlich gröberen Diskretisierung eine hohe Übereinstimmung mit Validierungsmessungen hoher und niedriger Dynamik. Einige im Rahmen studentischer Arbeiten entwickelte Modellerweiterungen zeigen Möglichkeiten auf, den Rechenaufwand weiter zu reduzieren und zwei Einzelelektrodenmodelle zu einem Vollzellmodell zu kombinieren.

Zur praktischen Anwendung kommt das Frequenzbereichsmodell in einer Studie zur Analyse des Elektrodendesigns der untersuchten Anode. Neben der generellen Auswirkung von veränderten Modellparametern wird die simulative Veränderung verschiedener Elektrodeneigenschaften wie der Dicke, der Porosität oder der Partikelgrößen untersucht. Es zeigt sich, dass die ursprüngliche Elektrode nahe am Optimum einer Hochenergiezelle konzipiert ist. Gleichzeitig wird deutlich, dass das entwickelte Modell in der Lage ist, auch veränderte Elektrodeneigenschaften nachzubilden. Es ist somit geeignet, modellbasiert Elektroden mit bedarfsgerechten Eigenschaften unter geringem Zeitaufwand zu designen und zu optimieren. Hierzu zählt insbesondere die Identifikation limitierender Faktoren während der Ladung, um so durch Veränderung der Elektrodengeometrie die Schnellladefähigkeit zu verbessern.

Schließlich wird das Zeitbereichsmodell eingesetzt, um mithilfe einer modellprädiktiven Regelung eine hinsichtlich verschiedener Kostenfunktionen optimale Schnellladung durchzuführen. Eine Möglichkeit ist die Regelung des Elektroden-Oberflächenpotentials auf einen vordefinierten Wert, welcher eine Schädigung der Elektrode aufgrund von Lithium-Metallabscheidung verhindert. Auf diese Weise ist eine maximale Ausnutzung der Schnellladefähigkeit der gegebenen Elektrode möglich, ohne diese hierdurch signifikant zu schädigen. Auf einen dem Stand der Technik entsprechenden, großen Sicherheitsfaktor kann verzichtet werden, da anstatt des Klemmenverhaltens lokale interne Zustände verwendet werden. Ein zweiter Ansatz erlaubt die Abwägung zwischen einer weitergehenden Verkürzung der Ladezeit und der hierdurch beschleunigten Alterung, welche der Nutzer bedarfsgerecht durchführen kann. So lassen sich zukünftig beispielsweise Elektrofahrzeuge bedarfsgerecht mit minimaler Dauer laden. Der Ladealgorithmus zeigt sich stabil gegenüber Unsicherheiten der Modellparameter und bedarf für einen Einsatz im Batteriemanagementsystem einer Zustandsschätzung, welche sich zum Zeitpunkt des Einreichens der vorliegenden Arbeit in Entwicklung befindet.

Das entwickelte Modell ist somit in der Lage, die Anforderungen hinsichtlich der Schnellladefähigkeit sowohl im Entwicklungseinsatz als auch in einem Laderegler zu erfüllen und stellt einen Mehrwert gegenüber dem Stand der Technik dar. Anders als bisherige Modelle vereint der hier vorgestellte Ansatz eindeutige Parametrierbarkeit und Echtzeitfähigkeit aufgrund der elektrischen Netzwerkstruktur mit ortsaufgelösten, elektrochemisch-physikalisch interpretierbaren Zuständen im Elektrodeninneren. Der Einsatzzweck des Modells ist zudem nicht auf die genannten Bereiche limitiert: Weiterführende Arbeiten können, basierend auf der Grundstruktur, auch das thermische Verhalten der Batterie charakterisieren und detaillierte Alterungsstudien durchführen. Auch die Eignung neuartiger Festelektrolyte und deren Einsatz im Elektrodenverbund wird zukünftig auf Basis des vorgestellten Modells evaluiert.

Abstract

Electrifying the energy market and the transport sector based on renewable energies is indispensable to meet the objective of the Paris Agreement: Limiting the human-caused climate change to 1,5 °C. In both sectors, efficient energy storage at a low cost is required to fulfill the demand for mobility and to overcome the volatility in power generation. For this purpose, lithium-ion batteries are increasingly used in manifold applications. Alongside many advantages, this technology also comes with challenges. One of those is the limitation of its fast-charging capability, which defines the time required to recharge a vehicle in analogy to the re-fueling of a combustion vehicle. This thesis aims to develop methods and tools in the field of engineering to precisely determine those limitations and to extend those limits through design modifications.

After discussing the structure and the working principle of lithium-ion batteries, the characterization method Distribution of Relaxation Times is described, refined and the impact of its meta parameters is analyzed. The method allows for the separation, identification, and quantification of processes in arbitrary electrochemical systems without any a priori knowledge, assumptions, or models and is based on standard measurement procedures. The characterization of lithium-ion batteries is typically used to develop and parameterize battery models. These models can describe and predict the behavior at various load conditions and can furthermore be used for fast-charging algorithms. However, the state-of-the-art models do not meet the requirements of a charge controller based on local states inside the battery. Furthermore, zero-dimensional models which lack spatial information are not capable of characterizing and quantifying the behavior of porous electrodes. Therefore, the aim of this thesis is to adapt a frequency domain model originating from energy transmission and communications engineering as an electrode model for use in the time domain with a real-time capable solution. Finally, the model shall be applied for fast charging.

This transmission line model characterizes single electrodes and enables a spatial resolution alongside the thickness of the electrode. As a mixed conducting network, the discrete electrochemical model structure characterizes ionic as well as electronic transport processes. Based on the processes identified by the distribution of relaxation times, the model structure is developed using concentrated electrical network elements. The model is described mathematically and implemented for the time and frequency domain, respectively. Spatial discretization is introduced to allow for the transformation into the time domain. The model structure leads to a classification between zero-dimensional, phenomenological models and physical-chemical models.

The frequency domain variant can be calculated and solved iteratively with an analytic transfer function. In contrast, the time domain variant is solved by a sophisticated numerical algorithm since the resulting differential-algebraic equation system demands high stability of the solver. Through an efficient implementation, the model can be executed on a real-time system at a 10 ms cycle. The parameterization is carried out in the frequency domain using electrochemical impedance spectra of half-cells made from commercial electrode material which is brought into a three-electrode experimental cell setup. The achieved model precision and parameters are strongly dependent on the discretization in the frequency domain. For a well-interpretable result with a low deviation between measurement and model, at least several hundred discrete elements are required. Caused by the small number of model parameters, the parameterization is efficient and unambiguous. In the time domain, validation measurements show a high agreement with the model for static and dynamic load profiles at a significantly

coarser discretization. Several model extensions, developed by students during their theses, demonstrate a further reduction of the computational effort as well as combinations of an anode and a cathode model to a full-cell model.

The frequency domain model is applied for the analysis of the electrode design of the anode. Besides the effect of varied model parameters on the impedance, various design properties are investigated through simulations. These include the electrode thickness, the porosity, and the active material particle size. Summarizing the findings, the commercial electrode is designed well considering its purpose in a high-energy battery. Furthermore, the model is proven to be capable of characterizing varying electrode properties. Therefore, it is suitable for the efficient model-based design and optimization of electrodes. This includes identifying rate-limiting factors during charging, allowing design changes to improve the fast-charging capability.

Finally, the time-domain model variant is used for model-predictive fast charging control using different cost functions. One of the proposed methods controls the potential at the electrode surface to a pre-defined value to avoid damage to the electrode by lithium deposition. The charging capability can be fully used without causing significant aging. A safety margin, which is used in state-of-the-art algorithms, can be omitted as local, internal states are used instead of the clamp behavior. A second approach allows for a user-defined trade-off between an even shorter charging time and the induced, increased aging. This allows for an adequate charging of electric vehicles at a minimum duration. The charge algorithm is proven stable against parameter uncertainties. State estimation is required for the application in a battery management system. At the time of submission related research is ongoing.

The proposed model copes with the requirements regarding fast charging for both the electrode development process and the battery operation. This is an enhancement compared to the state of the art. Unlike established models, the approach proposed in this work combines distinct parameterability and real-time capability based on the electrical network structure with spatially resolved, electrochemically-physically well-interpretable states inside the electrode. However, the model is not limited to the mentioned applications. Subsequent research based on this thesis is working on including a thermal sub-model. Detailed aging studies can be carried out, resulting in an aging sub-model. Furthermore, the model will be used and adapted to evaluate novel, solid electrolytes and their application within porous electrodes.

Danksagung

Diese Arbeit entstand über viereinhalb Jahre durch meine Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für elektrische Energiesysteme und dem bayerischen Zentrum für Batterietechnik der Universität Bayreuth, von dessen junger Geschichte ich erst durch den Betreuer meiner Masterarbeit in München, Dr.-Ing. Alexander Rheinfeld, erfahren habe. Ein spezieller Dank gilt damit Alex, der mich vor den Ingenieursdienstleistern errettet hat und in mir ausreichend Talent erkannt zu haben glaubte, um mich Prof. Dr.-Ing. Michael Danzer für eine Promotion zu empfehlen.

Dem Doktorvater gebührt an dieser Stelle stets der größte Dank – nicht nur wegen dem Vertrauen, mich als ersten Doktoranden an seinem jungen Lehrstuhl einzustellen oder für die optimalen Arbeitsbedingungen. Sondern auch für die viele Zeit, die Diskussionen, die Ideen und Gedanken während der Anfangszeit als einziger Doktorand vor Ort. Weitaus wertvoller als jedes fachliche Mitwirken war jedoch die moralische Unterstützung und die positiven Worte bei schlechten Nachrichten (ach, die Reviewer!) und scheinbar unlösbaren Problemen. Danke Michael!

Einen besonderen Dank möchte ich auch Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen aussprechen. Einerseits für die Übernahme des Zweitgutachtens und andererseits dafür, dass ich durch seine Lehre an der TU München alles nötige Wissen über Batterien und darüber hinaus erwerben durfte, das mich überhaupt in die Lage versetzt hat, die hier vorliegende Arbeit anfertigen zu können.

Darüber hinaus gilt der Dank auch allen Kollegen und zuvorderst der Kollegin Petra Nestmann, die so viel Organisation und Verwaltung übernommen hat und mir so Zeit und Freiraum für die Forschung geschaffen hat. Besonders erwähnen möchte ich zudem Dominic Birner, unseren Laboringenieur, der mit größter Akribie und viel Geschick dafür gesorgt hat, dass in allen Experimenten mehr Signal als Rauschen zu verzeichnen war. Ein herzlicher Dank gilt weiterhin Dr.-Ing Marius Bauer und Dr.-Ing Stefan Schindler, welche mir als erfahrene externe Doktoranden gerade in der Anfangszeit mit Rat und Tat zur Seite standen. Gleichermaßen gilt mein Dank allen Mit-Doktoranden am Lehrstuhl für Elektrische Energiesysteme und dem bayerischen Zentrum für Batterietechnik, im Besonderen Christian Plank und Dominic Rosenbach, für viele anregende Diskussionen und kreative Ideen. Letzterem gilt zudem der Dank gemeinsam mit Prof. Dr. Mukundan Thelakkat für den Zugang zum Equipment ihres Chemielabors, ohne diesen die Mehrzahl der in der Arbeit durchgeführten Messungen nicht möglich gewesen wären.

Auch die Studierenden, welche mich in den Jahren begleitet haben, trugen einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Forschungsarbeit bei – hauptsächlich natürlich durch ihre studentischen Arbeiten, welche direkt in diese Arbeit und in verschiedene Veröffentlichungen eingeflossen sind, aber auch durch die Diskussionen und Fragen, die mich dazu motiviert haben, verschiedene Aspekte noch genauer zu beleuchten.

Schließlich gilt mein herzlicher Dank meinen Eltern, die mich in jeder Lebenslage unterstützen und meiner Frau Sarah, die mich ermutigt hat, den Schritt nach Bayreuth zu gehen, mich immer unterstützt und der Grund dafür ist, dass ich positiv und voller Vorfreude in die Zukunft blicke.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	V
Formelzeichen	VII
Glossar	XI
1 Lithium-Ionen-Batterien	1
1.1 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	2
1.2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien	3
1.2.1 Begriffsdefinitionen	4
1.2.2 Komponenten und deren Material	6
1.2.3 Betriebsbereich und Batteriemanagementsystem	15
1.2.4 Übergang zum Kondensator und differentielle Kapazität	16
1.3 Reaktionskinetik und Transportprozesse	18
1.4 Ladeverfahren	21
2 Elektrische und Elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen	25
2.1 Charakterisierung im Zeitbereich	25
2.2 Charakterisierung im Frequenzbereich	28
2.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	28
2.2.2 Verteilung der Zeitkonstanten	32
3 Experiment und Messung	51
3.1 Experimentalzellbau	51
3.2 Angewandte Messverfahren und Ergebnisse	53
3.2.1 Ruhespannungskennlinie	54
3.2.2 Impedanzspektroskopie	56
3.2.3 Zeitbereichsmessungen	64
4 Modellierungsansätze für Lithium-Ionen-Zellen	67
4.1 Einteilung der Modellansätze	67
4.2 Ersatzschaltbildmodelle	68
4.2.1 Grundlegende Bauelemente	68
4.2.2 Zeitbereichsmodelle	72
4.2.3 Frequenzbereich	73
4.2.4 Anmerkung zur Modellierung von Ladungsdurchtritt und Doppelschicht	73
4.3 Physiko-chemische Modellierung	75
4.3.1 Teilchentransport in der flüssigen Phase	75
4.3.2 Teilchentransport in der festen Phase	77
4.3.3 Phasenkopplung	78
4.4 Verwendung und Limitierung der Modellansätze	79

5	Diskrete Elektrochemische Modellierung	83
5.1	Modellidee	83
5.2	Modellierung im Frequenzbereich	87
5.2.1	Modellentwicklung	87
5.2.2	Übergang zum Warburg-Element	91
5.3	Modellierung im Zeitbereich	96
5.3.1	Herleitung der Modellgleichungen	96
5.3.2	Lösen der Modellgleichungen	102
5.4	Modellparametrierung	105
5.5	Modellvalidierung und Parameterevaluation	112
5.5.1	Beobachtungen der Validierungssimulationen	112
5.5.2	Einordnung und Bewertung der Validierungssimulationen	120
5.5.3	Rechenzeit und Echtzeitfähigkeit	123
5.5.4	Klemmen- und Zustandsverhalten der Validierungssimulation	125
5.5.5	Vergleich mit Referenzmodell	130
5.5.6	Weitere Bemerkungen zur Modellgüte	131
5.6	Kathoden- und Vollzellmodell	133
5.6.1	Kathodenmodell	133
5.6.2	Zusammenführen der Halbzellmodelle zum Vollzellmodell	138
5.7	Bewertung und Einordnung des diskreten elektrochemischen Batteriemodells	143
6	Modellbasiertes Elektrodendesign	147
6.1	Auswirkung variierter Modellparameter auf das Impedanzverhalten	147
6.2	Impedanz bei veränderten Elektrodeneigenschaften	151
6.2.1	Elektrolytwiderstand	151
6.2.2	Ionischer und Grenzflächenwiderstand	151
6.2.3	Elektrodendicke	153
6.2.4	Porosität	156
6.2.5	Partikelgröße	158
6.2.6	Kalandrierung	160
7	Modellprädiktive Schnellladung	163
7.1	Modellsensitivität gegenüber Metallabscheidung	163
7.2	Modellprädiktive Regelung mittels Leiterbahnmodell	165
7.3	Modellbasierte Schnellladeregelung	167
7.3.1	Regelung des Anoden-Oberflächenpotentials	167
7.3.2	Laderegelung unter Abwägung von Ladezeit und Metallabscheidung	173
7.4	Einfluss der Modellunsicherheit	178
8	Zusammenfassung und Ausblick	181
	Literaturverzeichnis	187
	Abbildungsverzeichnis	203
	Tabellenverzeichnis	215

Anhang	217
A Messergebnisse der Kathoden-Halbzelle und Vollzelle	217
B Leiterbahnmodell im Frequenzbereich	219
C Vollständiges differentiell-algebraisches Gleichungssystem	220
D Modellparametrierung	221
E Modellvalidierung	233
F Publikationsliste	274

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
BMS	Batteriemanagementsystem
BV-Gleichung	Butler-Volmer-Gleichung
C	Stromrate. nC entspricht einer vollständigen (Ent-)Ladung in $1/n$ Stunden unter der Annahme der vollen Verfügbarkeit der Zellkapazität bei $1C$
CC	Konstantstrom-Belastung, <i>engl. constant current</i>
CCI	Elektrode-Ableiter-Grenzfläche, <i>engl. current collector interface</i>
CT	Ladungsdurchtritt, <i>engl. charge transfer</i>
DAE	differentiell-algebraische Gleichung, <i>engl. differential-algebraic equation</i>
dDRT	Verteilte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, <i>engl. distributed distribution of relaxation times</i>
DGL	Gewöhnliche Differentialgleichung
DL	Doppelschicht, <i>engl. double layer</i>
DMC	Dimethylcarbonat
DOL	Lithiierungsgrad, <i>engl. degree of lithiation</i>
DRT	Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, <i>engl. distribution of relaxation times</i>
EA	Ethylenacetat
EC	Ethylencarbonat
eDRT	Erweiterte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, <i>engl. extended distribution of relaxation times</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, <i>engl. energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
EOC	Ende des Ladevorgangs, <i>engl. end of charge</i>
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite-Elemente-Methode
FLW	Finite Length Warburg-Element
FSW	Finite Space Warburg-Element
gDRT	Verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, <i>engl. generalized distribution of relaxation times</i>
GF	Grenzfläche zwischen Partikel und Elektrolyt

Abkürzung	Bezeichnung
IS	Interkalationsstufe, <i>engl. stage</i>
LCO	Lithiumcobaltoxid LiCoO_2
LFP	Lithiumeisenphosphat LiFePO_4
Li^+	Lithium-Kation
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiFAP	Lithium[tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat]
LiPF_6	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid
LM	Lithium-Metallabscheidung
LMO	Lithiummanganoxid LiMn_2O_4
MPC	Modellprädiktive Regelung, <i>engl. model predictive control</i>
NCA	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Ruhe­spannung, <i>engl. open circuit voltage</i>
PC	Propylencarbonat
PDGL	Partielle Differentialgleichung
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PF_6^-	Hexafluorophosphat-Anion
PP	Polypropylen
PPI	Partikel-Partikel-Grenzfläche, <i>engl. particle-particle interface</i>
PVDF	Polyvenyldienfluorid
RMSE	Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers, <i>engl. root-mean-square error</i>
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SIW	Semi-infinites Warburg-Element
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis, <i>engl. signal-to-noise ratio</i>
SOC	Ladezustand, <i>engl. State of Charge</i>
SOE	Energiezustand, <i>engl. State of Energy</i>
SPI	Solid Permeable Interface
SST	Transport in der festen Phase, <i>engl. solid state transport</i>
TLM	Leiterbahnmodell, <i>engl. transmission line model</i>
UDDS	Urbaner Fahrzyklus, <i>engl. Urban Dynamometer Driving Schedule</i>
XRD	Röntgendiffraktion, <i>engl. X-ray diffraction</i>

Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α_a	Anodischer Durchtritts-/Symmetriefaktor	1
α_k	Kathodischer Durchtritts-/Symmetriefaktor	1
Γ	Kostenfunktion der MPC	1
γ	Laufende Kosten der MPC	1
ε_{ia}	Volumenanteil inaktiver Bestandteile	1
ε_l	Volumenanteil flüssige Phase, Porosität	1
ε_{so}	Volumenanteil feste Phase	1
η	Überspannung	V
ϑ	Phasenwinkel	rad
ι	Index: ι -tes Element	1
κ	Leitfähigkeit des Elektrolyten	S/m
$\mathbf{\Lambda}$	Matrix	<i>versch.</i>
Λ	Spezifischer, durch Index identifizierter Eintrag der Matrix $\mathbf{\Lambda}$	<i>versch.</i>
λ	Regularisierungsparameter	1
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit	$\text{m}^2\text{mol}/(\text{Js})$
ν	Dissoziationszahl	1
$\boldsymbol{\nu}$	Nichtlinearer Vektor der Zustandsraumdarstellung	<i>versch.</i>
ξ	Nichtlinearer Beitrag zur Ausgangsgröße	<i>versch.</i>
σ	Leitfähigkeit der Elektrode	S/m
τ	Zeitkonstante	s
τ_0	Charakteristische Zeitkonstante	s
τ_T	Tortuosität	1
v	Metallisch abgeschiedener Anteil am Grenzflächenstrom	1
Φ	Elektrisches Potential	V
φ	CPE-Exponent	1
χ^2	Varianz des Gaußpeaks	1
ψ	Neigung des Gaußpeaks	1
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad/s
$\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_i}$	Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten	1
\mathbf{A}	Systemmatrix	<i>versch.</i>
A	Fläche	m^2
a	Spezifische Oberfläche	m^2/m^3
avg	Index: Durchschnitt, <i>engl. average</i>	-
\mathbf{b}	Eingangsvektor	<i>versch.</i>

Symbol	Bezeichnung	Einheit
C	Kapazität des Kondensators	F
\mathbf{c}	Ausgangsvektor	<i>versch.</i>
c	Konzentration	mol/m ³
C_{diff}	Differentielle Kapazität	F
c_1	Ionenkonzentration der flüssigen Phase	mol/m ³
C_N	(Nenn-)Kapazität der Batterie	Ah
c_{so}	Lithiumkonzentration der festen Phase	mol/m ³
CPE	Konstantphasenelement	Ω
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
d	Durchgangsfaktor	m ² /s
D_1	Diffusionskonstante flüssige Phase	m ² /s
D_{so}	Diffusionskonstante feste Phase	m ² /s
E	Energie	J
e	Relativer Fehler	1
E_{eq}	Gleichgewichtsspannung	V
eff	Index: Effektivwert des indizierten Parameters	–
\mathbf{F}	Vektorfeld	<i>versch.</i>
F	Faraday-Konstante	96 485,336 5 C/mol
\mathbf{f}	Vektorfeld	<i>versch.</i>
f	Frequenz	Hz
Fit	Index: Bezogen auf Parameteranpassung (Fit)	–
\mathbf{g}	Diskrete, normierte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten	1
g	Normierte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten	1
g^0	Freie Enthalpie, Gibbs-Energie	J/mol
H	Höhe des Gaußpeaks	Ω oder 1
\mathbf{h}	Diskrete Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten	Ω
h	Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten	Ω
\mathbf{I}	Einheitsmatrix	1
I	Strom	A
\vec{i}	Stromdichte	A/m ²
i	Index: i -tes Element	1
i_+	Kationische Stromdichte	A/cm ²
i_-	Anionische Stromdichte	A/cm ²
I_0	Klemmenstrom	A
i_0	Austauschstromdichte	A/m ²
\vec{i}_1	Stromdichte in der flüssigen Phase	A/cm ²
i_n	Durchtrittstromdichte	A/m ²
\vec{i}_{so}	Stromdichte in der festen Phase	A/cm ²

Symbol	Bezeichnung	Einheit
I_{SST}	Strom durch Transport im Aktivmaterial	A
\mathbf{J}	Jacobimatrix	-
j	Index: j -tes Element	1
\mathbf{j}	Flussdichte	mol/(m ² s)
j_n	Durchtrittsflussdichte	mol/(m ² s)
k	Index: k -ter Zeitschritt	mol/(m ² s)
k_a	Anodische Reaktionsratenkonstante	m/s
k_k	Kathodische Reaktionsratenkonstante	m/s
\mathbf{L}	Untere Dreiecksmatrix der LR-Zerlegung	-
L	Induktivität	H
l	Index: Flüssige Phase (engl. liquid)	-
L_{diff}	Diffusionslänge	m
l_E	Länge der Elektrode in Ableiternormalenrichtung	m
\mathbf{M}	Massematrix	1
m	Elementzahl der Partikeldiskretisierung	1
max	Index: Größter auftretender Wert der indizierten Größe	-
med	Index: Median	-
mess	Index: Gemessen	-
min	Index: Kleinster auftretender Wert der indizierten Größe	-
mod	Index: Modell	-
\vec{N}	Flussdichte	mol/(m ² s)
N	Horizont der MPC	1
n	Gesamtzahl an Elementen der Elektrodennormalen	1
\vec{N}_d	Diffusive Flussdichte	mol/(m ² s)
n_f	Zahl der aufgenommenen Frequenzmesspunkte	1
\vec{N}_m	Migrative Flussdichte	mol/(m ² s)
n_{RC}	Anzahl seriellen RC-Elemente	1
n_τ	Zahl der Zeitkonstanten in der DRT	1
n_{par}	Zahl der Partikel	1
P	Leistung	1
p	Proportionalitätsfaktor; Konstante	1
Q	Elektrische Ladung	C
Q_{CPE}	Pseudo-Kapazität des Konstantphasenelements	F
\mathbf{R}	Untere Dreiecksmatrix der LR-Zerlegung	-
R	Elektrischer Widerstand	Ω
\tilde{r}	Relativer Radius der indizierten Partikelschale	1

Symbol	Bezeichnung	Einheit
r	Radiale Raumrichtung in Kugelkoordinaten	m
R_0	Ohmscher Widerstand	Ω
R_{gas}	Allgemeine Gaskonstante	8,314 459 8 J/(mol K)
R_s	Reaktionsrate von Spezies s	mol/(m ³ s)
R_{ion}	Ionischer Widerstand	Ω
R_l	Reaktionsrate in der flüssigen Phase	mol/(m ³ s)
r_{par}	Partikelradius des Aktivmaterials	m
R_{pol}	Polarisationswiderstand	Ω
R_{SST}	Widerstand des Festkörpertransports	Ω
s	Spezies	1
so	Index: Feste Phase	-
sse	Summe der Fehlerquadrate, <i>engl. Sum of Squared Errors</i>	1
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t_s^0	Auf Geschwindigkeit des Solvents bezogene Transportzahl von Spezies s	1
t_+	Kationische Transportzahl	1
t_-	Anionische Transportzahl	1
T_s	Schrittweite der Zeitreihe	s
U	Spannung	V
u	Eindimensionale Eingangsgröße	<i>versch.</i>
U^0	(Halb-)Zellpotential	V
U_{kl}	Klemmenspannung	V
\tilde{V}	Relatives Volumen der indizierten Partikelschale	1
V	Volumen	m ³
\mathbf{v}	Vektor	<i>versch.</i>
Val	Index: Bezogen auf Validierungssimulation	-
W	Warburg-Element	Ω
w	Gewichtungsfaktor in der Kostenfunktion	1
X	Verschiebung der OCV zwischen Halb- und Vollzelle	1
\mathbf{x}	Zustandsvektor	<i>versch.</i>
x	Erste Raumrichtung	m
Y	Streckung der OCV zwischen Halb- und Vollzelle	1
y	Ausgangsgröße	<i>versch.</i>
\underline{Z}	Impedanz	Ω
z	Ladungszahl	1

Glossar

BayBatt

Bayerisches Zentrum für Batterietechnik. Zentrale wissenschaftliche Einrichtung der Universität Bayreuth, welche interdisziplinär Forschungs- und Entwicklungsthemen rund um die Batterietechnik vereint.

CCCV

Konstantstrom-Konstantspannung, *engl. constant current constant voltage*. Standard-Ladeverfahren mit vorgegebenem Strom bis zur Spannungsgrenze, welche anschließend bei abnehmendem Strom gehalten wird.

PT₁

Übertragungsglied eines linearen, zeitinvarianten Systems. Das Übertragungsverhalten mit Verzögerung erster Ordnung entspricht einem Tiefpass, die Sprungantwort entspricht einer Exponentialfunktion, welche nach unendlicher Zeit gegen einen konstanten, stationären Endwert konvergiert.

RC-Element

Elektrisches Element, bestehend aus der Parallelschaltung eines Kondensators mit einem Widerstand. Das RC-Element weist PT₁- bzw. Tiefpassverhalten auf und ist geschlossen im Zeit- und Frequenzbereich darstellbar.

Warburg-Element

Elektrisches Element, welches im Frequenzbereich Feststoff-Transportprozesse charakterisiert und nicht geschlossen im Zeitbereich darstellbar ist.

ZARC-Element

Elektrisches Element, bestehend aus der Parallelschaltung eines Konstantphasenelements mit einem Widerstand. Im Gegensatz zum RC-Element ist das ZARC-Element nicht geschlossen im Zeitbereich darstellbar.

1 Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) haben sich seit ihrer kommerziellen Markteinführung Anfang der 1990er Jahre durch kontinuierliche, evolutionäre Verbesserungen in vielen Anwendungsbereichen zur vorherrschenden Technologie für die Speicherung elektrischer Energie entwickelt [1]. Hierzu zählen neben portabler (Unterhaltungs-)Elektronik auch kabellose Elektrowerkzeuge, Haushaltsgeräte und elektrisch betriebene Fahrzeuge vom E-Scooter über PKW und LKW hin zu Flugzeugen sowie Flugtaxi. Zudem halten LIB als speicherfähige Betriebsmittel Einzug in Energieversorgungsnetze, um Lastspitzen, insbesondere in der Einspeisung erneuerbarer Energien, abzdämpfen [2]. Somit kann der Bedarf an Netzausbau reduziert werden. Industriebetriebe können durch Speichereinsatz ihre Spitzenlast im Verbrauch senken (Peak-Shaving) [3], um den vom Energieversorgungsunternehmen erhobenen Leistungspreis zu reduzieren.

Diese Anwendungen unterscheiden sich – teilweise erheblich – hinsichtlich der Anforderungen an den Energiespeicher [1]. Während portable und mobile Anwendungen von geringem Bauraum und Gewicht bei gleichzeitig großer verfügbarer Energiemenge profitieren, ist bei Akkuwerkzeugen neben Gewicht und Volumen eine hohe abrufbare Leistung entscheidend für die Funktionalität des Geräts. Stationäre, netzdienliche Speicher sind hingegen in der Regel im Bezug auf Gewicht und in begrenztem Maße auch hinsichtlich des verfügbaren Raumes weniger stark limitiert. Stattdessen sind die Kosten, die Lebensdauer und die Verfügbarkeit bzw. Ausfallsicherheit entscheidend für einen wirtschaftlichen Einsatz. LIB können all diese Anforderungen erfüllen. Dies liegt an einer großen Zahl verfügbarer Materialien und Designs, welche sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften, aber auch Kosten teilweise signifikant unterscheiden [1; 2]. Somit kann für nahezu jeden Einsatzzweck eine maßgeschneiderte LIB entworfen werden. Die wachsende Marktdurchdringung der LIB-Technologie mit den dazugehörigen Skaleneffekten trägt weiterhin zu abnehmenden Kosten, intensivierter Forschung und Entwicklung sowie zunehmender Vielfalt verfügbarer Batterien bei, was zu einem selbstbeschleunigendem Effekt führt [2].

Neben den genannten Vorteilen der LIB-Technologie bringt diese auch Herausforderungen mit sich, welche die Fertigung, Handhabung und Betriebsführung betreffen [2; 4]. Da die verwendeten Materialien in Verbindung mit Sauerstoff und Wasser chemisch instabil sind [2], muss die Fertigung unter Ausschluss dieser Stoffe geschehen. Einige der verwendeten Materialien sind zudem hochentzündlich. In Verbindung mit dem großen Energieinhalt besteht daher ein inhärentes Gefahrenpotential beim Umgang mit LIB-Zellen [2], weshalb beispielsweise der Transport der Zellen strikten Regulierungen unterliegt. Im Alltag treten diese etwa in Verbindung mit Flugreisen auf, da das Mitführen von nicht fest installierten LIB im Aufgabegepäck untersagt ist. Mechanische Beschädigungen, welche zu Kurzschlüssen führen, können thermisches Durchgehen (Thermal Runaway) verursachen [1; 2]. Hierbei handelt es sich um selbstverstärkende, stark exotherme Reaktionen, welche unweigerlich zur Zerstörung der Batteriezelle führen. Darüber hinaus kommt es unter Umständen zur Freisetzung gesundheitsschädlicher Stoffe, zu Rauch-, Feuer- und Druckentwicklung.

Die Grenzen der Betriebsführung sind für die Anwendung äußerst relevant und somit technisch von großer Bedeutung. LIB besitzen ein streng limitiertes Betriebsfenster hinsichtlich zulässiger Zellspannung und -temperatur (vgl. Unterabschnitt 1.2.3) und somit indirekt hinsichtlich des maximalen Laststroms. Im Gegensatz zu Bleibatterien führt eine Überladung der LIB zu einer Beschädigung dieser

bis hin zum thermischen Durchgehen [4]. Während die Entladung von LIB mit großen Strömen in der Regel unkritisch ist, sind große Ladeströme in bestimmten Betriebssituationen der Lebensdauer obstructiv [5]. Dieser Umstand limitiert die Schnellladefähigkeit der Batterien, welche für die Akzeptanz batterieelektrischer Fahrzeuge einen signifikanten Faktor darstellt. Ziel ist, mindestens 80 % der maximalen Energie einer Batterie in 20 min [6] oder gar 10 min [7] zu laden. Um dieses Ziel zu erreichen, sind aus verschiedenen Bereichen der Wissenschaft weitere Fortschritte vonnöten. In der Chemie sind verbesserte Materialien Gegenstand der Forschung. Materialwissenschaftler arbeiten daran, die Materialien durch hoch entwickelte Verfahren hinsichtlich Prozessierung und Strukturierung bestmöglich in der Batterie einzusetzen. Ingenieurwissenschaftler beschäftigen sich damit, die elektrochemisch-physikalischen Grenzen, welche durch das Material und dessen Verarbeitung vorgegeben sind, auszureizen, ohne durch Überschreitung der Grenzen die Batterie zu beschädigen oder sogar Mensch, Umgebung und Umwelt zu gefährden.

1.1 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, mithilfe ingenieurwissenschaftlicher Methoden und Werkzeuge den Betrieb von LIB zu optimieren. Ein für Energieübertragungsnetze entwickeltes Modell zur Berechnung der Impedanz, also des komplexwertigen Wechselstromwiderstandes, wird auf Batterieelektroden übertragen. Durch eine Transformation entsteht das diskrete, elektrochemische Elektrodenmodell. Aus dessen Netzwerkstruktur resultiert eine Ortsauflösung der zellinternen Vorgänge und Zustände. Mit einer geringen Zahl an eingesetzten Elementen ergibt sich eine einfache Parametrierbarkeit, aus der mathematischen Beschreibung die Echtzeitfähigkeit des Modells. Aufgrund der elektrochemisch-physikalischen Motivation der verwendeten Elemente kann sowohl im Frequenz-, als auch im Zeitbereich eine hohe Modellgüte erreicht werden. Dieses Leiterbahnmodell wird schließlich eingesetzt, um den Einfluss des Elektrodendesigns auf das elektrische Verhalten vorherzusagen. Zudem kommt ein modellprädiktiver Regelalgorithmus zur Anwendung, welcher mithilfe des zuvor entwickelten Modells eine optimale Schnellladung erlaubt.

Die Strukturierung der Arbeit unterscheidet sich von der für eine solche Arbeit typischen Gliederung. Eine strikte Trennung zwischen der Definition, Erklärung und Diskussion grundlegender und für die Arbeit notwendiger Themen einerseits und der Beschreibung der Forschung und deren Ergebnissen andererseits findet nicht statt. Stattdessen gehen diese Teile in einigen Kapiteln fließend ineinander über, um den Lesefluss zu verbessern und um den Zusammenhang zwischen Literatur, Stand der Technik und den gewonnenen Erkenntnissen bestmöglich darstellen zu können. Das erste Kapitel befasst sich mit den grundlegenden Anforderungen an, dem Aufbau und der Funktionsweise von LIB. Neben der Definition wichtiger Begriffe stehen die elektrochemischen und physikalischen Vorgänge im Fokus, welche dafür sorgen, dass eine LIB als elektrochemischer Energiespeicher funktioniert und welche das charakteristische Verhalten verursachen. Zudem werden die Betriebsgrenzen thematisiert und Ladeverfahren diskutiert.

Das zweite Kapitel befasst sich mit Methoden der Charakterisierung von LIB. Neben der Darstellung gängiger Messmethoden im Zeit- und Frequenzbereich widmet sich dieses Kapitel insbesondere der im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten und stellt den Mehrwert der Weiterentwicklung dar.

Im darauffolgenden Kapitel werden die für die weitere Arbeit nötigen Experimente und Laborarbeiten beschrieben, Messergebnisse gezeigt und mithilfe der Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten sowie den Grundlagen aus Kapitel 1 bewertet.

Kapitel 4 befasst sich mit dem aktuellen Stand der Technik und Wissenschaft der Modellierung von LIB. Verschiedene Ansätze werden erklärt, diskutiert und hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile, Einsatzzwecke und Limitierungen bewertet. Darauf folgend wird in Kapitel 5, basierend auf allem Vorangegangenen, das diskrete elektrochemische Modell motiviert, im Frequenz- und Zeitbereich hergeleitet und das entstandene Gleichungssystem gelöst. Weiterhin ist die Parametrierung und Validierung des Modells sowohl auf Halbzellebene für die Anode und die Kathode als auch für die Vollzelle dargestellt. Verschiedene grundlegende Analysen wie die Betrachtung von Rechenzeit und Echtzeitfähigkeit, der zeitliche Verlauf interner Zustände und der Einfluss der Diskretisierung des Modells runden das Kapitel ab.

In den folgenden Kapiteln 6 und 7 wird das Modell für zwei grundsätzlich verschiedene Anwendungen eingesetzt. Zunächst erfolgt eine Studie des Elektrodendesigns hinsichtlich der Auswirkung auf die Impedanz. Diese umfasst morphologische Veränderungen unter anderem der Elektrodendicke, der Partikelgröße des Aktivmaterials und der Porosität. Die zweite Anwendung des Modells dient der modellprädiktiven Schnellladeregelung. Hierfür wird, basierend auf verschiedenen Kostenfunktionen, welche das Oberflächenpotential der Anode, die Alterung der Anode sowie die Ladezeit berücksichtigen, der zeitliche Verlauf des Ladestroms optimiert.

Kapitel 8 fasst schließlich die Arbeit zusammen und gibt Impulse, wie die entwickelten Methoden und erzielten Ergebnisse weiterführend eingesetzt werden können.

In dieser Arbeit gelten fortlaufend einige Konventionen: Vektoren werden, wenn diese ein ortsabhängiges Vektorfeld beschreiben, durch einen Vektorpfeil über dem Symbol gekennzeichnet. Andere Vektoren sind durch Kleinbuchstaben in Fettschrift, Matrizen durch fettgedruckte Großbuchstaben gekennzeichnet. Die Zuweisung physikalischer oder mathematischer Größen zu den entsprechenden Symbolen ist eineindeutig. Dies gilt auch für Laufindizes, welche sich beispielsweise in ihrer Bedeutung als Zeit- oder Ortsverlauf unterscheiden. Daher können an einigen Stellen die für die jeweilige Größe üblicherweise verwendeten Symbole nicht eingesetzt werden, sofern diese bereits durch eine andere Größe belegt sind. Die dargestellten Graphen besitzen nahezu ausschließlich diskrete Datenpunkte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese in den meisten Fällen nicht explizit dargestellt. Stattdessen wird eine gerade Linie zwischen den Punkten verwendet, um den Verlauf zu veranschaulichen. Ausnahme hiervon bilden einige Abbildungen, deren Datenpunkte explizit gekennzeichnet sind, da die Position der genauen Punkte von Belang ist. In diesem Fall dienen die Linien zwischen den Punkten der Übersichtlichkeit.

Die wesentlichen Inhalte und Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Vorfeld bereits als begutachtete Artikel in renommierten Fachzeitschriften veröffentlicht. Alle Stellen, Absätze und Abschnitte, die den Inhalt dieser Veröffentlichungen – teilweise als Übersetzung aus dem Englischen – wiedergeben, sind zu Beginn der jeweiligen Passage kenntlich gemacht.

1.2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

Die in dieser Arbeit entwickelten Methoden und Modelle beziehen sich auf den Aufbau sowie das grundlegende Arbeitsprinzip von LIB, weshalb im Folgenden beide Aspekte ausführlich erörtert und diskutiert werden.

Das Funktionsprinzip von LIB basiert auf der von Luigi Galvani und Alessandro Volta beschriebenen Galvanischen Zelle [8], in welcher chemische in elektrische Energie gewandelt wird. Galvanische Zellen werden in Primär- und Sekundärzellen unterteilt. Während erstgenannte nur entladen werden können, ist die Umwandlung der Energie und somit die ablaufende, chemische Reaktion in letzteren (nahezu)

vollständig reversibel. Sekundärzellen, Sekundärbatterien oder Akkumulatoren können somit nicht nur ent-, sondern auch geladen werden.

Die Energiewandlung von chemischer zu elektrischer Energie im Entlade- oder die entgegengesetzte Wandlung im Ladefall beruht, abhängig von der jeweiligen Technologie, auf einer oder mehreren Redoxreaktionen. Eine Redoxreaktion ist dadurch charakterisiert, dass ein Reaktand Elektronen aus seinem Valenzband abgibt und somit oxidiert wird, während ein anderer Reaktand Elektronen aufnimmt und reduziert wird. Bei typischen Redoxreaktionen wie der bekannten Knallgasreaktion wird die chemisch gespeicherte Energie nicht in elektrische, sondern in thermische Energie gewandelt. Die Knallgasreaktion findet statt, wenn sich Sauerstoff und Wasserstoff in je ausreichender Konzentration in einem gemeinsamen Volumen befinden und die notwendige Aktivierungsenergie aufgebracht wird. Im Gegensatz dazu findet in der Galvanischen Zelle die Oxidation und die Reduktion örtlich voneinander getrennt statt, sodass die ausgetauschten Elektronen über einen leitfähigen Pfad vom reduzierten zum oxidierten Reaktanden gelangen. Die Energie der Elektronen kann somit elektrisch genutzt werden.

Die räumlich getrennten Einheiten, in denen sich die Reaktanden befinden, werden Halbzelle genannt. Diese bestehen neben der Elektrode, welche entweder aus dem chemisch aktiven Material besteht oder an deren Oberfläche ebenjenes Material reagiert, aus einem elektronenleitfähigen Stromableiter sowie einem Ionenleiter. Letztgenannter verknüpft die Elektroden ionisch miteinander und wird als Elektrolyt bezeichnet. Hierdurch wird die örtlich getrennte chemische Reaktion ermöglicht und der elektrische Stromkreis geschlossen. Abbildung 1.1 zeigt den Aufbau einer Sekundärbatterie schematisch.

Die Elektroden werden gemäß ihrer chemischen Wirkung benannt. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, wird als Anode bezeichnet, wohingegen die Elektrode, an welcher sich die Reduktion zuträgt, als Kathode bezeichnet wird. Im Fall von Sekundärbatterien ist diese Zuordnung nicht eindeutig, da sich mit Umkehrung von Lade- zur Entladereaktion die Reaktionsrichtung und somit im elektrochemischen Sinne auch die Bezeichnung umkehrt. Aus Gründen der Eindeutigkeit hat sich die Bezeichnung der Entladerichtung als allgemeingültige Bezeichnung durchgesetzt. Damit einher geht, dass das elektrische Potential, welches gemäß dem Zusammenhang [1]

$$U^0 = -\frac{\Delta g^0}{zF} \quad (1.1)$$

berechnet wird, an der Kathode größer ist als an der Anode. Daher wird die Kathode umgangssprachlich auch als Plus- und die Anode als Minuspol einer Batterie bezeichnet. Der als Gleichgewichts- oder Ruhespannung bezeichnete Spannungswert ist charakteristisch für jede Materialkombination. Er ist die treibende Kraft, welche die Elektronen über den äußeren Stromkreis zwingt und ergibt sich neben der Berechnung aus Gleichung (1.1) im elektrotechnischen Kontext auch aus der Differenz der Potentiale der Kathode und der Anode:

$$U^0 = \Phi_{\text{Kathode}} - \Phi_{\text{Anode}} \quad (1.2)$$

Da sich die chemische Zusammensetzung der Reaktanden im Allgemeinen mit zunehmender Ladung verändert, ist auch die Ruhespannung in der Regel nicht über den gesamten Betriebsbereich konstant.

1.2.1 Begriffsdefinitionen

In der Batterietechnik im Allgemeinen und im Zusammenhang mit LIB im Speziellen werden einige Begrifflichkeiten verwendet, welche in anderen Bereichen der Elektrotechnik wenig gebräuchlich sind oder zum Teil sogar einer anderen Definition unterliegen. Daher werden im Folgenden die wichtigsten

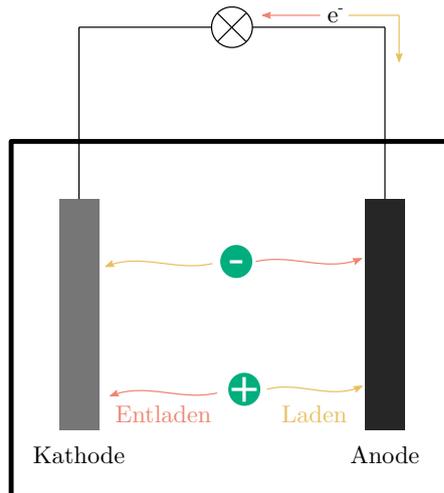


Abbildung 1.1: Allgemeines Funktionsprinzip einer Sekundärbatterie mit anionischem oder kationischem Austauschion.

Begriffe definiert. Die Verwendung im weiteren Verlauf bezieht sich stets, sofern nicht anders angegeben, auf die hier genannte Beschreibung.

Kapazität. Die (Nenn-)Kapazität C_N definiert die entnehmbare Ladungsmenge einer Batterie. Sie ist typischerweise als derjenige Wert angegeben, der bei einem spezifizierten Nennstrom entnommen werden kann, ohne die sicheren Spannungsgrenzen der Batterie zu über- bzw. unterschreiten. Häufig wird die Kapazität gewichtsbezogen als spezifische Kapazität oder volumenbezogen als Kapazitätsdichte angegeben. Die Einheit der Kapazität ist $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ As}$ und bezeichnet somit eine Ladung und darf daher nicht mit der Kapazität eines Kondensators verwechselt werden, welche in $1 \text{ F} = 1 \text{ As/V}$ angegeben wird.

Ladezustand. Der Ladezustand, *engl. State of Charge (SOC)*, gibt das Verhältnis aus der im aktuellen Zustand der Batterie entnehmbaren Ladung in Relation zur Nennkapazität an.

$$SOC = \frac{Q}{C_N} \quad (1.3)$$

Der SOC wird als Prozentwert oder Dezimalzahl angegeben und bezieht sich definitionsgemäß auf die Vollzelle, d.h. die Kombination aus Anode und Kathode. Die charakteristischen Kenndaten der Batterie inklusive U^0 verändern sich mit dem SOC.

Lithiierungsgrad. Der Lithiierungsgrad, *engl. degree of lithiation (DOL)* wird in dieser Arbeit eingeführt, um den Beladungszustand der einzelnen Elektrode mit Lithium-Ionen anzugeben. Der DOL gibt somit das Verhältnis aus zum Betrachtungszeitpunkt gespeicherter Ladung zur maximal in der Einzelelektrode speicherbaren Ladung an. Diese Unterscheidung zum SOC ist nicht zwingend notwendig, jedoch im Rahmen dieser Arbeit hilfreich, da sich andernfalls je nach betrachteter Konfiguration Widersprüche zwischen SOC einer Elektrode und SOC der Zelle ergeben würden. Die Darstellung der Ruhespannung der Vollzelle und der Einzelelektroden im Verlauf dieser Arbeit (Abbildung 3.3) verdeutlicht die Motivation dieser Unterscheidung.

Energieinhalt. Der entnehmbare Energieinhalt einer Batterie lässt sich aus der Integration der Leistung an den Polen bestimmen.

$$E = \int P dt = \int U_{kl} I dt \quad (1.4)$$

Umgeformt und in Abhängigkeit des SOC ergibt sich

$$E(SOC) = C_N \int_0^{SOC} U_{kl}(soc) dsoc \quad (1.5)$$

Zudem wird häufig der Energiezustand, *engl. State of Energy* (SOE) angegeben, welcher den im aktuellen Betriebszustand verfügbaren Energieinhalt im Verhältnis zur maximalen Energie der Batterie angibt. Analog zur Kapazität wird auch die Energie gewichtsbezogen als spezifische Energie oder volumenbezogen als Energiedichte angegeben.

Ratenfähigkeit. Die Ratenfähigkeit ist nicht allgemein definiert und kann nicht durch einen Formelzusammenhang angegeben werden. Stattdessen ist der Begriff ein Maß für die Fähigkeit einer Batterie, schnell entladen zu werden. Eine hohe Ratenfähigkeit ist dann gegeben, wenn bei einem großen Entladestrom ein hoher Anteil der Zellkapazität entnommen werden kann, bevor die Entladeschlussspannung erreicht ist.

Batterie / Zelle. Im eigentlichen Sinn bezeichnet eine Zelle die in sich geschlossene elektrochemische galvanische Zelle, welche in der Regel nach außen über zwei Anschlusspole kontaktiert werden kann. Der Begriff Batterie bezeichnet die Gesamtheit von Zellen in einem gemeinsam betriebenen Verbund, ggf. inklusive Verbindungen, Gehäuse, Elektronik und weiteren systemtechnischen Komponenten. Da in der vorliegenden Arbeit keine Zusammenschaltung von mehreren Zellen verwendet wird, werden die Begriffe Batterie und Zelle synonym verwendet.

1.2.2 Komponenten und deren Material

Die Elektroden von LIB sind auf jeweils einer Stromableiterfolie aufgetragen, welche den elektrischen Kontakt zum externen Stromkreis herstellt. Da die Größe der Oberfläche die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen maßgeblich beeinflusst, ist das Elektrodenmaterial nicht als kompakte Masse, sondern als poröse Struktur aufgebracht [1; 9]. Hierzu kommt das Elektrodenmaterial als feine Partikel in der Größenordnung von 100 nm bis zu einigen μm zum Einsatz. In den sich ergebenden Poren befindet sich Elektrolyt, um sicherzustellen, dass die gesamte Oberfläche der Partikel von Ionen erreicht werden kann. Diese Poren sind untereinander verbunden und bilden eine ionische Leitfähigkeitsmatrix, welche die gesamte Elektrode durchzieht. Daneben besteht ein geringer Anteil des Elektrodenvolumens aus inaktiven Materialien, welche unten näher beschrieben werden. Für die Zusammensetzung der Elektrode gilt mit den relativen Volumenanteilen

$$\varepsilon_l + \varepsilon_{so} + \varepsilon_{ia} = 1 \quad (1.6)$$

Die Porosität und bei gegebener Aktivmaterialbeladung somit auch die Dicke der Elektrode wird durch den Kalandrierungsprozess eingestellt [10; 11], bei welchem die Elektroden mit hohem Druck durch Walzen verpresst werden.

Wie eingangs erwähnt, gibt es eine Vielzahl möglicher Materialien, aus welchen die Zellkomponenten bestehen können. Im Folgenden werden die Materialien – aufgeteilt nach der Komponente, für die sie verwendet werden – eingeführt und ihre wichtigsten Eigenschaften diskutiert. Alle Varianten haben das Lithium-Kation (Li^+) als Austauschion gemein.

Bei den Elektroden kommerziell erhältlicher LIB handelt es sich um Interkalationselektroden [1]. Das bedeutet, dass die Austauschionen im Elektrodenmaterial in eine Wirtsgitterstruktur eingelagert werden. Das Elektrodenmaterial verändert sich hierbei morphologisch nicht. Weder findet eine Auflösung oder Abscheidung von Material statt noch verändert sich die Gitterstruktur des Elektrodenmaterials. Diese Eigenschaft ist der Lebensdauer der Elektrode und somit der Batterie zuträglich, da eine Morphologieänderung stets mit mechanischer Belastung und einer Dilatation der Zelle einhergeht, welche langfristig die Struktur der Elektrode beschädigen kann. Derartige mechanische Aspekte werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

1.2.2.1 Elektrolyt

Hauptaufgabe des Elektrolyten ist, den Lithium-Ionen während des Ladevorgangs einen Pfad von Kathode zu Anode und im Entladefall von Anode zu Kathode zu gewähren. Gleichzeitig muss er eine möglichst geringe elektronische¹ Leitfähigkeit aufweisen, da sich andernfalls die Batterie stetig über einen internen Stromfluss durch den Elektrolyten selbstentladen würde. Zudem sind eine hohe Umweltverträglichkeit, geringe Giftigkeit, niedrige Entzündlichkeit und ein geringer Preis wünschenswert [2]. Der Elektrolyt muss im Detail mit den weiteren verwendeten Materialien harmonieren [12]. Beispielsweise muss der Elektrolyt gute Benetzungseigenschaften aufweisen, um alle Poren der Elektrode auffüllen zu können.

In derzeit kommerziell verwendeten LIB besteht der Elektrolyt aus zwei Grundkomponenten: Einem organischen Lösungsmittel und einem lithiumhaltigen Leitsalz [2], welches im Lösungsmittel zu einem Anion und Li^+ dissoziiert. Technisch relevante Lösungsmittel sind Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylenacetat (EA) [13]. Die verwendeten Lithiumsalze sind beispielsweise Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (LiTFSI) oder Lithium[tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat] (LiFAP) [2]. LiPF_6 wird aufgrund der größten Leitfähigkeit am häufigsten verwendet. Diese Elektrolyte erfüllen die Anforderungen, vor allem hinsichtlich der Entzündlichkeit, nur begrenzt, da insbesondere die Lösungsmittel leicht entflammbar sind und beim Verbrennen große Mengen Energie in Form von Wärme freisetzen. Zudem entstehen gesundheitsschädliche Substanzen wie Flusssäure (HF).

Wässrige Elektrolyte, die diesen Nachteil nicht aufweisen, kommen für den Einsatz in LIB nicht infrage, da sich diese im vorherrschenden Potentialbereich zersetzen. Organische Lösungsmittel sind hingegen bei Potentialen bis 5 V gegenüber dem Potential von Li/Li^+ , abhängig von ihrer Zusammensetzung, stabil [14]. Jedoch reicht das Stabilitätsfenster, ebenso in Abhängigkeit der Zusammensetzung, bis etwa 1 V vs. Li/Li^+ . Darunter kommt es zu einer reduktiven Zersetzung des Lösungsmittels.

Im Labor kommt häufig ein Elektrolyt, bestehend aus einer Mischung von EC und DMC im Verhältnis 1:1 mit 1 mol/l LiPF_6 , zum Einsatz. Dessen Leitfähigkeit beträgt bei Raumtemperatur 11 mS/cm [15]. Die materialwissenschaftliche und chemische Forschung beschäftigt sich intensiv mit Alternativen zu organischen Flüssigelektrolyten. Am BayBatt fokussieren sich beispielsweise verschiedene Forschungsgruppen auf die (Weiter-)Entwicklung von Feststoffelektrolyten auf polymerer [16–22] und keramischer [23–26] Basis. Neben dem verringerten Gefährdungspotential sollen diese Materialien den Einsatz

¹ Diese Arbeit unterscheidet die elektrische Leitfähigkeit in ionische (Leitfähigkeit bedingt durch bewegliche Ionen) und elektronische (Leitfähigkeit bedingt durch Elektronen).

metallischer Lithiumelektroden (vgl. Unterunterabschnitt 1.2.2.2) erlauben, welche die Energiedichte der LIB zukünftig signifikant steigern könnten.

1.2.2.2 Anode

Hauptaufgabe des Elektroden-Aktivmaterials ist die Energiespeicherung mittels einer chemischen Redoxreaktion. Geeignete Materialien zeichnen sich durch eine hohe Reversibilität und Effizienz der Reaktion, aber auch durch eine möglichst hohe spezifische Kapazität (d.h. speicherbare Ladungsmenge pro Gewicht des Materials) und Kapazitätsdichte (d.h. speicherbare Ladungsmenge pro Volumen des Materials) aus, um gemäß Gleichung (1.5) eine große Energiemenge bei kleinem Gewicht und Volumen zu erreichen. Gleichung (1.5) bedeutet in Verbindung mit Gleichung (1.2) zudem, dass ein geringes Potential der Anode die der Zelle innewohnende Energie erhöht.

Metallisches Lithium. Metallisches Lithium erfüllt diese Voraussetzung hinsichtlich der Maximierung der Energie. Mit einer spezifischen Kapazität von 3860 mAh/g [1] besitzt es die größtmögliche spezifische Kapazität eines Materials, welches Li^+ zur Verfügung stellen kann: Es beinhaltet keine zusätzlichen Elemente, welche nicht aktiv an der Redoxreaktion teilnehmen. Gleichzeitig ist das Potential so niedrig wie möglich. Würde ein anderes Material mit $\Phi_{\text{Anode}} < \Phi_{\text{Li/Li}^+}$ eingesetzt werden, würde sich das Lithium auf der Oberfläche des Materials metallisch abscheiden, anstatt mit dem Aktivmaterial zu reagieren, da diese Reaktion thermodynamisch günstiger ist. Dass metallisches Lithium Stand heute in kommerziell verfügbaren LIB dennoch nicht eingesetzt wird, hat mehrere Gründe, welche alle in einer geringen Lebensdauer der Elektrode resultieren. Erstens liegt es in der Natur der metallischen Elektrode, dass diese sich in jedem Lade-Entlade-Zyklus auf- und wieder abbaut. Hierdurch kommt es zu gravierenden, strukturellen Veränderungen der Elektrode. Insbesondere die dendritische Abscheidung des Lithiums in Form von nadelförmigen Spitzen auf der Elektrodenoberfläche ist problematisch, da es hierdurch zu einem Kontakt mit der Kathode und somit zu einem internen Kurzschluss der Batterie kommen kann, welcher diese unbrauchbar macht. Zweitens ist die Oberfläche einer solchen metallischen Elektrode gering. Auch wenn nach der Fertigung eine poröse Metallstruktur vorhanden ist, verändert sich diese mit jeder (Ent-)Ladung und es entstehen immer weniger, zugleich größere Partikel mit entsprechend geringerer Oberfläche (Agglomeration). Drittens ist das Potential des metallischen Lithiums außerhalb des Stabilitätsfensters der eingesetzten Elektrolyte. Daher kommt es an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche unvermeidbar zu ungewollten Nebenreaktionen, welche zu einer Passivierung des Lithiums und somit zu einer Abnahme der nutzbaren Kapazität führen. Verstärkt wird dieser Effekt dadurch, dass sich aufgrund der sich ständig verändernden Morphologie auch die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche ständig verändert und sich somit keine stabile, dauerhafte Oberflächenschicht bilden kann, welche eine weitere Nebenreaktion unterbinden könnte. Mittelfristig versprechen sich Forschungsgruppen mit verschiedenen Ansätzen metallisches Lithium nutzbar zu machen. So soll beispielsweise mit keramischen oder polymeren Festelektrolyten die Gefahr interner Kurzschlüsse gebannt werden, da diese Dendritenwachstum unterbinden [27; 28].

Silicium. Silicium ist als weiteres, vielversprechendes Anodenmaterial Gegenstand aktueller Forschung und Entwicklung. Es bildet mit Lithium Legierungen mit hohem Lithiumgehalt. Die spezifische Kapazität wird mit 4200 mAh/g [29] sogar höher als die von reinem Lithium angegeben. Hierbei ist zu beachten, dass dieser Wert sich auf das reine Silicium ohne eingelagertes Lithium bezieht. Ein diesem Zustand entsprechender Wert lässt sich für metallisches Lithium nicht angeben, da nach vollständiger

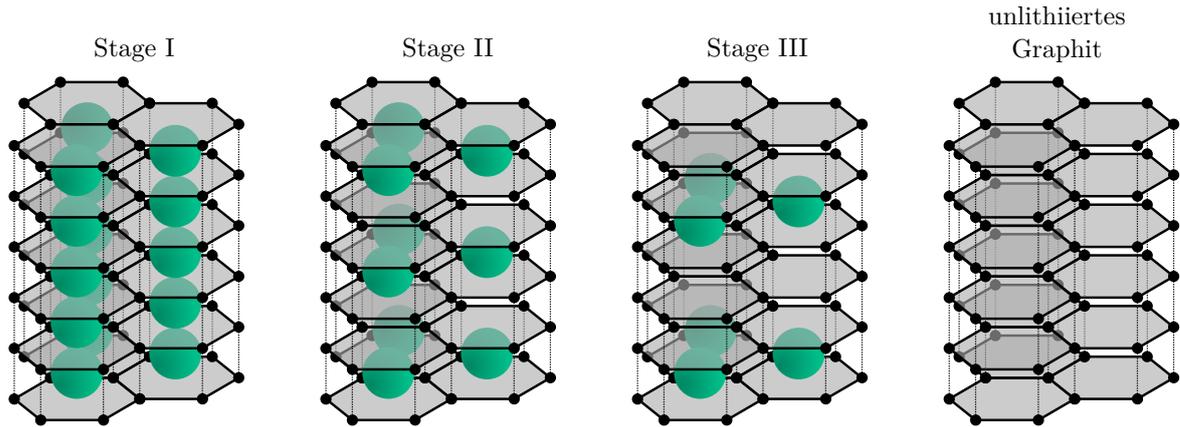


Abbildung 1.2: Veranschaulichung der verschiedenen IS von Lithium in Graphit. Größen der Atome (Kohlenstoff in Schwarz, Lithium grün) sowie deren Abstände nicht maßstäblich. Nach [2; 33].

Ausspeicherung dessen aus der metallischen Elektrode kein Grundgerüst zurückbleibt. Im mit Lithium vergleichbaren, vollständig lithiierten Zustand $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ergibt sich mit 2000 mAh/g immer noch ein hoher Wert. Im Gegensatz zu metallischem Lithium wird die Elektrode bei jedem Ladevorgang nicht vollständig wiederaufgebaut. Dennoch ergibt sich aufgrund der Legierungsbildung und der damit einhergehenden, strukturellen Veränderung des Materials eine Volumenarbeit von bis zu 300% [1]. Diese starke Ausdehnung bei Einlagerung des Lithiums bzw. insbesondere das Zusammenziehen der Partikel bei der Auslagerung stellen hohe Anforderungen an die Struktur der Elektrode. In jedem Ladezustand muss die – sowohl elektrische als auch ionische – Kontaktierung möglichst aller Partikel sichergestellt sein. Ein möglicher Lösungsansatz ist, großen Druck auf die Zelle aufzubringen, um so die Elektrode stark zu verpressen, sodass die Partikel aufgrund der externen Kraft immer aufeinander gepresst werden [30]. Andere Ansätze bringen Silicium in eine leitfähige Trägermatrix ein, in welcher sich die Partikel ungehindert ausdehnen können [31]. In manchen, auf besonders hohe Energiedichten ausgelegten, kommerziell verfügbaren Zellen wird dem Standard-Anodenmaterial ein Anteil Silicium im niedrigen Prozentbereich beigemischt, um die spezifische Kapazität leicht zu erhöhen und gleichzeitig eine vertretbare Volumenänderung der Gesamtelektrode zu erzielen.

Graphit. Das Standardelektrodenmaterial ist Graphit [32], welches entweder synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein kann. Das Lithium wird zwischen die übereinanderliegenden Graphenlagen interkaliert. Je hexagonalem Kohlenstoffring kann ein Lithium-Teilchen eingelagert werden. Somit ergibt sich eine Summenformel von LiC_6 im vollständig lithiierten Zustand, welcher schematisch in Abbildung 1.2 links dargestellt ist, und eine theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g [34] für den Kohlenstoff, was nach vollständiger Lithiierung 339 mAh/g entspricht. Obwohl dieser Wert in etwa um Faktor 10 kleiner als der des metallischen Lithiums ist, überwiegen die Vorteile des Interkalationsmaterials gegenüber der metallischen Elektrode. Aufgrund des Reaktionsmechanismus verändert sich bei Graphit die Struktur der Elektrode nicht. Es kommt lediglich zu einer leichten Veränderung des Gitterabstandes zwischen den Graphenlagen, welcher notwendig ist, um Platz für das Lithium zu schaffen. Somit verändert sich das Volumen einer Graphitelektrode zwischen vollständig geladene und entladene Zustand um 10% [35]. Dieser geringe Wert ist in der Regel kein limitierender Faktor hinsichtlich der Lebensdauer der Elektrode.

Aufgrund der charakteristischen Schichtstruktur des Graphits (vgl. Abbildung 1.2) kommt es nicht

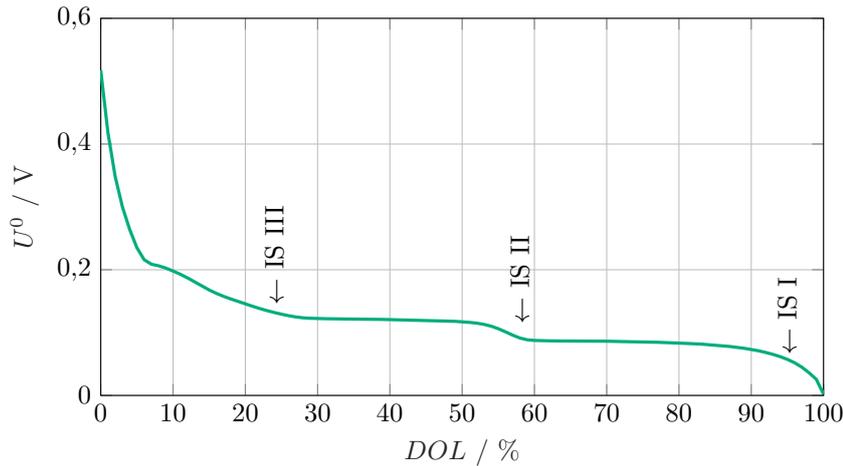


Abbildung 1.3: Exemplarische Darstellung der Ruhespannungskennlinie einer Graphit-Elektrode in Abhängigkeit des DOL.

zu einer gleichverteilten Interkalation zwischen alle Graphenlagen. Stattdessen bilden sich Interkalationsstufen (IS): Abhängig vom Lithiierungsgrad werden die Lagen in periodischen Abständen gefüllt. Zunächst wird jede dritte Lage, dann jede zweite und schließlich jede Lage mit Lithium-Teilchen aufgefüllt [2; 33]. Die IS werden entsprechend mit zunehmender Lithiierung mit (III), (II) und (I) bezeichnet. Im Übergang, wenn beispielsweise mehr als jede dritte, aber noch nicht jede zweite Schicht gefüllt ist, befinden sich die IS im Phasengleichgewicht. In diesem Zustand ist die Gleichgewichtsspannung der Elektrode konstant. Sobald eine IS vollständig gefüllt ist, kommt es zu einer sprunghaften Veränderung der Ruhespannung, bevor das Phasengleichgewicht zwischen der gerade durchlaufenen und der nächsten IS wieder zu einer konstanten Spannung führt. Für niedrige DOL ist kein Phasengleichgewicht vorhanden, sodass hier die Spannung kontinuierlich, bei sehr niedrigen DOL stark ansteigt. Abbildung 1.3 veranschaulicht die typische Kennlinie einer Graphit-Elektrode und kennzeichnet die charakteristischen Übergänge.

Aus der Abbildung geht auch hervor, dass das Ruhepotential von Graphit zwischen $0,7\text{ V}$ ($DOL = 0$) und $0,01\text{ V}$ ($DOL = 1$) gegenüber Li/Li^+ und damit in weiten Teilen außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsbereich des Elektrolyten liegt. Daher kommt es auch bei graphitischen Anoden zu einer Reaktion zwischen Elektrolyt und Elektrode [36]. Hierdurch kann, aufgrund der sich morphologisch nicht verändernden Elektrode, eine passivierende Oberflächenschicht entstehen, welche einen stabilen Betrieb der Zelle ermöglicht.

Solid Electrolyte Interphase. Diese Grenzschicht wird als Solid Electrolyte Interphase (SEI) bezeichnet, ein deutscher Begriff ist nicht gängig. Sie entsteht unvermeidbar durch den Kontakt der Elektrode mit dem Elektrolyten, welcher sich reduktiv zersetzt und an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel eine Schicht bildet [37; 38]. Diese besteht aus einer anorganischen und einer organischen Lage. Während erstgenannte dem Aktivmaterial zugewandt und vergleichsweise dicht ist, ist die organische Lage dem Elektrolyt zugewandt und porös [37; 39]. Die elektronische Leitfähigkeit der SEI ist äußerst gering. Nach dem Entstehen dieser Schicht zu Beginn des Zellebens besteht somit kein direkter elektrischer Kontakt mehr zwischen Elektrode und Elektrolyt, sodass die Grenzschicht stabil bleibt [40]. Im Laufe der Zeit wächst die SEI dennoch langsam an. Hierfür gibt es zwei Gründe: Da die elektrische Leitfähigkeit zwar gering, jedoch nicht null ist [41], kann auch weiterhin in sehr geringem Maße die Elektrolytzersetzung vonstatten gehen. Zudem können durch mechanische Beanspruchung, unter ande-

rem aufgrund der Volumenänderung des Graphits während des Lade-Entlade-Zyklus, Risse in der SEI entstehen, durch welche ein direkter Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt kurzzeitig möglich ist, bis auch diese Stellen wieder passiviert werden [37]. Für eine möglichst stabile SEI werden dem Elektrolyt in kommerziellen Zellen Additive beigemischt [37], deren Zusammensetzung Betriebsgeheimnis der Zellhersteller ist.

Während die SEI elektrisch isoliert, ist sie für Li^+ durchlässig. Die Ionen erfahren einen Widerstand beim Transport durch die SEI. Zudem sammeln sich an ihr Ladungsträger, sodass das dynamische Verhalten der SEI dem eines RC-Elements gleicht und damit PT_1 -Verhalten aufweist.

Lithium-Metallabscheidung. Ein weiterer beachtenswerter Aspekt des niedrigen Potentials graphitischer Elektroden ist, dass bei Unterschreiten von 0 V gegenüber Li/Li^+ das Lithium nicht mehr in die Graphitpartikel interkaliert, sondern sich thermodynamisch bevorzugt metallisch auf der Elektrodenoberfläche abscheidet [42–44]. Dieser Prozess wird als Lithium-Metallabscheidung (LM) bezeichnet, häufig findet sich auch der Begriff Lithium Plating. Letzterer beschreibt jedoch nur einen Spezialfall der metallischen Abscheidung, bei welchem sich das Lithium als flächige, homogene Schicht auf der Elektrode abscheidet [6]. LM beginnt auf der Aktivmaterialoberfläche, also unter der SEI, und wächst an, solange das Oberflächenpotential der Elektrode unter 0 V gegenüber Li/Li^+ ist. Dieses Oberflächenpotential setzt sich zusammen aus der Ruhespannung, welche aufgrund des DOL an der Partikeloberfläche herrscht, abzüglich der Überspannung, welche aufgrund irreversibler Verluste bei der chemischen Interkalation auftreten und in Abschnitt 1.3 erörtert und quantifiziert werden. Große Ladeströme, welche zu höheren Überspannungen führen, hohe DOL, welche zu einer geringen Ruhespannung führen und niedrige Temperaturen, welche die chemische Reaktion hemmen und somit vergrößerte Überspannungen verursachen, fördern LM [45–47]. Häufig ist das Wachstum dendritisch. Ein hohes Maß an LM kann somit sicherheitskritische Folgen haben, wenn ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode hergestellt wird.

Bereits geringe LM schadet der LIB [48; 49]. Während metallisches Lithium unterhalb der SEI keinen Kontakt mit dem Elektrolyt hat und somit zu keiner Nebenreaktion führt, wird Lithium, welches aus der SEI herauswächst, passiviert. Das passivierte Material steht somit nicht mehr zur weiteren Zyklierung zur Verfügung und die Kapazität der Zelle nimmt aufgrund dieses Alterungsmechanismus ab. Zusätzlich besitzt das abgeschiedene Lithium ein größeres Volumen als das interkalierte. Hierdurch kommt es zu einer Dickenzunahme der Zelle sowie gegebenenfalls zu einer Verstopfung von Poren innerhalb der Elektrode. Somit haben Partikel oder Teile davon keinen Kontakt zum Elektrolyt und können nicht mehr an der weiteren Zellreaktion teilnehmen. Dies führt ebenfalls zu einer Abnahme der Kapazität und zugleich zu einer Zunahme des Zellwiderstandes, da die chemisch aktive Fläche abnimmt.

Daher wird die Anode in kommerziellen LIB überdimensioniert [1; 50; 51]. Somit erreicht die Elektrode auch im vollgeladenen Zustand keinen Lithiierungsgrad von 1. Das verhindert zum einen eine lokale Überlithiierung aufgrund einer ungleichmäßigen Ausnutzung der Elektrode, was unvermeidbar zu LM führt. Zum anderen wird hierdurch die unkritische Überspannung erhöht, bis zu welcher es nicht zu LM kommt, da bei geringerem DOL die Ruhespannung größer gegenüber Li/Li^+ ist. Somit kann mit größerem Strom geladen werden, ohne LM zu verursachen.

1.2.2.3 Kathode

Die Anforderungen an die Kathode unterscheiden sich grundsätzlich nicht von denen der Anode. Einzig das Potential wirkt sich aufgrund Gleichung (1.2) umgekehrt auf den Energieinhalt einer Zelle aus. Das Kathodenaktivmaterial sollte somit ein möglichst hohes Potential gegenüber Li/Li^+ haben.

Anders als für die Anode gibt es eine große Zahl technisch und kommerziell relevanter Kathodenmaterialien. Die erste verfügbare LIB hatte eine Lithiumcobaltoxid LiCoO_2 (LCO)-Kathode. Dieses Material hat aufgrund des hohen Kobaltgehalts insbesondere hinsichtlich Kosten und Verfügbarkeit Nachteile. Daher kommen heute, in Abhängigkeit der Anforderung an die spezifische Zelle, Materialien wie Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 (LFP), Lithiummanganoxid LiMn_2O_4 (LMO), Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (NCA) und Lithiumnickelmangancobaltoxid $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC) zum Einsatz [1; 2]. Die Materialien unterscheiden sich teilweise erheblich hinsichtlich Kosten, Potential, spezifischer Kapazität und Sicherheit. Letztere beinhaltet unter anderem die Reaktivität mit Luft oder Wasser, die thermische Stabilität und den chemischen Energieinhalt, welcher bei vollständiger Zersetzung des Materials freigesetzt werden kann. Anders als bei Graphit wird das Material in vollständig lithiiertem Zustand in die Zelle eingebracht. Die Entnahme des Lithiums ist, abhängig vom jeweiligen Material, nur zu etwa 50 % möglich, da eine weitere Delithiierung die Gitterstruktur des Materials nachhaltig schädigen und die Elektrode somit stark an Kapazität verlieren würde [52].

Die Eigenschaften korrelieren zu einem erheblichen Teil mit der Kristallstruktur der jeweiligen Materialien. LFP zählt zu den Olivinen [2; 12], welche den Transport von interkalierten Teilchen nur eindimensional zulassen. Zudem handelt es sich hierbei um ein Zwei-Phasen-Material, was eine konstante Ruhespannungskennlinie bei vergleichsweise niedrigen 3,4 V über einen weiten Bereich des DOL zur Folge hat. Bei großen DOL fällt die Spannung stark auf bis zu 2 V ab, bei niedrigen DOL steigt sie stark auf bis zu 4 V an. Die reversible, spezifische Kapazität liegt im Bereich von 155 mAh/g [2]. Vorteil der Olivinmaterialien ist ihre hohe Zersetzungstemperatur und im Speziellen bei LFP der niedrige Preis. Die weiteren Materialien haben kein ausgeprägtes Zwei- oder Mehrphasenverhalten und somit keinen durch Bereiche geringer und großer Steigungen charakterisierten Verlauf der Ruhespannungskennlinie. LMO besitzt eine Spinellstruktur, welche eine dreidimensionale Bewegung des Lithiums im Gitter erlaubt [53]. Die Spannung liegt zwischen 4,3 V und 3 V, die spezifische Kapazität beträgt etwa 110 mAh/g. NCA und NMC sind Schichtoxide, welche einen schichtartigen Aufbau besitzen. Das Lithium kann sich entsprechend zweidimensional im Gitter bewegen. Beide Materialien können in einem Spannungsbereich zwischen 4,5 V und 2,5 V betrieben werden und die spezifische Kapazität liegt im Bereich von 180 mAh/g [53]. Die Eigenschaften von NMC können durch veränderliche Anteile von Nickel, Mangan und Cobalt an der Gesamtzusammensetzung verändert werden [53]. Ein hoher Nickelgehalt verspricht höhere Kapazitäten und geringere Kosten zulasten der Zyklenstabilität der Elektrode. Nachteilig an den Schichtoxiden ist die verhältnismäßig geringe Temperaturbeständigkeit, bei welcher sich das Material stark exotherm zersetzt. Insbesondere NCA muss diesbezüglich streng temperaturüberwacht werden.

1.2.2.4 Weitere Bestandteile der Elektroden

Die Elektroden bestehen aus prozess- und elektrotechnischen Gründen nicht nur aus reinem Aktivmaterial. Einige weitere Komponenten sind für einen sicheren, langlebigen und effizienten Betrieb der Batterie notwendig:

Stromableiter. Die eigentliche Elektrode wird auf einer möglichst dünnen und gleichzeitig sehr gut leitfähigen Stromableiterfolie aufgetragen. Die Ableiterfolie sorgt einerseits für mechanische Stabilität und andererseits für einen verlustarmen Elektronentransport vom Anschlusspol der Zelle zum Ort der elektrochemischen Reaktion. Aufgrund seiner hervorragenden Leitfähigkeit ist Kupfer das Material der Wahl für den Ableiter der Anode [1]. Die Dicke beträgt in Zellen, welche für eine hohe Energiedichte optimiert sind, etwa 8 μm . Kathodenseitig kann Kupfer nicht verwendet werden, da es bei dem hohen Potential instabil ist. Stattdessen kommt Aluminium zum Einsatz [1]. Um eine gleichmäßige Leitfähigkeit beider Ableiter zu gewährleisten, ist die schlechter leitende Aluminiumfolie meist 12 μm dick.

Binder. Um einen dauerhaften Zusammenhalt der Aktivmaterialpartikel untereinander, aber auch zum Ableiter, sicherzustellen, kommen Binder im einstelligen gew.-%-Bereich zum Einsatz. Hierbei handelt es sich typischerweise um Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF), welche sich zwischen die Aktivmaterialteilchen bzw. zwischen Partikel und Ableiter legen und diese sowohl zusammenhalten als auch Elastizität ermöglichen [2].

Leitzusätze. Das Aktivmaterial selbst, insbesondere die Lithiumoxide der Kathode, besitzen eine äußerst geringe elektronische Leitfähigkeit [54; 55]. Dies führt zu einem signifikanten elektrischen Widerstand über die 100 μm bis 200 μm dicke Elektrode. Daher werden Leitzusätze, in der Regel basierend auf Ruß oder ähnlichen gut leitenden Kohlenstoffverbindungen, mit in die Elektrode eingebracht, welche einen niederohmigen elektrischen Kontakt innerhalb der Elektrode herstellen [54; 55]. Auch hiervon befinden sich typischerweise wenige gew.-% in der somit vollständigen Elektrode.

1.2.2.5 Separator

Das Funktions- und Nutzungsprinzip der LIB basiert auf örtlich getrennt ablaufenden Reaktionen und der Leitung der Elektronen über einen äußeren Stromkreis. Das bedeutet insbesondere, dass interne Kurzschlüsse die LIB unbrauchbar machen. Der in Abbildung 1.1 dargestellte, schematische Aufbau stellt die örtliche Trennung durch einen großen Abstand der Elektroden zueinander her. Das ist prinzipiell möglich, hat jedoch zwei entscheidende Nachteile:

- Der Abstand der Elektroden muss sehr groß sein, um eine Trennung sicher zu gewährleisten. Dadurch nimmt das benötigte Volumen der Batterie und die benötigte Menge an Elektrolyt stark zu und somit die Energiedichte ab. Außerdem steigt der Widerstand des Elektrolyten stark an. Die Elektroden müssen in einem massiven Gehäuse untergebracht sein, damit externer Druck zu keinem Kurzschluss führen kann.
- Mechanische Belastungen können die dünnen und damit flexiblen Elektroden in Bewegung versetzen und so trotz großem Abstand zu einem Kurzschluss führen.

Aus diesem Grund befindet sich in allen LIB ein Separator, welcher eine elektronisch isolierende, mechanische Barriere zwischen den Elektroden darstellt [1]. Dieser muss durchlässig für Li^+ , möglichst dünn und gleichzeitig mechanisch stabil sein. In kommerziellen Zellen bestehen Separatoren in der Regel aus Kunststoffen wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polyethylenterephthalat (PET) [2; 12]. Sie sind etwa 20 μm dick und porös ausgeführt, damit der Elektrolyt sie durchtränken und somit die Elektroden ionisch verbinden kann. Die Elektroden und der Separator bilden eine Sandwichstruktur ohne freien Raum zwischen den Komponenten. Die Polymere besitzen einen materialabhängigen

Schmelzpunkt von zum Teil nur etwas über 100 °C. Wird die Zelle wärmer, kommt es unvermeidbar zum internen Kurzschluss.

Im Labormaßstab kommen statt dünner Polymere häufig Glasfaserseparatoren [56] zum Einsatz, welche eine signifikant größere Dicke von mehreren hundert Mikrometern aufweisen. Vorteile sind die bessere Benetzbarkeit mit Elektrolyt und das größere vorhandene Elektrolytreservoir, welches ggf. bei ausgeprägter SEI-Bildung aufgrund fehlender Additive notwendig ist. Zudem reduziert die größere Dicke die Gefahr von Kurzschlüssen, welche durch die limitierte Präzision menschlicher Arbeit gegenüber der Massenfertigung erhöht ist. Nachteil ist der höhere Widerstand aufgrund der größeren Wegstrecke, welche die Ionen zurücklegen müssen, und der damit einhergehend höhere Spannungsverlust.

1.2.2.6 Gehäuse

LIB werden aufgrund ihrer Sensibilität gegenüber Sauerstoff, Wasser und mechanischen Einwirkungen, welche zu Kurzschlüssen führen können, ausschließlich in hermetisch versiegelten Gehäusen betrieben. Kommerziell haben sich vier Bauformen durchgesetzt [1].

- **Rundzellen** ähneln den bekannten Alkali-Primärzellen. Sie besitzen ein zylinderförmiges Gehäuse, an dessen Grundflächen sich je einer der Zellpole befindet. In der Regel ist die Seite des Pluspols vom restlichen Gehäuse elektrisch isoliert. Im Inneren wird das übereinandergelegte Elektrodensandwich, bestehend aus Anode, Separator und Kathode, aufgewickelt. Anode und Kathode werden typischerweise beidseitig mit Aktivmaterial beschichtet, sodass mithilfe eines zweiten Separators die aktive Fläche verdoppelt und der Anteil des elektrochemisch inaktiven Stromableiters reduziert werden kann. Die Ableiter besitzen in regelmäßigen Abständen Fächerchen, also überstehende Kupfer- bzw. Aluminiumbändchen, welche miteinander und mit dem Zellpol verbunden werden. Gängige Bauformen sind 18650, 26650 oder 20700. Die ersten beiden Stellen geben den Zelldurchmesser in Millimeter an, die letzten drei die Höhe der Zelle in Zehntel-millimeter. Rundzellen werden vielfältig eingesetzt, beispielsweise in Pedelecs, Elektrofahrzeugen, Elektrowerkzeugen und Taschenlampen, aber auch in stationären Anlagen.
- **Prismatische Zellen** werden identisch zu Rundzellen gewickelt. Das Gehäuse ist jedoch ein Quader mit in E DIN 91252 [57] festgelegten Gehäuseabmessungen. Die Pole befinden sich an gegenüberliegenden Seiten einer Zellfläche, wobei auch hier einer der Pole gegenüber dem Gehäuse isoliert ist. Um die gewickelte Elektrodenrolle in einem quaderförmigen Gehäuse möglichst platz-

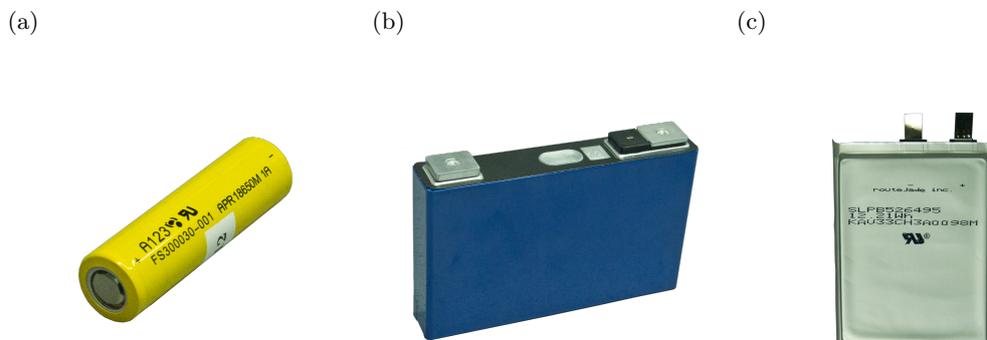


Abbildung 1.4: LIB-Zellen verschiedener Bauformen: Rundzelle (a), prismatische Zelle (b) und Pouch-Zelle (c).

effizient zu verstauen, wird nicht rund, sondern elliptisch gewickelt und der Wickel ggf. zusätzlich flachgepresst. Prismatische Zellen werden insbesondere in Elektrofahrzeugen und für stationäre Anwendungen eingesetzt. Runde und prismatische Zellen besitzen ein massives Metallgehäuse, wodurch sie robust gegenüber externer Krafteinwirkung sind.

- **Pouchzellen** besitzen kein massives Gehäuse, sondern sind in einem Verbundmaterial aus Kunststoff und Metallfolien einlaminiert. Dadurch nimmt das Gewicht des Gehäuses ab. Gleichzeitig sind die Zellen anfällig gegenüber mechanischer Belastung wie Knicken oder das Einschneiden der Folie. Daher ist in der Regel eine weitere, stabile Umhausung der Zelle bzw. des Zellverbunds notwendig. Das Elektrodenmaterial wird gestapelt. Für Pouchzellen gibt es keine einheitlichen Maße. Allen gemeinsam ist, dass aufgrund der fehlenden mechanischen Stabilität die Dicke deutlich geringer als die prismatischer Zellen ist. Die Zellpole ragen typischerweise als dünne Metallplättchen aus der Pouch-Folie. Das Einsatzgebiet umfasst neben der Mobilität insbesondere elektronische Geräte mit flacher Bauform wie Smartphones und Laptops.
- **Knopfzellen** kommen in einigen Spezialanwendungen zum Einsatz. Optisch ist diese Bauform nicht von Primärbatterien im Knopfzellform, wie sie aus Fahrradcomputern, Körperwaagen oder ähnlichen Geräten bekannt sind, zu unterscheiden. LIB dieser Bauart werden für hochmobile, kompakte Elektronikgeräte wie Smart Watches, Fitness-Tracker und dergleichen eingesetzt. Im Labormaßstab ist diese Bauform in der Chemie und Materialwissenschaft beliebt, da Materialien mit nur geringem Material- und Zeitaufwand in diesen Zellen mit äußerst geringer Kapazität charakterisiert und getestet werden können.

Abbildung 1.4 veranschaulicht Rund-, prismatische und Pouchzelle.

Im Labormaßstab kommen zudem Sonderformen zum Einsatz, welche aufgrund der speziellen Anforderungen sehr schwere, dafür leicht verschließ- und wieder öffnbare Gehäuse besitzen, die sich zudem gut reinigen und wiederverwenden lassen. Diese Gehäuse bieten außerdem häufig die Möglichkeit, neben Anode und Kathode, eine dritte Referenzelektrode in die Zelle einzubringen und über einen zusätzlichen Zellpol zu kontaktieren. Hierbei handelt es sich um eine Elektrode, welche nicht an der Lade- und Entladereaktion teilnimmt, sondern inert im Elektrolyten liegt, um so nicht nur das Klemmenverhalten, welches stets sowohl Anode als auch Kathode beinhaltet, sondern auch die Einzelelektroden charakterisieren zu können [58; 59].

1.2.3 Betriebsbereich und Batteriemanagementsystem

Die Größte Herausforderung beim Betrieb von LIB ist, dass die materialbedingten Grenzen hinsichtlich Betriebstemperatur, -spannung und Lade- bzw. Entladestrom strikt eingehalten werden müssen. Andernfalls droht eine signifikant beschleunigte Alterung bis hin zum thermischen Durchgehen der Zelle. Dieser Betriebsbereich ist relativ klein, für alle drei Größen nach oben und unten beschränkt und in Abbildung 1.5 veranschaulicht. Daher müssen diese physikalischen Zustandsgrößen zu jedem Zeitpunkt und von jeder Zelle lückenlos überwacht und, wenn nötig, begrenzt werden. Die Überwachung und Betriebsführung ist die zentrale Aufgabe des Batteriemanagementsystems. Dieses besteht aus verschiedenen Hard- und Softwarekomponenten. Sensoren nehmen Messwerte auf, welche in Mikrocontrollern mithilfe von Algorithmen ausgewertet und verarbeitet werden. Hierzu zählen sicherheitsrelevante Funktionen wie die Abschaltung bei Überschreitung der Betriebsgrenzen, aber auch Prognosealgorithmen, welche frühzeitig die drohende Überschreitung der Grenzen erkennen und die Last anpassen. Weitere Aufgaben sind die Vorhersage der Leistungsfähigkeit, um zu entscheiden, ob angeforderte Lastprofile

erfüllbar sind, und die Prädiktion maximaler Ladeströme, um den Ladevorgang unter Wahrung der Sicherheitsanforderungen effizient und schnell durchzuführen. Darüber hinaus findet im Batteriemanagementsystem (BMS) die Zustandsschätzung nicht messbarer, zellinterner Größen statt. Viele für den Betrieb relevante Zustände sind nicht direkt messbar. Dies gilt auch für den SOC, welcher für viele Anwendungen eine entscheidende Größe ist, da er für die Berechnung der verbleibende Reichweite von Fahrzeugen, Betriebsdauer von Telefonen und Laptops oder die ein- bzw. ausspeicherbare Energie in stationären Anlagen unerlässlich ist.

Viele dieser Schätz- und Prognosealgorithmen basieren auf Modellen, welche das Batterieverhalten mathematisch abbilden (vgl. Kapitel 4). Für die Funktion des BMS ist entscheidend, dass die Algorithmen und Modelle die Daten in Echtzeit zur Verfügung stellen. Somit ist die ausreichend kleine Ausführungszeit eine wesentliche Anforderung an alle verwendeten Funktionen. Die typische Taktrate beträgt 10 ms.

Zudem übernimmt das BMS die Kommunikation mit weiteren Komponenten wie der Ladeinfrastruktur, dem Energiemanagement oder der Motorsteuerung in Fahrzeugen.

1.2.4 Übergang zum Kondensator und differentielle Kapazität

Häufig wird, auch in der Lehre und in grundlegender Literatur [1] zur Funktionsweise von Batterien, auf die Unterschiede zwischen Batterie und Kondensator eingegangen. Diese beinhalten:

- **Funktionsprinzip.** Kondensatoren sind elektrische Energiespeicher, welche die Energie im elektrischen Feld durch Ladungstrennung speichern. Es findet, anders als bei der Batterie, keine chemische Reaktion statt.
- **Kapazität.** Die Kapazität des Kondensators ist in $1 \text{ F} = 1 \text{ A s/V}$ angegeben und gibt somit die Ladungsmenge an, die je Spannungseinheit gespeichert werden kann, wohingegen die Kapazität der Batterie in $1 \text{ A s} = 1/3600 \text{ Ah}$ und damit als Ladung angegeben wird.
- **Kennlinie.** Aufgrund der konstanten, spannungsbezogenen Kapazität eines Kondensators ist die Ladungs-Spannungs-Kennlinie eine Ursprungsgerade, abhängig von der Art des Kondensators kann dieser auch umgepolt werden. Die der Batterie ist hingegen stark nichtlinear und – innerhalb der Betriebsgrenzen, ohne Tiefenentladung – stets positiv. Eine Umpolung zerstört die Batterie.

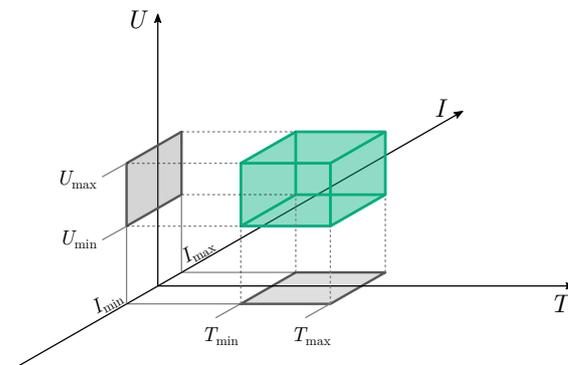


Abbildung 1.5: Veranschaulichung des stark begrenzten, zulässigen Betriebsbereichs einer LIB mit Temperatur-, Spannungs- und Strombegrenzung. Qualitative Darstellung. Maximaler Lade- und Entladestrom kann sich unterscheiden.

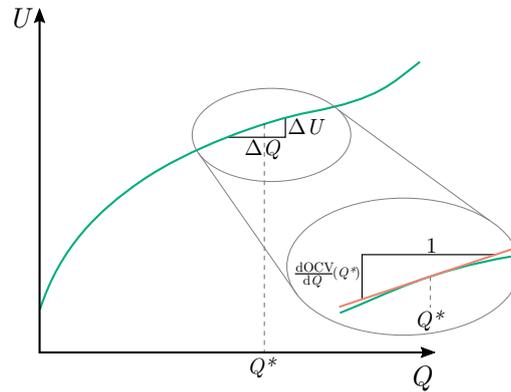


Abbildung 1.6: Veranschaulichung der differentiellen Kapazität: Die Inverse der Steigung der OCV entspricht einer elektrischen Kapazität, welche bei der Batterie ladezustands- bzw. ladungsabhängig ist.

Neben diesen Unterschieden besitzen die beiden Elemente jedoch auch Gemeinsamkeiten. Die offensichtlichste ist der Einsatzzweck als Energiespeicher, der ge- und entladen werden kann und einzig abhängig vom vorangegangenen Strom einen eindeutigen Zustand hinsichtlich der Ladung bzw. des Energieinhalts aufweist. Darüber hinaus kann auch die Ladung der Batterie mithilfe der Ladungs-Spannungs-Gleichung des Kondensators beschrieben werden. Die Kapazität (in Farad) ist in diesem Fall jedoch nicht konstant, die Gleichung implizit und die Entladeschlussspannung wird als Offset abgezogen:

$$Q = C(Q) \cdot (U - U_{\min}) \quad (1.7)$$

Da diese Gleichung aufgrund ihrer impliziten Natur unpraktisch ist und keinen Vorteil gegenüber der Darstellung der Ruhespannung, *engl. open circuit voltage* (OCV) über dem SOC bzw. der Ladungsmenge bietet, ist sie nicht gebräuchlich. Sie kann dennoch genutzt werden, um hieraus die in Abbildung 1.6 dargestellte, differentielle Kapazität [60–62] abzuleiten. Infinitesimal betrachtet gibt die Kapazität an, wie stark sich die Spannung bei einer Veränderung der gespeicherten Ladungsmenge ändert. Da beim Kondensator die Kapazität konstant und nicht ladungsabhängig ist, entspricht sie für jede gespeicherte Ladungsmenge der Kapazität C . Für die Batterie kann für jeden Ladezustand ebenfalls eine differentielle Kapazität angegeben bzw. berechnet werden. Der Wert entspricht dem Inversen der Steigung der Ruhespannungskennlinie über der Ladung (vgl. Abbildung 1.6). Die Berechnung erfolgt aus der OCV über

$$C_{\text{diff}} = \frac{dQ}{dOCV} \quad (1.8)$$

Als Einheit ergibt sich 1 F und somit eine Kapazität im elektrotechnischen Sinne. Somit lässt sich die ladungsabhängige Ruhespannungsquelle der Batterie auch als nichtlinearer Kondensator ausdrücken. Die differentielle Kapazität einer LIB ist abhängig vom verwendeten Aktivmaterial und von der Kapazität der Batterie. Während erstgenanntes den qualitativen Verlauf beeinflusst, führt eine veränderte Kapazität zu einer linearen Streckung bzw. Stauchung der Kennlinie.

1.3 Reaktionskinetik und Transportprozesse

Die an den Klemmen der Batterie im Ruhezustand messbare Spannung entspricht der OCV oder Gleichgewichtsspannung in Gleichung (1.2). Der Ruhezustand und gleichzeitig einzige stationäre Arbeitspunkt entspricht dem stromlosen Zustand. Um Verwirrungen hinsichtlich des Exponenten auszuschließen, wird U^0 daher auch häufig als U_{OCV} bezeichnet. Die Belastung einer LIB durch Aufprägen eines äußeren Stroms ungleich Null oder einer äußeren Spannung ungleich der Ruhespannung führt zu dynamischen, also zeitabhängigen, Prozessen und zur eigentlichen Elektrodenreaktion. Diese Vorgänge sind im Allgemeinen verlustbehaftet und führen somit zu einer Überspannung. In einem beliebigen Betriebszustand gilt für die von außen messbare Spannung:

$$U_{kl} = U^0 - \eta = U_{OCV} - \eta \quad (1.9)$$

Die Überspannung η fasst alle Verluste, welche durch die Redox-Reaktion und den Transport von Ionen und Elektronen auftreten, zusammen. Wird die Zelle geladen, ist $\eta > 0$ V und die Klemmenspannung ist größer als die Ruhespannung [1; 9]. Im Entladefall gilt umgekehrt $\eta < 0$ V, die Klemmenspannung ist kleiner als die Ruhespannung.

Verluste durch den Elektronentransport treten in der LIB auf, da die eingesetzten Materialien eine endliche elektrische Leitfähigkeit aufweisen. So besitzen die Stromableiter und das Aktivmaterial einen ohmschen Widerstand, über welchen gemäß dem ohmschen Gesetz eine Spannung abfällt, sobald Strom fließt. Dieser Prozess tritt instantan auf. Dasselbe gilt für die begrenzte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten hinsichtlich der Verluste, welche durch den Transport von Ionen auftreten. Zusätzlich entsteht aufgrund der Deinterkalation an einer Elektrode und der Interkalation an der anderen Elektrode ein Konzentrationsunterschied von Li^+ im Elektrolyten, welcher mit zunehmender Dauer der Belastung ausgeprägter wird. Dieser führt intrinsisch zu einem ebenfalls verlustbehafteten Diffusionsvorgang, welcher den Konzentrationsunterschied auszugleichen versucht [9]. Bei konstanter Belastung stellt sich nach ausreichend, theoretisch unendlich, langer Zeit ein konstanter Gradient ein. Der mathematisch-physikalische Hintergrund hierzu wird in Unterabschnitt 4.3.1 unter Verwendung einiger Annahmen ausführlich beschrieben. Auch die SEI führt wegen ihres resistiv-kapazitiven Verhaltens (vgl. Unterunterabschnitt 1.2.2.2) zu einer dynamischen Überspannung.

Entscheidend für das Potential der Elektrode ist der DOL. Insbesondere während oder nach einer starken Belastung der Elektrode kann sich ein signifikanter Gradient des DOL zwischen der Oberfläche der Partikel und deren Zentrum einstellen [1; 63]. Für die sich einstellende, elektrochemisch-thermodynamische Spannung, ist jedoch der DOL an der Partikeloberfläche verantwortlich, da nur dort die Reaktion stattfinden kann. Da sich der DOL an der Partikeloberfläche somit vom Mittelwert über die gesamte Elektrode unterscheidet, ist auch die scheinbare Ruhespannung von der dem mittleren DOL entsprechenden verschieden. Diese Spannungsdifferenz wird als Diffusionsüberspannung bezeichnet und ist ein dynamischer Prozess mit sehr großer Zeitkonstante, da der Ladungsausgleich im Partikel bei typischen Partikelgrößen einige Stunden dauert [64]. In Unterabschnitt 4.3.2 und Abschnitt 5.1 werden zwei sich leicht unterscheidende Ansätze zur physikalischen Beschreibung dieses Vorgangs vorgestellt. Die chemische Reaktion geht mit einem Ladungsdurchtritt, *engl. charge transfer* (CT) an jeder der beiden Elektroden einher. Bei der Interkalation treten die Ionen vom Elektrolyten in das Partikel über und sammeln ein Elektron ein. Umgekehrt treten die Lithium-Teilchen bei der Deinterkalation aus dem Partikel aus, geben hierbei ein Elektron ab und liegen anschließend ionisiert im Elektrolyten vor. Im elektrochemischen Gleichgewicht, das heißt im Ruhezustand, findet diese Reaktion ständig statt. Interkalation und Deinterkalation sind jedoch im Gleichgewicht, sodass effektiv kein Strom fließt. Bei

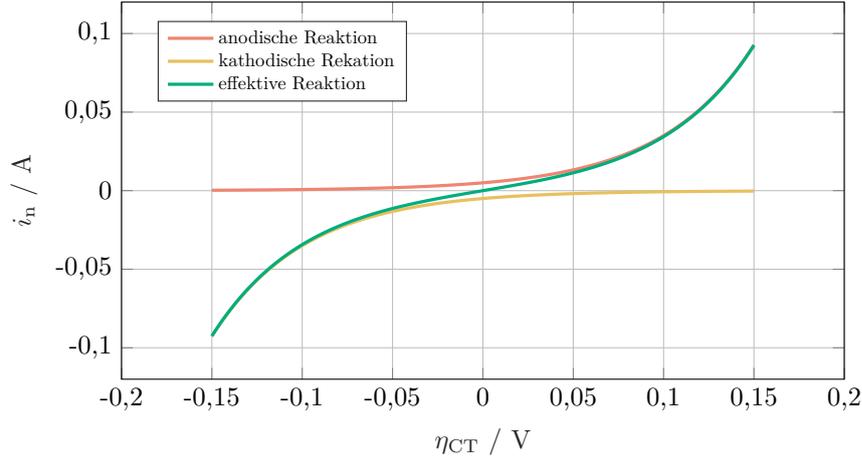


Abbildung 1.7: Exemplarische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung mit $-15 \text{ mV} < \eta_{CT} < 15 \text{ mV}$, $i_0 = 5 \text{ mA/cm}^2$ und $\alpha_a = \alpha_k = 0,5$.

Auslenkung aus dem Gleichgewicht folgt die Reaktion der Butler-Volmer-Gleichung (BV-Gleichung) [8; 65]

$$i_n = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{R_{\text{gas}} T} \eta_{CT} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_k z F}{R_{\text{gas}} T} \eta_{CT} \right] \right\} \quad (1.10)$$

welche sowohl von Hamann und Vielstich [8] als auch von Atkins [65] in ihren Standardwerken zur Elektrochemie bzw. physikalischen Chemie ausführlich hergeleitet wird. Die Deinterkalationsreaktion entspricht immer der Oxidation und wird somit auch als anodische Reaktion oder Hinreaktion bezeichnet, während die Interkalation eine Reduktionsreaktion oder kathodische Reaktion ist und Rückreaktion genannt wird. Die Hinreaktion wird durch den Term mit positivem Vorzeichen charakterisiert, die Rückreaktion durch den mit negativem. Die Austauschstromdichte i_0 ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und flächenbezogen. An dieser Stelle ist zu beachten, dass i_0 sich in manchen Fällen auf die tatsächliche Partikeloberfläche als Maß zur Umrechnung in einen Strom bezieht, während in anderen Fällen die um Größenordnungen kleinere, geometrische Elektrodenfläche das Referenzmaß ist. α_a und α_k sind die Durchtrittsfaktoren und fungieren als Symmetriefaktor zwischen Hin- und Rückreaktion. Abbildung 1.7 zeigt beispielhaft das exponentielle Verhalten von Hin-, Rück- und Gesamtreaktion. Die Hinreaktion konvergiert für negative η_{CT} gegen 0 A und wächst für positive Ladungsdurchtrittsüberspannungen exponentiell. Die Gegenreaktion verhält sich im Fall einer symmetrischen Reaktion ($\alpha_a = \alpha_k = 0,5$) punktsymmetrisch zum Ursprung. Eine unsymmetrische Reaktion führt zu einem schnelleren Anstieg einer der beiden Teilreaktionen. Da die Durchtrittsfaktoren nur schwer zu bestimmen sind, wird in der Regel vereinfachend Symmetrie angenommen. Die Austauschstromdichte wird ebenfalls häufig als Konstante angegeben. Tatsächlich hängt diese jedoch von der Li^+ -Konzentration im Elektrolyten, der Lithiumkonzentration an der Aktivmaterialoberfläche sowie der Differenz aus maximaler und tatsächlicher Oberflächenkonzentration als Maß für die noch vorhandenen Interkalationsplätze ab [9; 66; 67]:

$$i_0 = F k_k^{\alpha_k} k_a^{\alpha_a} c_{\text{so}}^{\alpha_a} c_l^{\alpha_a} (c_{\text{so,max}} - c_{\text{so}})^{\alpha_k} \quad (1.11)$$

Aus der BV-Gleichung kann somit bei bekannter Überspannung der Reaktionsstrom ausgerechnet werden. Da η_{CT} eine interne, nicht messbare Größe ist, wird diese häufig aus dem Strom berechnet. Die allgemeine BV-Gleichung ist analytisch nicht nach der Überspannung auflösbar. Im Fall einer unsym-

metrischen Reaktion wird daher mit numerischen Verfahren zur Lösung gearbeitet. Im Symmetriefall lässt sie sich durch Ausnutzen mathematischer Zusammenhänge zu

$$i_n = 2i_0 \cdot \sinh\left(\frac{zF}{2R_{\text{gas}}T}\eta_{\text{CT}}\right) \quad (1.12)$$

vereinfachen. Für LIB gilt zudem $z = 1$, da das Lithium als Alkalimetall nur ein Valenzelektron abgeben kann. Diese Gleichung kann durch Invertierung der Hyperbelfunktion analytisch gelöst werden. Außerdem ist stets zu beachten, dass die BV-Gleichung die Reaktion an einer Elektrode beschreibt. Der Vorgang läuft also an beiden Elektroden unabhängig voneinander ab. Aus elektrischen Gründen muss der Gesamtstrom identisch sein, aufgrund unterschiedlicher Elektrodenflächen und Reaktionsraten kann sich die entstehende Überspannung an Anode und Kathode deutlich unterscheiden.

Zudem werden häufig zwei Näherungen der BV-Gleichung verwendet: Die Tafel-Gleichung ist für betragsmäßig große Überspannungen zulässig und vernachlässigt den jeweils sehr klein werdenden Term. Somit entsteht eine logarithmische Darstellung der Überspannung in Abhängigkeit des Durchtrittsstroms. Für kleine Überspannungen kann eine lineare Näherung durch Anwenden der Taylorreihenzerlegung im Ursprung und Abbruch dieser nach dem linearen Element gefunden werden. Es resultiert $e^x \approx 1 + x$. Nach kurzer Rechnung folgt hieraus

$$i_n = 2i_0 \frac{zF}{2R_{\text{gas}}T} \eta_{\text{CT}} \quad (1.13)$$

was, unabhängig von den Symmetriefaktoren, einen linearen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung und somit einen konstanten Widerstand R_{CT} ergibt. Die Gültigkeit der Näherung wird mit etwa $|\eta_{\text{CT}}| < 10 \text{ mV}$ angegeben.

Aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt sammeln sich an beiden Seiten der Grenzfläche Ladungsträger, welche sich somit mit geringem Abstand gegenüberstehen. Es entsteht die wie ein Kondensator wirkende Doppelschicht, *engl. double layer* (DL) [8; 65]. Gemäß dem Modell von Stern [65] sammeln sich Ionen im Elektrolyten in einem Abstand, welcher dem halben Ionenradius entspricht, an der Elektrodenoberfläche. Diese als starre Helmholtz-Schicht bezeichnete Konstellation verhält sich wie ein Plattenkondensator. Zusätzlich sammeln sich in der dahinter liegenden, diffusen Schicht Ionen mehr oder weniger geordnet an, wobei deren Konzentration mit zunehmendem Abstand von der Elektrode abnimmt. Abbildung 1.8 veranschaulicht dieses Modell sowie den sich ergebenden Potentialverlauf. Dieser ist linear im Bereich der starren Schicht. Der Gradient nimmt im diffusen Bereich ab, bis das Potential des Elektrolyten erreicht ist. Die Dicke der Doppelschicht liegt im Nanometerbereich [9]. Daraus resultieren sehr große elektrische Feldstärken.

Bei Stromfluss und damit einhergehender Veränderung der Potentialdifferenz wird die Doppelschicht entsprechend dem Vorzeichen der Stromänderung ge- bzw. entladen. Die hierfür benötigten Ladungsträger entstammen der Elektrodenreaktion, sodass sich elektrotechnisch eine Parallelschaltung von Reaktion und Doppelschicht ergibt. Dies führt, ähnlich zur SEI, zu einem resistiv-kapazitiven Verhalten.

Nach einer Belastung der Zelle und theoretisch unendlicher Wartezeit sind alle genannten, dynamischen Vorgänge abgeschlossen und die an den Klemmen messbare Spannung entspricht der Ruhespannung in diesem Ladezustand. Mit den bisher diskutierten Vorgängen ist diese Spannung somit auch unabhängig davon, ob der SOC durch eine Ladung oder eine Entladung erreicht wurde. In der Realität ist jedoch auch nach sehr langer Wartezeit eine Differenz der Ruhespannung in Abhängigkeit der vorangegangenen Stromrichtung zu beobachten. Dieses Phänomen wird als (Spannungs-)Hysterese bezeichnet, deren Ursachen nach aktuellem Stand der Wissenschaft nicht abschließend verstanden sind [4; 68–70]. Die

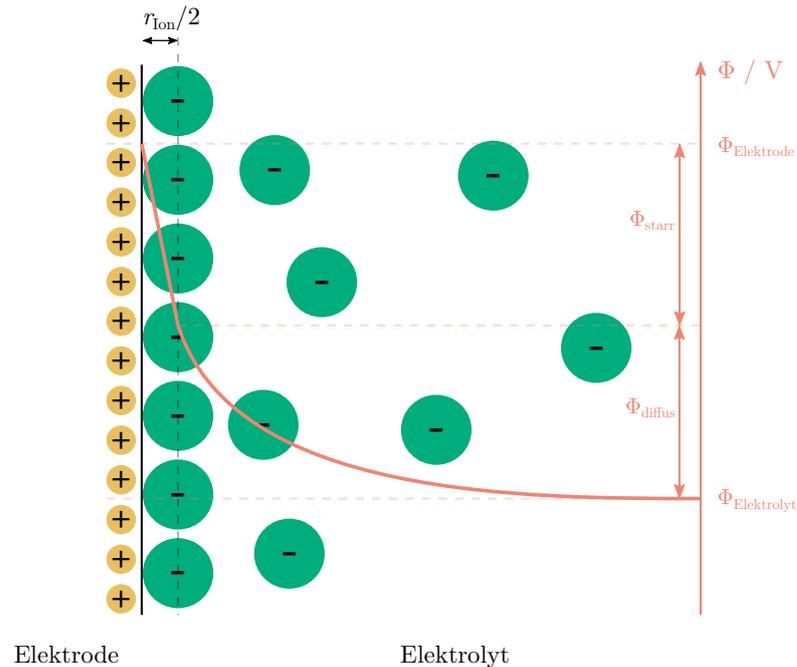


Abbildung 1.8: Veranschaulichung des Doppelschichtmodells mit starrem und diffusem Bereich sowie dem dazugehörigen Potentialverlauf. Nach [8].

Ausprägung der Hysterese ist abhängig vom Elektroden-Aktivmaterial und dem DOL. In dieser Arbeit wird die Hysterese bewusst nicht betrachtet und daher auch nicht näher beleuchtet. Schmalzl [71] thematisiert in seiner Abschlussarbeit die Erweiterung der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Hysterese. Dort sind auch Erklärungsansätze hinsichtlich der Ursache der Hysterese und weiterführende Literatur angegeben.

1.4 Ladeverfahren

Aufgrund des komplexen, nichtlinearen Verhaltens der LIB in Verbindung mit den strikten Betriebsgrenzen und LM sowie der Anforderung an Elektrofahrzeuge, in möglichst kurzer Zeit aufgeladen werden zu können, ist der Ladevorgang kritisch hinsichtlich der Betriebssicherheit und der Alterung. Daher befassen sich viele Studien mit der Auswirkung verschiedener Ladeverfahren auf die LIB [45; 46; 72], mit der Entwicklung neuartiger Ladeverfahren [73–76] oder mit der Optimierung verschiedener Verfahren [77–80] hinsichtlich unterschiedlichster Kriterien.

Standardmäßig kommt das CCCV-Verfahren zum Einsatz, welches zu Beginn mit konstantem Strom (*engl. constant current*, CC) lädt, bis eine definierte, obere Spannungsgrenze erreicht wird. In diesem Zustand ist die LIB jedoch nicht vollständig geladen, da in die gemessene Spannung auch Überspannungen eingehen. Daher folgt eine Konstantspannungsphase (*engl. constant voltage*, CV), in welcher die Spannung auf dem Grenzwert gehalten wird. Hierbei nimmt der Strom näherungsweise exponentiell ab, bis das Abbruchkriterium erreicht ist [45; 47; 77]. Dieses ist meist als ein Grenzwert des Stroms oder als die Zeitdauer der CV-Phase definiert. Damit gilt die Zelle als vollständig geladen, der SOC ist 1. Abbildung 1.9 (a) veranschaulicht den Strom- und Spannungsverlauf dieser Methode. Je nach gewählten Parametern, insbesondere der Stromamplitude in der CC-Phase und der Maximalspannung,

kann LM auftreten oder der Ladevorgang langsamer sein als technisch möglich. Da das Anoden-Oberflächenpotential nicht direkt messbar ist, kann darüber keine Aussage getroffen werden. Im Datenblatt kommerzieller Zellen ist in der Regel CCCV als Standard-Lademethode benannt und die Grenzwerte angegeben. Vorteil dieses Ladeverfahrens ist die einfache Implementierung, die geringe Anforderung an das Ladegerät und die leichte Regelung auf einen konstanten Strom bzw. eine konstante Spannung. Als Grenzfall ist hier die reine CC-Ladung zu erwähnen, die eine CV-Dauer von 0s besitzt und somit nur aus der Konstantstromphase besteht. Damit wird die LIB in der Regel nicht vollständig geladen. Ähnlich zum CCCV-Verfahren ist die CPCV-Ladung. Der CC-Abschnitt ist in diesem Fall jedoch durch einen Bereich konstanter Ladeleistung (*engl. constant power*, CP) ersetzt [45; 47]. Strom- und Spannungsverlauf sind qualitativ in Abbildung 1.9 (b) dargestellt. Da mit zunehmender Ladedauer die Klemmenspannung zunimmt, muss zum Konstanthalten der Leistung der Strom entsprechend reduziert werden. Es folgt auch hier typischerweise, aber nicht notwendigerweise, eine CV-Phase. Mit dieser Methode kann während der CP-Phase die Leistung des Ladegeräts, der umgebenden Infrastruktur etc. bestmöglich ausgenutzt werden. Das ist bei CCCV nicht möglich, da hier mit zunehmendem SOC die Spannung bei konstantem Strom und somit auch die Leistung steigt. So lassen sich insbesondere standardisierte Geräte zur CPCV-Batterieladung effizient entwerfen. Ein weiterer, auf das Betriebsverhalten der LIB bezogener Vorteil des CPCV-Ladens ist, dass der Ladestrom mit steigendem SOC abnimmt, wodurch die Wahrscheinlichkeit für LM bei korrekt dimensionierter Ladeleistung reduziert ist. Als Nachteil ist anzuführen, dass bei dieser Methode der Ladestrom nicht zwingend bekannt und begrenzt ist. So kann bei falscher Dimensionierung oder gealterter Batterie ein unzulässig hoher Strom auftreten.

In Abbildung 1.9 (c) ist das MCCCVC-Verfahren dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein mehrstufiges CCCV-Laden. Das bedeutet, dass der Strom in der CC-Phase in mehreren Schritten verändert wird. In der Regel sind die Schritte mit abnehmender Stromstärke gewählt [47; 79; 81], um mit höherem SOC die LM-Wahrscheinlichkeit zu reduzieren. In diesem Fall wird der Strom aktiv für die Phase eingestellt. Gleichzeitig nimmt damit in jedem Schritt auch die Ladeleistung ab. So kann die Stromabnahme in jedem Schritt auch dazu dienen, die maximale Leistung – sei es von der LIB oder der Ladeinfrastruktur – nicht zu überschreiten. Einige Veröffentlichungen kommen zu dem Ergebnis, dass MCC bzw. MCCCVC mit geeignet gewählten Schritten die Alterung der Batterie signifikant verlangsamen können, ohne die Ladedauer zu beeinträchtigen [78; 79; 81]. Werden die Schritte durch Messreihen bestimmt, ist das Vorgehen jedoch mit einem großen Aufwand verbunden [81]. Nachteilig ist auch, dass bei gealterter Zelle die Schritte angepasst werden müssen. Dies kann dynamisch im Betrieb durch eine Abschätzung des Alterungszustandes oder a priori durch einen großen Sicherheitsfaktor zu Beginn des Batteriealters erfolgen. Shkrob et al. [78] und Liu et al. [79] verfolgen einen anderen Ansatz zur Optimierung des MCC-Profiles. Sie bilden das elektrochemisch-physikalische Verhalten der LIB in einem Modell mit mathematischen Gleichungen nach (vgl. Kapitel 4) und ermitteln so die optimale Ladetrajektorie. Optimal ist in diesem Zusammenhang in Hinsicht der von den jeweiligen Studienautoren definierten Zielvorgaben (Ladegeschwindigkeit, Alterung, Energieeffizienz u.a.) zu betrachten. Weiterhin ist zu beachten, dass ein solches Modell das reale Verhalten nie exakt nachbilden kann und es daher zu Abweichungen zwischen erwartetem und tatsächlichem Verhalten kommt. Neben dem üblichen Vorgehen, den Strom mit zunehmendem SOC zu reduzieren, gibt es auch gegensätzliche Ansätze. So hat Zhang [45] den Strom zum Ende des Ladevorgangs erhöht. Die Studie kommt jedoch zu dem Ergebnis, dass bei höheren Strömen, welche für eine schnelle Ladung notwendig sind, die Alterung zunimmt.

Als Erweiterung des mehrstufigen Ladens haben Notten et al. [74] die in Abbildung 1.9 (d) gezeigte Boost-Ladung eingeführt. Hierbei handelt es sich um ein zweistufiges CCCV-Verfahren. Zu Beginn,

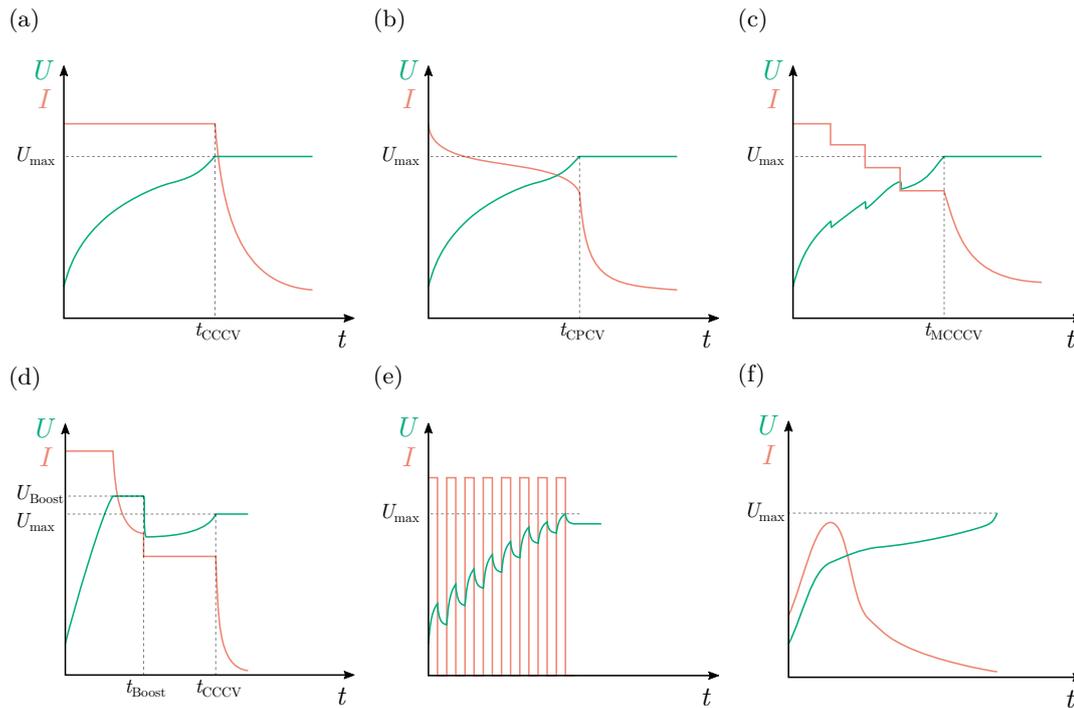


Abbildung 1.9: Darstellung verschiedener Ladeverfahren für LIB. (a) CCCV, (b) CPCV, (c) MCCC, (d) Boost-Laden, (e) Pulsladen, (f) universelles, elektrochemisch-motiviertes Verfahren nach Guo [76]. Abbildung nach [47].

bei niedrigem SOC, wird mit großem Strom geladen und die obere Spannungsgrenze überschritten, bei welcher zusätzlich eine CV-Phase stattfindet. Die Idee hierbei ist, dass es aufgrund des niedrigen Ladezustands trotz der großen Spannung zu keiner Überladung kommt, da die Überspannung sehr groß ist und der DOL auch lokal die Betriebsgrenzen nicht über- oder unterschreitet. Nach dieser Boost-Phase folgt eine weitere CCCV-Ladung bis zu den datenblattgemäßen Spannungsgrenzen. Im Ergebnis konnte die Ladedauer bei nur leicht beschleunigter Alterung der untersuchten Zelle signifikant verkürzt werden [74]. Aufgrund der großen Überspannung während der Boostladung ist bei diesem Verfahren die Energieeffizienz reduziert. Zudem hat die Gestaltung der Boostphase, insbesondere die Höhe der maximalen Spannung, einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der LIB.

Eine weiteres, in der Literatur diskutiertes Ladeverfahren ist die Pulsladung (vgl. Abbildung 1.9 (e)). Hierfür wird kein konstanter, sondern ein rechteck- [47; 73; 75] oder sinusförmiger [75; 82] Stromverlauf mit unterschiedlicher Frequenz gewählt. Die Idee bei diesem Vorgehen ist, dass in den Ruhepausen die dynamischen Elektrodenprozesse relaxieren, sodass sich eine geringere Überspannung und weniger Inhomogenität beim Laden aufbaut. Dadurch soll mit größerem mittlerem Strom bei gleicher Alterung die Ladedauer verkürzt oder bei gleichbleibendem mittlerem Strom die Alterung reduziert werden. Pu et al. [82] sehen diesen Stromverlauf hingegen als unvermeidbaren Effekt ihres Ladegeräts, welches mithilfe von mikroskaligen Energy Harvestern die Batterie lädt. Im Extremfall kann die Pulsladung auch einen Vorzeichenwechsel des Stroms beinhalten. Das bedeutet, dass kurzzeitig die Zelle während des eigentlichen Ladevorgangs entladen wird, um noch schneller die dynamischen Überspannungen abzubauen bzw. sogar umzukehren. Da bei der Pulsladung typischerweise keine CV-Phase enthalten ist und die Spannungsgrenzen eingehalten werden, wird mit diesem Verfahren die LIB in der Regel nicht vollständig geladen.

Basierend auf dem Wissen über die elektrochemisch-physikalischen Eigenschaften haben Guo et al. [76]

zwei dynamische Ladeprofile vorgestellt: Das universelle Spannungsprofil, welches die Spannung nicht konstant, sondern dynamisch anhand der im aktuellen Ladezustand vorherrschenden Zustände stellt sowie das variable Stromprofil, welches in Abbildung 1.9 (f) dargestellt ist, aus dem Spannungsprofil errechnet wird und analog zum Spannungsprofil den Strom dynamisch, basierend auf dem aktuellen Zustand der LIB, einstellt: Bei niedrigen SOC ist der Strom gering, da hier der Widerstand, hauptsächlich aufgrund des gehemmten Ladungsdurchtritts und des langsamen Feststoff-Lithiumtransports, hoch ist. Mit zunehmendem SOC wird der Strom sukzessive erhöht, bis schließlich aufgrund der zu erwarteten LM wiederum eine Reduktion des Stroms notwendig ist. Auf diese Weise entsteht ein energieeffizientes, schnelles und alterungsminimales Ladeverfahren hinsichtlich der von den Studienautoren gesteckten Kriterien.

Schindler et al. [73] haben eine Konstantstromladung mit verschiedenen, über die Dauer der gesamten Ladung ladungsneutralen, Stromprofilen überlagert. Hierzu zählen neben zwei verschiedenen Pulsen eine Trajektorie, welche den Ladestrom zu Beginn limitiert (ähnlich zum Beginn von Abbildung 1.9 (f)) sowie ein Verlauf, der den Strom mit zunehmendem SOC unter Berücksichtigung der Ruhespannungskennlinie der Anode reduziert. Mittels einer Parameterstudie wurden zudem die Auswirkungen auf die Alterung einer kommerziellen LIB von verschiedenen Superpositionen der additiven Profile mit variierten Verstärkungsfaktoren untersucht [73]. Es zeigte sich, dass die Kombination aus Pulsen und der Stromreduktion bei höherem SOC die Alterung am stärksten reduzieren kann.

Ein Nachteil der genannten, experimentellen Studien ist, dass der Aufwand und die Zahl der Messungen groß ist. So betrachtet die Mehrzahl der Studien ausschließlich einen SOC-Bereich, von dessen unterer zu dessen oberer Schranke geladen wird. Für eine allgemeine Anwendbarkeit müssten die entsprechenden Ladekurven für jeden Start- und End-SOC sowie für verschiedene Temperaturen ermittelt und im BMS hinterlegt werden. Aus diesem Grund kommen genannte Verfahren nicht oder nur sehr begrenzt tatsächlich zum Einsatz. Ein alternativer Ansatz besteht darin, das Verhalten der LIB mit geeigneten Modellen vorherzusagen und so, ausgehend von einem bekannten, aber beliebigen Zustand aus mithilfe mathematischer Optimierung, die anhand der gewählten Kriterien optimale Ladekurve zu bestimmen [78; 79; 83]. Ein hierzu geeigneter und in einigen Studien für die Ladung von Batterien eingeführter Algorithmus ist die Modellprädiktive Regelung, *engl. model predictive control* (MPC) [84–86]. Kapitel 7 befasst sich mit dem Algorithmus und der Anwendung auf das im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5) entwickelte Modell.

2 Elektrische und Elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Ionen-Zellen

Die Charakterisierung und Identifikation der in Kapitel 1 diskutierten Zellprozesse an realen elektrochemischen Systemen findet testbasiert statt. Hierzu stehen verschiedene Methoden im Zeit- und Frequenzbereich zur Verfügung, welche im Folgenden eingeführt werden. Theoretisch sollten sich keine Unterschiede in den erhaltenen Ergebnissen zwischen Zeit- und Frequenzbereich ergeben und diese mittels Fourier-Transformation ineinander überführbar sein. Praktisch ist dies aus zwei Gründen nicht der Fall: Erstens unterscheiden sich die Methoden in ihrer Anregungsamplitude, sodass sich vorhandene Nichtlinearitäten auswirken. Zweitens ist aufgrund teilweise langer Messdauer die Stationarität nicht gegeben, wodurch das Messergebnis beeinflusst wird. Zudem sind die auflösbaren Zeitkonstanten je nach Methode deutlich unterschiedlich. Für eine umfassende Charakterisierung können und sollten demzufolge verschiedene Methoden verwendet werden.

2.1 Charakterisierung im Zeitbereich

Die Bandbreite der Methoden zur Charakterisierung von Batterien oder deren Bestandteile im Zeitbereich ist groß und reicht von dynamischen Untersuchungen im Millisekundenbereich zu Langzeituntersuchungen über Monate oder Jahre [87]. Alle haben gemeinsam, dass der Prüfkörper einer Belastung durch Aufprägung eines definierten Stroms, einer definierten Spannung oder einer Kombination hieraus mit definiertem zeitlichem Verlauf unterzogen und die zu untersuchende Größe aufgezeichnet wird. Dynamische Vorgänge mit kleinen Zeitkonstanten wie der Ladungsdurchtritt oder Prozesse in der SEI werden im Zeitbereich typischerweise durch Pulstests charakterisiert. Hierzu wird das elektrochemische System mit einem kurzen Strom- oder Spannungsimpuls von wenigen Sekunden Länge beaufschlagt und die Spannungs- bzw. Stromantwort gemessen. Abbildung 2.1 zeigt beispielhaft die Antwort einer kommerziellen LIB bei Anregung mit einem Strompuls in Entlade- und Laderichtung. Analysiert wird sowohl die Veränderung während, aber insbesondere auch die Relaxation nach dem Puls. Diese weist, bedingt durch die resistiv-kapazitiven Prozesse beim Ladungsdurchtritt und an der SEI, PT_1 -Verhalten auf. Für eine vollständige Charakterisierung der ladezustands- und temperaturabhängigen Prozesse wird der Pulstest bei – je nach Ziel der Messung gewählten – variierten Bedingungen aufgenommen. Für die zeitliche Auflösbarkeit der Vorgänge ist die Abtastrate des verwendeten Testgeräts limitierend. Diese liegt typischerweise im einstelligen ms-Bereich [88]. Gemäß dem Abtasttheorem nach Nyquist und Shannon gilt für die maximale Frequenz der Abtastung

$$f_{\text{char,max}} = 0,5 \cdot f_{\text{Abtast,max}} \quad (2.1)$$

Somit ist zu beachten, dass bei einer Abtastrate von $1 \text{ ms} \hat{=} 1000 \text{ Hz}$ die Auflösung auf $2 \text{ ms} \hat{=} 500 \text{ Hz}$ limitiert ist.

Für alle weiteren, weniger dynamischen Tests spielt diese Limitierung in der Regel keine Rolle. Hierzu

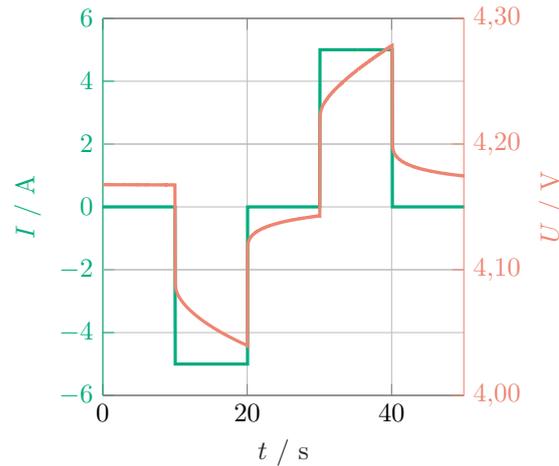


Abbildung 2.1: Typische Pulsbelastung mit einem Strom in Entlade- und Laderichtung sowie die Systemantwort mit PT_1 - und superponiertem proportionalverstärktem Verhalten.

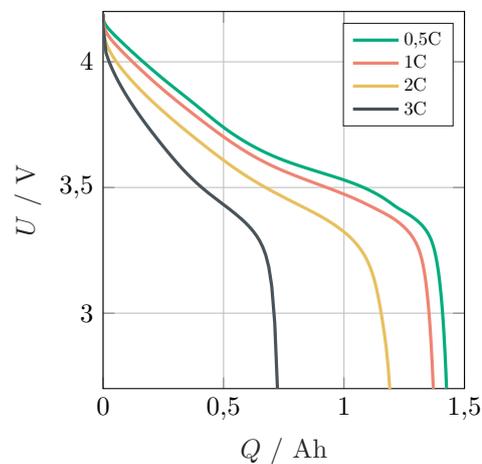


Abbildung 2.2: Messung zur Bestimmung der Ratenfähigkeit einer LIB durch Entladung mit Konstantströmen verschiedener Amplitude und Bestimmung der Entladekapazität.

zählt – als nächstes in Reihenfolge absteigender Dynamik – die Belastung mit dynamischen Stromprofilen, welche beispielsweise im Sekundentakt [89] wechselnde Eingangsgrößen vorgeben. Somit handelt es sich hierbei um eine Pulsfolge. Aufgrund der Gesamtlänge eines solchen Profils ist die Auflösung im Millisekundenbereich jedoch in der Regel nicht zielführend. Stattdessen wird häufig die Taktrate der Anregung zur Abtastung verwendet.

Ratentests werden verwendet, um Überspannungen und entnehmbare Kapazität bei verschiedenen Entladeraten zu untersuchen [90]. Hierfür wird eine definiert geladene Zelle mit verschiedenen Strömen entladen und die Spannungsantwort im Sekunden- bis Minutenbereich, abhängig von der gewählten Stromrate, aufgezeichnet. Abbildung 2.2 zeigt beispielhaft eine Messreihe zwischen 0,5C und 3C. Das Ergebnis der Messung ist sowohl der Spannungsverlauf über der Zeit in Abhängigkeit des Entladestroms als auch die entnehmbare Ladungsmenge bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung. Wie Abbildung 2.2 verdeutlicht, nimmt die mittlere Spannung und die entnehmbare Kapazität mit zunehmendem Strom aufgrund steigender Überspannungen zu.

Mit ähnlicher Dynamik wie Ratentests erfolgen Kapazitätsmessungen: Die entnehmbare Kapazität der Batterie wird, unter Berücksichtigung der Spannungsgrenzen und einem Nennstrom, ermittelt. Der

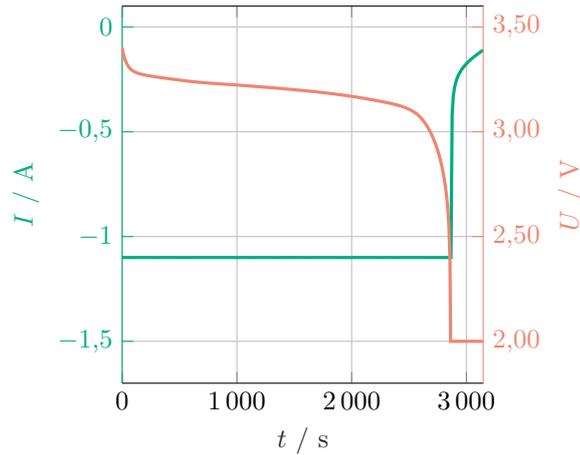


Abbildung 2.3: Typische Kapazitätsmessung einer kommerziellen LIB mit CCCV-Entladung aus dem vollgeladenen Zustand mit einer Stromrate von etwa 1C und dem Abbruchkriterium der CV-Phase von $C/10$. Die Kapazitätsinformation ist implizit über die entladene Ladungsmenge, d.h. das Integral des Entladestroms, enthalten.

tatsächliche Spannungs- bzw. Stromverlauf ist hier weniger von Belang als die absolut ge- oder entladene Ladungsmenge. Diese Messung lässt Rückschlüsse auf den Stromwirkungsgrad zu. In wiederholten Messungen lassen sich so zudem Alterungseffekte, welche eine Kapazitätsreduktion zur Folge haben, nachweisen. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch eine Entladekapazitätsmessung einer kommerziellen LIB. Auch Ladeprofile (vgl. Abschnitt 1.4) werden zur Charakterisierung des Verhaltens verwendet.

Die Messung der ladezustandsabhängigen Ruhespannungskennlinie kann auf zwei Weisen erfolgen: Für die Aufnahme der Pseudo-OCV wird die Zelle mit niedrigem Strom vollständig ge- und entladen [91; 92]. Aufgrund des geringen Stroms wird angenommen, dass Überspannungen vernachlässigbar sind und die erhaltene Spannungskurve in sehr guter Näherung der OCV entspricht. Je nach Ziel der Messung wird anschließend der Mittelwert aus Ladung und Entladung als mittlere OCV definiert oder es werden Lade- und Entladerichtungen getrennt betrachtet. Für die zweite Methode, als inkrementelle OCV bezeichnet, wird zunächst die Kapazität der Zelle genau bestimmt und anschließend, ausgehend vom vollständig ge- oder entladenen Zustand, um inkrementelle, definierte Ladungsmengen ent- bzw. geladen [92]. Typisch sind Inkremente zwischen 1% und 10% der Kapazität. Nach Erreichen eines Inkrements wird die Zelle relaxiert, bis alle dynamischen Prozesse abgeklungen sind. Der stationäre Endwert entspricht dann der OCV am eingestellten SOC. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis ein vollständiger Lade- und Entladezyklus durchgeführt ist und so für jeden SOC-Schritt ein Wert der Lade- und der Entladekurve ermittelt ist. Im Anschluss können diese Werte analog zur Pseudo-OCV gemittelt oder getrennt betrachtet werden. Vorteil dieser Methode ist, dass nach ausreichend langer Wartezeit tatsächlich keine Überspannungen mehr vorliegen und die gemessene Kurve der Ruhespannung entspricht. Unterschiede zwischen Lade- und Entladekurve entstammen dann einzig der Spannungshysterese. Nachteilig ist, dass aufgrund der vergleichsweise großen Inkremente die SOC-Auflösung gegenüber der Pseudo-OCV limitiert ist. Diese Messung erfordert zur Nachverarbeitung, den jeweils letzten Wert der Relaxationsphasen zu extrahieren und dem entsprechenden SOC als Wert der Ruhespannung zuzuweisen.

Zudem seien an dieser Stelle drei weitere Charakterisierungsmethoden kurz erwähnt, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch unerheblich sind. Hierzu zählen zyklische Alterungstests [93; 94], welche den Alterungseinfluss aneinandergereicherter Profile mit zwischengelagerten Zyklen zur Kapazitätsmessung untersuchen. Zudem seien kalendarische Alterungstests erwähnt, welche keine Belastung

im eigentlichen Sinn (abgesehen von regelmäßigen Kapazitätsmessungen) beinhalten. Stattdessen wird die Alterung ohne Belastung, beispielsweise in Abhängigkeit von Ladezustand und Temperatur, erfasst [87]. Schließlich ist, insbesondere in den Materialwissenschaften, die Cyclovoltammetrie ein häufig verwendetes Verfahren, bei welchem die Spannung mit einer konstanten Rate erhöht bzw. verringert und das resultierende Stromsignal aufgezeichnet wird. Auf diese Weise lassen sich Oxidations- bzw. Reduktionsspannungen chemischer Reaktionen ermitteln [95].

2.2 Charakterisierung im Frequenzbereich

Aufgrund der limitierten Abtastrate im Zeitbereich und der damit einhergehenden, beschränkten Bandbreite der charakterisierbaren Mechanismen wird das dynamische Verhalten von LIB meist im Frequenzbereich charakterisiert. Die Standardmethode hierfür ist die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), welche dynamische Prozesse bis in den MHz-Bereich auflösen kann. Gleichzeitig sind auch sehr niedrige Frequenzen theoretisch möglich, welche praktisch durch die Verletzung der im Folgenden erläuterten, notwendigen Anforderungen an das System sowie durch die große Messdauer limitiert werden.

2.2.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die EIS ist seit Jahrzehnten [96] eine vielseitig eingesetzte Methode zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen oder deren Komponenten im Frequenzbereich. Das Einsatzgebiet reicht von kommerziellen Batteriezellen [97; 98] über Einzelelektroden [99–101] hin zu handgefertigten Experimentalzellen mit Referenzelektroden [59] sowie Festoxid- [102] oder Polymermembranbrennstoffzellen [103]. Darüber hinaus können Separatoren, Membranen und Elektrolyte [23; 104] charakterisiert werden. Auch in anderen Gebieten wie der Medizin oder Biologie kommt das Verfahren zur Charakterisierung von Proben zum Einsatz [105].

Gemäß der Bezeichnung des Verfahrens und der Einordnung als Frequenzbereichsmethode wird die Impedanz, also der komplexe Wechselstromwiderstand $Z(j\omega)$, bestimmt. Hierfür sind an das zu charakterisierende System folgende Anforderungen zu stellen [106]:

- **Linearität:** Das System ist linear, wenn das Ausgangssignal y auf eine Superposition von Eingangssignalen $u = p_1 u_1 + p_2 u_2$ sich durch die äquivalente Superposition darstellen lässt, d.h. $y = p_1 y_1 + p_2 y_2$, wobei y_1 und y_2 die jeweiligen Systemantworten auf u_1 und u_2 beschreiben.
- **Stabilität:** Das System reagiert auf ein endlich großes Eingangssignal u mit einer endlich großen Systemantwort y .
- **Kausalität:** Die Systemantwort sowie der Systemzustand hängen nur vom vergangenen Verlauf und dem aktuellen Wert der Eingangsgröße ab, d.h. die Eingangsgröße zum Zeitpunkt t hat frühestens zu ebenjenem Zeitpunkt eine Auswirkung auf das System, welches somit keine zukünftigen Ereignisse vorhersehen und darauf reagieren kann.
- **Zeitinvarianz:** Das Systemverhalten verändert sich nicht mit der Zeit, d.h. die System- und Ausgangsfunktion sind nicht von der Zeit t abhängig.
- **Stationarität:** Das System befindet sich im Ruhezustand oder einem stabilen Arbeitspunkt, Zustands- und Ausgangsgrößen verändern sich nicht.

Sind diese Bedingungen erfüllt, kann die Impedanz mithilfe von komplexer Wechselstromrechnung bestimmt werden:

$$\underline{Z} = \frac{\hat{U}e^{j(\omega t + \vartheta_U)}}{\hat{I}e^{j(\omega t + \vartheta_I)}} = \frac{\hat{U}e^{j\vartheta_U}}{\hat{I}e^{j\vartheta_I}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}}e^{j(\vartheta_U - \vartheta_I)} = |\underline{Z}|e^{j\vartheta} \quad (2.2)$$

Der Übergang zur Impedanzspektroskopie erfolgt schließlich durch eine Variation der Anregungsfrequenz $\omega = 2\pi f$ und die frequenzabhängige Betrachtung der Impedanz $\underline{Z}(j\omega)$. Die Darstellung des Impedanzspektrums erfolgt typischerweise als Ortskurve im Nyquist-Diagramm in der komplexen Ebene. Alternativ dazu kann auch das Bode-Diagramm verwendet werden, welches in zwei Teildiagrammen den Betrag und die Phase der Impedanz über der Frequenz aufträgt.

Für die Messung der Impedanz am realen Testobjekt gibt es aus elektrotechnischer Sicht zwei Möglichkeiten:

- Die Beaufschlagung des Systems mit sinusförmigem Strom und Messung der sinusförmigen, amplituden- und phasenverschobenen Spannungsantwort wird *galvanostatische EIS* genannt.
- Die Beaufschlagung des Systems mit sinusförmiger Spannung und Messung der sinusförmigen, amplituden- und phasenverschobenen Stromantwort wird *potentiostatische EIS* genannt.

Für die Anwendung der EIS auf elektrochemische Systeme im Allgemeinen und Batterieelektroden im Speziellen sind, wie in Kapitel 1 diskutiert, drei der fünf Bedingungen für die Gültigkeit des Impedanzspektrums näher zu betrachten. Kausalität kann für jedes reale und Stabilität für jedes elektrochemische System zugrunde gelegt werden.

Stationarität ist unter Vernachlässigung der Selbstentladung nur nach unendlich langer Relaxation gegeben. Für Labormessungen ist daher eine Annahme notwendig, nach welcher Zeit die Veränderungen vernachlässigbar sind. Kindermann et al. [64] haben simulativ und in Teilen experimentell herausgefunden, dass die Impedanzrelaxation für typische, kommerzielle LIB bis zu zwei Tagen dauert. Abhängig von gewünschter oder benötigter Genauigkeit werden im Labor Relaxationszeiten von 30 min bis hin zu wenigen Stunden als akzeptabel betrachtet.

Zeitinvarianz kann meist als gegeben angenommen werden. Limitierend ist diesbezüglich einerseits Selbstentladung, welche den Arbeitspunkt, d.h. den SOC, verschiebt und andererseits Alterung, welche die Zelleigenschaften verändert. In kommerziellen Zellen spielen diese Effekte in der Regel keine Rolle, da die zeitliche Änderung während der Messdauer vernachlässigbar klein ist. Für handgefertigte Elektroden und Zellen oder Batterietechnologien mit schnellerer Alterung als LIB muss die Zeitinvarianz hingegen nicht zwingend gegeben sein. In diesem Fall ist die Messdauer derart zu beschränken, dass die zeitliche Änderung des Zellverhaltens vernachlässigbar ist.

Das Verhalten der Elektroden, insbesondere die Ladungsdurchtrittsreaktion sowie die Ladezustandsabhängigkeit der Ruhespannung, sind stark nichtlinear. Beide Probleme können mithilfe der aus der Signal-/Systemtheorie bekannten Kleinsignalnäherung umgangen werden. Für ausreichend kleine Amplituden des Anregungssignals verändert sich der Ladezustand während einer Halbwelle des Sinussignals nicht wesentlich. Zudem können alle Widerstände und Prozesse inklusive des Ladungsdurchtritts als näherungsweise linear angenommen werden. Da die Ladezustandsänderung linear mit der Stromamplitude korreliert, wird für Batterien meist die galvanostatische EIS verwendet, da diese dem Anwender ein direkteres Gefühl für das Maß der unvermeidbaren Nichtlinearität gibt. Je kleiner die Amplitude, desto linearer ist demnach das Verhalten. Die minimale Amplitude wird jedoch durch das Signal-Rausch-Verhältnis, engl. *signal-to-noise ratio* (SNR) limitiert, sodass hier, abhängig von der Güte des Messgeräts und des Messaufbaus, ein Kompromiss aus beginnender Nichtlinearität und stärkerem Rauschen ge-

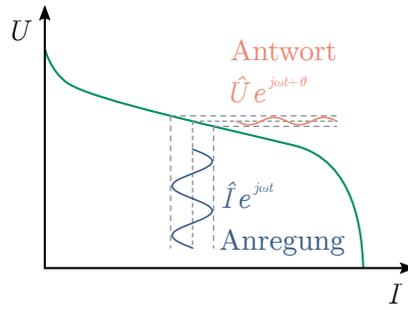


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der galvanostatischen EIS an einem fiktiven, nichtlinearen Strom-Spannungs-Diagramm mit Messung um Arbeitspunkt im linearen Bereich.

wählt werden muss. Abbildung 2.4 illustriert die Impedanzspektroskopie für eine Frequenz ω und eine fiktive, nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie. Der Arbeitspunkt für die Messung ist hier bei konstantem Strom so gewählt, dass der untersuchte Kennlinienbereich näherungsweise linear ist.

Die Güte des Impedanzspektrums kann per Inaugenscheinnahme häufig direkt nach oder bereits während der Messung grob beurteilt werden. Rauschen und Ausreißer fallen meist direkt auf und deuten auf eine fehlerhafte Messung hin. Kramers [107] und Kronig [108] zeigten bereits in den 1920er Jahren, dass sich für ein gültiges Impedanzspektrum stets der Imaginärteil aus dem Realteil und vice versa bestimmen lässt:

$$\operatorname{Re}(\underline{Z}(\omega)) = \operatorname{Im}(\underline{Z}(\infty)) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi^2 \operatorname{Im}(\underline{Z}(\chi^2)) - \omega \operatorname{Im}(\underline{Z}(\omega))}{\chi^{22} - \omega^2} d\chi^2 \quad (2.3)$$

$$\operatorname{Im}(\underline{Z}(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi^2 \operatorname{Re}(\underline{Z}(\chi^2)) - \omega \operatorname{Re}(\underline{Z}(\omega))}{\chi^{22} - \omega^2} d\chi^2 \quad (2.4)$$

Durch Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten wird die Gültigkeit des Spektrums bestimmt. Typischerweise wird ein Impedanzspektrum als gültig betrachtet, wenn dieser Kramers-Kronig-Test Residuen für Real- und Imaginärteil von $< 1\%$ über den gesamten gemessenen Frequenzbereich liefert. Abbildung 2.5 (a) zeigt beispielhaft ein Impedanzspektrum einer kommerziellen LIB. Bei der Zelle handelt es sich um eine Pouchzelle vom Typ Kokam SLPB526495, welche gemäß Datenblatt [109] eine Kapazität von 3,3 Ah besitzt und deren Kathode aus NMC besteht. Das abgebildete Spektrum in Nyquist-Darstellung zeigt die drei Bereiche, in welche das Impedanzspektrum von LIB unterteilt wird. Da im Nyquist-Diagramm die Frequenzinformation nicht direkt sichtbar wird, sind zu einigen Datenpunkten die zugehörige Frequenz eingezeichnet.

Für sehr große Anregungsfrequenzen, gemäß gängiger Faustregel für $f > 1$ kHz, ist der Imaginärteil der Impedanz positiv, das Verhalten der LIB demzufolge induktiv. Dieses Verhalten wird sowohl von der unvermeidbaren Induktivität der Messleitungen [106] als auch von der Geometrie der Zelle selbst [110] maßgeblich beeinflusst. Die elektrochemisch-physikalischen Vorgänge werden in diesem Impedanzast hingegen nicht abgebildet, sodass sich nur wenige Veröffentlichungen mit diesem Thema beschäftigen. Zudem entsprechen die hohen Frequenzen im Zeitbereich dem Sub-Millisekunden-Bereich. Weder sind Messwerte mit solch geringer Abtastzeit verfügbar noch sind diese von Interesse zur Überwachung der Zelle. Einzig in Sonderfällen, beispielsweise wenn durch die Zellen Informationssignale übertragen werden sollen [111], muss der Anwender das induktive Verhalten berücksichtigen. Niedrige Frequenzen, häufig $f < 1$ Hz, charakterisieren den Teilchentransport im Aktivmaterial und sind im Nyquist-Dia-

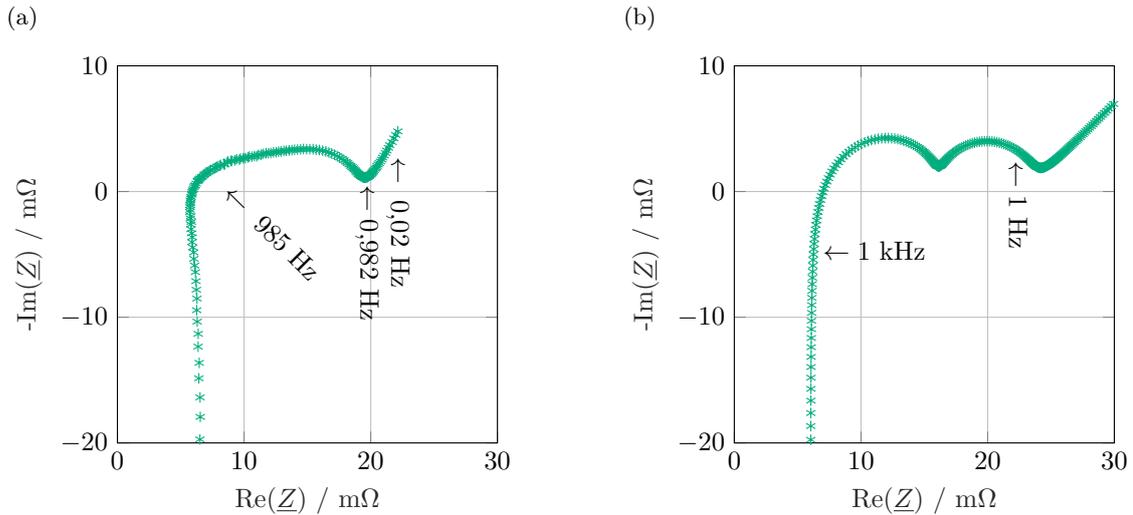


Abbildung 2.5: Nyquist-Diagramm einer kommerziellen Pouchzelle mit 21 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkten pro Dekade und einer Stromamplitude von $\hat{I} = 120 \text{ mA}$ bei einer Zellkapazität von $3,3 \text{ A h}$ (a) und eine fiktive, anschauliche Darstellung mit deutlicherer Auftrennung der charakteristischen Bereiche (b).

gramm als Gerade mit konstanter Steigung abgebildet. Mit weiter abnehmender Frequenz im Milli- bis Mikrohertzbereich geht die Gerade in eine Senkrechte über. Dieses Verhalten impliziert rein kapazitives Verhalten. Schönleber [61] und Guo [60] konnten zeigen, dass die hier charakterisierte Kapazität der differentiellen Kapazität (vgl. Unterabschnitt 1.2.4) entspricht. Guo konnte hierbei auch quantitativ durch Messungen im Zeit- und Frequenzbereich nachweisen, dass die differentielle Kapazität mit der Steigung der OCV korreliert.

Im Übergang zwischen den reaktiven Teilen, also induktivem und kapazitivem Bereich, wird am deutlichsten, dass die gesamte Ortskurve einen rein ohmschen Offset zum Ursprung des Nyquist-Diagramms aufweist. Hierzu tragen alle resistiven Mechanismen bei. Dazu zählen neben der Ionenleitung im Elektrolyt, welche den größten Anteil beiträgt, der elektrische Widerstand des Aktivmaterials und der Stromableiter auch Kontaktwiderstände zwischen verschiedenen Zellkomponenten. Abhängig von der Bauform der Zelle tragen zudem weitere widerstandsbehaftete Komponenten wie Kontaktierungen und Schutzelemente zum resistiven Offset bei.

Der resistiv-kapazitive Bereich von etwa $1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ charakterisiert das dynamische, elektrochemisch-physikalische Verhalten der Zellreaktion [106; 112; 113]. Dies beinhaltet insbesondere SEI und CT. Abbildung 2.5 (b) veranschaulicht anhand eines konstruierten Impedanzspektrums, dass sich in diesem Bereich mehrere Prozesse überlagern. Auch Abbildung 2.6 verdeutlicht dies: Physikalische und chemische Prozesse, welche im Nyquist-Diagramm resistiv-kapazitiv auftreten, können sehr ähnliche Zeitkonstanten aufweisen. Aus diesem Grund ist es oftmals nicht möglich, die im Impedanzspektrum beobachteten Prozesse eindeutig voneinander zu trennen oder gar die Gesamtzahl der Mechanismen zu bestimmen. Deshalb ist die Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, engl. *distribution of relaxation times* (DRT), welche im nächsten Unterabschnitt diskutiert wird, seit einigen Jahren Bestandteil der Charakterisierungsmethoden elektrochemischer Systeme.

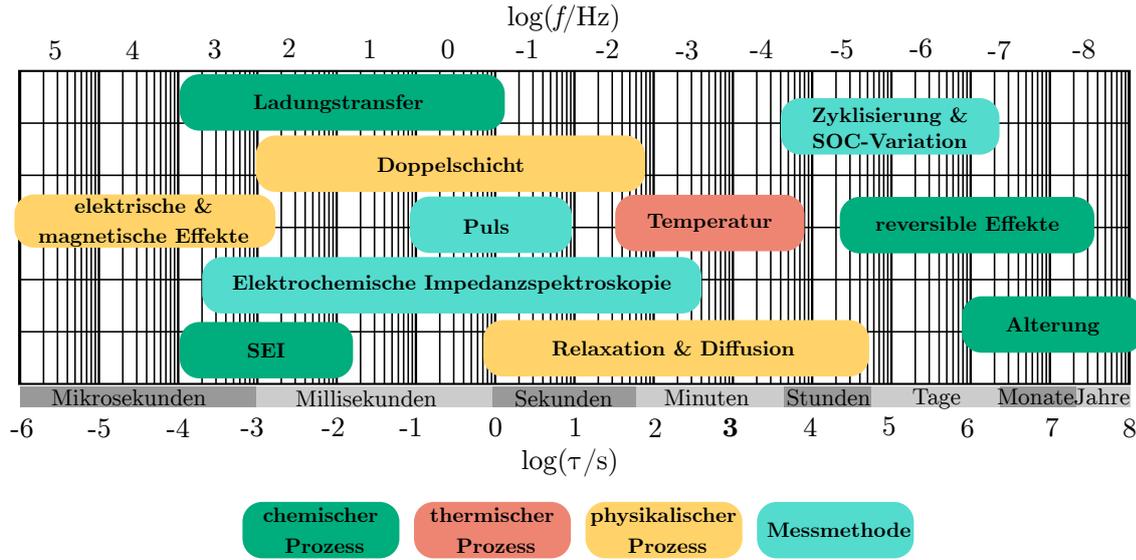


Abbildung 2.6: Typische Zeitkonstanten von chemischen, physikalischen und thermischen Prozessen sowie Messmethoden und deren Bandbreite nach [113].

2.2.2 Verteilung der Zeitkonstanten

Die DRT kam erstmals in den 1990ern [96] zum Einsatz und wurde zunächst für Festoxid-Brennstoffzellen [114; 115], später auch für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen und Batterien [97; 103; 112] eingesetzt.

Die grundsätzliche Idee der DRT besteht darin, das resistiv-kapazitive Verhalten mittels einer Verteilungsfunktion nachzubilden [98; 114]:

$$\underline{Z}(j\omega) = R_0 + \int_0^{\infty} \frac{h(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.5)$$

Mit der bekannten Übertragungsfunktion eines RC-Elements

$$\underline{Z}(j\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad \text{mit } \tau = RC \quad (2.6)$$

ist zu erkennen, dass es sich bei Gleichung (2.5) um eine Verteilung von einer unendlichen Zahl infinitesimaler RC-Elemente handelt, welche den differentiellen Widerstandswert $h(\tau)$ besitzen. h bezeichnet somit die eigentliche Verteilungsfunktion, welche es zur Berechnung der DRT zu ermitteln gilt. Häufig wird die Funktion normiert, um eine verbesserte Vergleichbarkeit zu erreichen. Die normierte Verteilungsfunktion $g(\tau)$ gibt somit den relativen Beitrag einer Zeitkonstante zum gesamten Polarisationsverhalten des untersuchten Systems an. Es gilt:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (2.7)$$

$$\underline{Z}(j\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.8)$$

Die Berechnung einer analytischen Funktion für g bzw. h durch Lösen des unendlichen Integrals ist auf direktem Weg nicht möglich. Daher wird das Integral in eine endliche Summe diskretisiert, um g

bzw. h als diskrete Werte in Abhängigkeit der zugehörigen Zeitkonstante τ_i zu erhalten:

$$\underline{Z}(j\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \cdot \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{g_{\tau_i}}{1 + j\omega\tau_i} = R_0 + \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{h_{\tau_i}}{1 + j\omega\tau_i} \quad (2.9)$$

mit den nun vektoriellen Größen

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{\tau_1} \\ \vdots \\ g_{\tau_{n_\tau}} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

und

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} h_{\tau_1} \\ \vdots \\ h_{\tau_{n_\tau}} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

welche die Funktionswerte für die diskreten Zeitkonstanten beinhalten. Sowohl das Intervall der Zeitkonstanten als auch deren Anzahl n_τ müssen im Vorfeld gewählt werden, wozu im Folgenden eine Methode zur bestmöglichen Wahl erörtert wird. Neben dieser Voreinstellung sowie der Beschränkung auf resistiv-kapazitive Systeme unterliegt die DRT keinen weiteren (Modell-)Annahmen, insbesondere nicht hinsichtlich der Art, Anzahl oder Homogenität und Verteilung physikalischer, elektrischer oder chemischer Prozesse und wird daher in Abgrenzung zur Charakterisierung der Impedanz mithilfe von elektrotechnisch oder physikalisch-chemisch motivierten Modellen (vgl. Kapitel 4) auch als *modellfrei* bezeichnet. n_τ sollte signifikant größer als die Zahl der erwarteten Prozesse sein. Durch die Beschränkung auf resistiv-kapazitive Systeme müssen die untersuchten Impedanzspektren einige Bedingungen erfüllen:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}(\underline{Z}(j\omega)) \stackrel{!}{=} 0 \Omega \quad (2.12)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Im}(\underline{Z}(j\omega)) \stackrel{!}{=} 0 \Omega \quad (2.13)$$

$$\text{Im}(\underline{Z}(j\omega)) \stackrel{!}{\leq} 0 \Omega \quad \forall \omega \quad (2.14)$$

Anschaulich bedeuten Gleichung (2.12) - (2.14), dass das Impedanzspektrum in Nyquist-Darstellung sowohl für hohe als auch niedrige Frequenzen gegen die Realachse konvergieren muss und sich ausschließlich im vierten Quadranten befinden darf.

Da für die Annahme der Modellfreiheit sowie für ein verwertbares Ergebnis meist $n_\tau > n_f$ gilt, ist für die Bestimmung der Verteilungsfunktion ein schlecht gestelltes und zudem häufig schlecht konditioniertes Problem der Form

$$\min_{\mathbf{h} \in \mathbb{R}_0^+} \left(\|\Delta \mathbf{h} - \mathbf{v}\|^2 \right) \quad (2.15)$$

zu lösen. Da alle realen Polarisationsbeiträge positiv sind, muss

$$h_i > 0 \Omega \quad \forall 1 \leq i \leq n_\tau \quad (2.16)$$

gelten. Beiträge $h_i < 0$ implizieren als negative Widerstandsbeiträge aktive, leistungserbringende Elemente, welche elektrochemisch-physikalisch abgesehen von der Ruhespannungsquelle nicht auftreten

können.

Die Struktur von $\mathbf{\Lambda}$ und \mathbf{v} wird im Weiteren diskutiert. Der am häufigsten verwendete Ansatz, das in seiner Grundform nicht eindeutige Optimierungsproblem zu lösen, ist die Anwendung der Tikhonov-Regularisierung [116; 117]. Diese fügt dem eigentlichen Optimierungsproblem einen Term hinzu, welcher durch Multiplikation mit dem Regularisierungsparameter λ große Beträge von \mathbf{h} bestraft:

$$\min_{\mathbf{h} \in \mathbb{R}_0^+} \left(\|\mathbf{\Lambda}\mathbf{h} - \mathbf{v}\|^2 + \|\lambda\mathbf{h}\|^2 \right) \quad (2.17)$$

Insbesondere aufgrund der fehlenden Eindeutigkeit der Lösung von Gleichung (2.17) ist die ausführliche Darstellung des Optimierungsalgorithmus von besonderer Bedeutung für die Reproduzierbarkeit des Ergebnisses. Die häufig verwendeten Verfahren auf Basis der Methode der kleinsten Quadrate finden nicht zwingend das globale Optimum. Dennoch sind in der Literatur kaum Veröffentlichungen mit Bezug zur DRT zu finden, welche das Lösungsverfahren detailliert beschreiben. Ciucci et al. [118] sowie Wan et al. [119] geben beispielsweise zwar das zu lösende Optimierungsproblem sowie die verwendete Regularisierung genau an, jedoch fehlen weitergehende Informationen bezüglich des Lösungsverfahrens. In der Mehrheit der Veröffentlichungen sind auch diese Informationen nicht vorhanden, in einigen Fällen fehlt sogar die Angabe des verwendeten Regularisierungsparameters λ . Aus diesem Grund wird im Folgenden ein konsistentes Lösungsverfahren vorgestellt sowie der Einfluss verschiedener Metaparameter erörtert. Der Großteil des restlichen Kapitels wurde in [98] veröffentlicht und ist an die Arbeit von [120], der Inhalt des restlichen Kapitels entstammt der Forschung im Rahmen dieser Arbeit. Die Abschnitte sind hinsichtlich ihrer Quelle je zu Beginn kenntlich gemacht. Die Inhalte bis einschließlich Unterunterabschnitt 2.2.2.3 entstammen [98].

Ausgehend von der Struktur der Summanden in Gleichung (2.9) und Gleichung (2.17) müssen die Einträge der i -ten Zeile und j -ten Spalte von $\mathbf{\Lambda}$ der Übertragungsfunktion des RC-Elements vor Multiplikation mit dem Wert der Verteilungsfunktion für das gegebene τ_j entsprechen und somit

$$\Lambda_{i,j} = \frac{1}{1 + j\omega_i\tau_j} \quad (2.18)$$

lauten, welche für jede Kreisfrequenz ω_i der mithilfe der Optimierung anzupassenden Daten ausgewertet wird. \mathbf{v} beinhaltet die n_f gemessenen Impedanzwerte. Aufgrund der Kramers-Kronig-Beziehung gibt es mehrere, theoretisch identische Möglichkeiten der praktischen Implementierung:

- Komplexwertige Matrix- und Vektoreinträge:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \Lambda_{1,1} & \dots & \Lambda_{1,n_\tau} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Lambda_{n_f,1} & \dots & \Lambda_{n_f,n_\tau} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{v} = \begin{bmatrix} \underline{Z}_{\text{mess},1} \\ \vdots \\ \underline{Z}_{\text{mess},n_f} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

Diese Zusammensetzung entspricht der komplexwertigen Natur des obigen Gleichungssystems exakt, allerdings wird ein Lösungsalgorithmus benötigt, welcher komplexwertige Optimierungsprobleme mit Nebenbedingungen minimieren kann.

- Verwendung der Realteile:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \text{Re}(\Lambda_{1,1}) & \dots & \text{Re}(\Lambda_{1,n_\tau}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Re}(\Lambda_{n_f,1}) & \dots & \text{Re}(\Lambda_{n_f,n_\tau}) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{v} = \begin{bmatrix} \text{Re}(\underline{Z}_{\text{mess},1}) \\ \vdots \\ \text{Re}(\underline{Z}_{\text{mess},n_f}) \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Die Vernachlässigung der Imaginärteile ist gemäß Kramers-Kronig-Beziehung für gültige Impedanzspektren zulässig, da diese aus den Realteilen rekonstruiert werden könnten und somit keine zusätzlichen Informationen enthalten.

- Verwendung der Imaginärteile:

Analog zu Gleichung (2.20) durch Ersetzen der Real- durch die Imaginärteile. Aufgrund der Kramers-Kronig-Beziehung ist dieses Vorgehen theoretisch identisch zur Verwendung der Realteile.

- Kombinierte Verwendung von Real- und Imaginärteilen:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(\Lambda_{1,1}) & \dots & \operatorname{Re}(\Lambda_{1,n_\tau}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \operatorname{Re}(\Lambda_{n_f,1}) & \dots & \operatorname{Re}(\Lambda_{n_f,n_\tau}) \\ \operatorname{Im}(\Lambda_{1,1}) & \dots & \operatorname{Im}(\Lambda_{1,n_\tau}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \operatorname{Im}(\Lambda_{n_f,1}) & \dots & \operatorname{Im}(\Lambda_{n_f,n_\tau}) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{v} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(\underline{Z}_{\text{mess},1}) \\ \vdots \\ \operatorname{Re}(\underline{Z}_{\text{mess},n_f}) \\ \operatorname{Im}(\underline{Z}_{\text{mess},1}) \\ \vdots \\ \operatorname{Im}(\underline{Z}_{\text{mess},n_f}) \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Hier sind, analog zum komplexen Fall, theoretisch redundante Daten vorhanden. Da reale Spektren rauschbehaftet sind, ist zu erwarten, dass durch die Verwendung von Real- und Imaginärteil die Präzision der Werte verbessert werden kann. Vorteilhaft ist, dass kein Löser für komplexwertige Probleme notwendig ist. Aus diesem Grund wird – auch basierend auf den Ergebnissen und Erfahrungen der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Abschlussarbeit von Triebs [120] – diese Variante im Weiteren verwendet.

Somit führt ausschließlich $n_\tau = 2n_f$ zu einer symmetrischen Matrix $\mathbf{\Lambda}$ und damit zu einer eindeutigen Lösbarkeit des Gleichungssystems. Für $n_\tau < 2n_f$ ist das Gleichungssystem überbestimmt, während $n_\tau > 2n_f$ zu einem unterbestimmten Gleichungssystem führt. Sowohl für die schlecht gestellten über- und unterbestimmten Probleme als auch für das gut gestellte System ist die Tikhonov-Regularisierung anwendbar. Eine direkte Implementierung von Gleichung (2.17) führt jedoch zur Verletzung der üblichen Darstellung $\mathbf{v} = \mathbf{\Lambda}\mathbf{x}$. Die meisten geeigneten Lösungsverfahren in MATLAB verlangen jedoch diese Form, sodass der Strafterm umformuliert werden muss. Sofern $\mathbf{\Lambda}$ von einem endlich dimensionalen Hilbertraum auf einen zweiten, endlich dimensionalen Hilbertraum abbildet, kann Gleichung (2.17) wie folgt umgeschrieben werden [121; 122]:

$$\min_{\mathbf{h} \in \mathbb{R}_0^+} \left(\left\| \begin{bmatrix} \mathbf{\Lambda} \\ \lambda \mathbf{I} \end{bmatrix} \mathbf{h} - \begin{bmatrix} \mathbf{v} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \right\|^2 \right) \quad (2.22)$$

$\mathbf{I} \in \mathbb{R}^{n_\tau \times n_\tau}$ und $\mathbf{0} \in \mathbb{R}^{n_\tau}$ werden benötigt, um der Dimension von \mathbf{h} zu entsprechen und somit alle Einträge zu regularisieren.

Das hiermit eineindeutig definierte Optimierungsproblem wird schließlich mittels eines nicht-negativem kleinste Quadrate Algorithmus, *engl. Non-negative Least Squares* (NNLS) gelöst. Der Algorithmus ist detailliert von Lawson und Hanson [123, S.161] beschrieben.

Im Folgenden wird zunächst ein konstruiertes Beispiel, bestehend aus zwei resistiv-kapazitiven Elementen, deren Übertragungsfunktionen in Tabelle 4.1 dargestellt werden, betrachtet. Die Elemente sind derart konstruiert, dass ihre charakteristischen Zeitkonstanten bekannt sind und 0,5 ms bzw. 5 ms betragen. Während Abbildung 2.7 (a) einen angedeuteten Halbkreis, einen deutlich deformierten Halbkreis sowie dazwischen einen Übergangsbereich aufweist, zeigt die DRT in Abbildung 2.7 (b), dass es

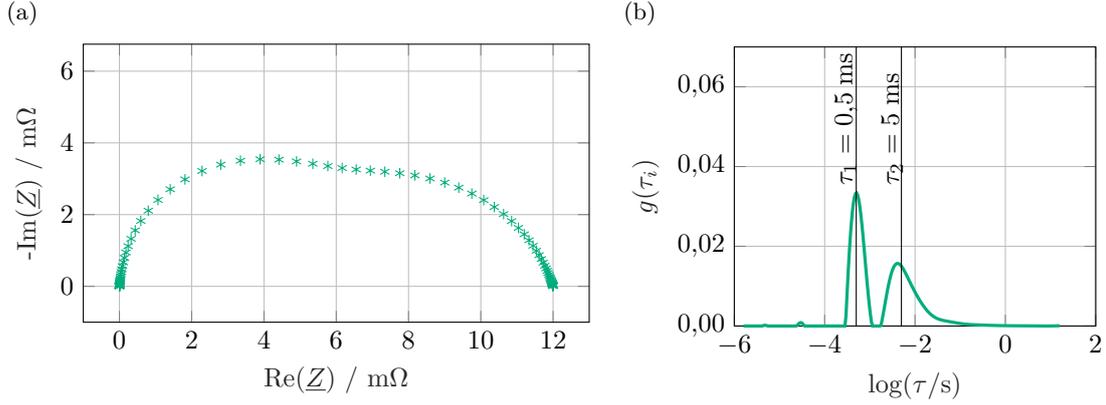


Abbildung 2.7: Nyquist-Diagramm einer konstruierten, seriellen Verschaltung aus einem RC-Element und einem ZARC-Element mit 100 logarithmisch gleichverteilten Datenpunkten zwischen 10 mHz und 1 MHz (a) sowie die berechnete, normierte DRT mit $\lambda = 0,1$ und $n_\tau = 3n_f$ (b).

sich tatsächlich um zwei resistiv-kapazitive Prozesse handelt. Die charakteristischen Zeitkonstanten $\tau_1 = 0,5$ ms sowie $\tau_2 = 5$ ms sind zudem kenntlich gemacht. Während das Maximum des ersten, symmetrischen und scharfen Peaks τ_1 genau trifft, ist der zweite Peak unsymmetrisch und das Maximum stimmt nicht exakt mit der theoretischen Zeitkonstante überein. Einerseits liegt dies am nicht-idealen, gestauchten, Verhalten des zweiten Halbkreises, welches anschaulich einem verteilten, resistiv-kapazitiven Prozess entspricht. Andererseits resultiert die beobachtete Peakform und -position aus der Regularisierung, welche aufgrund des Strafterms die theoretisch ideale Lösung leicht verändert. Zudem sind für sehr kleine Zeitkonstanten zwei kleine Peaks erkennbar. Diese entstehen als Oszillation insbesondere bei Anwesenheit eines nicht-idealen Prozesses und sind mathematisch nicht vermeidbar [103; 124; 125]. Eine Vergrößerung des Regularisierungsparameters dämpft diese Störpeaks jedoch [98].

2.2.2.1 Bestimmung des Regularisierungsparameters und Wahl der Zahl an Zeitkonstanten

Für ein aussagekräftiges Ergebnis ist daher die Wahl von λ entscheidend. Da der Regularisierungsterm $\|\lambda \mathbf{h}\|$ diesen Parameter immer mit \mathbf{h} multipliziert und somit auch die absolute Länge von \mathbf{h} Einfluss auf den Betrag des Strafterms hat, ist eine gemeinsame Betrachtung von n_τ und λ nötig. Wie oben erwähnt, führt jedes $\lambda > 0$ dazu, dass aufgrund von Gleichung (2.17) das Optimum hin zu kleineren $\|\mathbf{h}\|$ drängt. In der Literatur wird diese Eigenschaft häufig damit gleichgesetzt, dass ein größeres λ zu einem glatteren, runderen Verlauf der Verteilungsfunktion führt. Hierdurch besteht die Gefahr, dass nahe zusammenliegende Peaks verschmelzen und nicht mehr eindeutig getrennt werden können. Andererseits führt ein zu kleines λ zu Oszillationen und somit zu Peaks, welchen kein elektrochemisch-physikalischer Prozess zugrunde liegt [103; 124; 125]. Anschaulich lässt sich das wie folgt interpretieren: Kleine Werte von $\|\mathbf{h}\|$ führen zu einem insgesamt glatteren Verlauf von \mathbf{h} , da $\|\mathbf{h}\|$ bei gleichem Mittelwert der Einträge kleiner ist, wenn die Werte nahe beieinanderliegen, da Ausreißer die Norm quadratisch beeinflussen. In Abbildung 2.8 zeigt sich genau dieses Verhalten. Für kleine λ sind eine Vielzahl an Oszillationen zu erkennen, welche eine Identifizierung der tatsächlich vorhandenen zwei Prozesse erschweren bis unmöglich machen. Wenn λ zu groß gewählt wird, ist statt der zwei Peaks nur noch einer zu sehen, womit die Prozesse nicht mehr trennbar sind. Gleichzeitig verschwinden die Oszillationen vollständig. Zudem nimmt die Höhe des Peaks deutlich ab und er verbreitert sich. Dies führt somit zu einer kleineren Norm $\|\mathbf{h}\|$. Die Fläche unter den Peaks verändert sich jedoch kaum. Diese entspricht

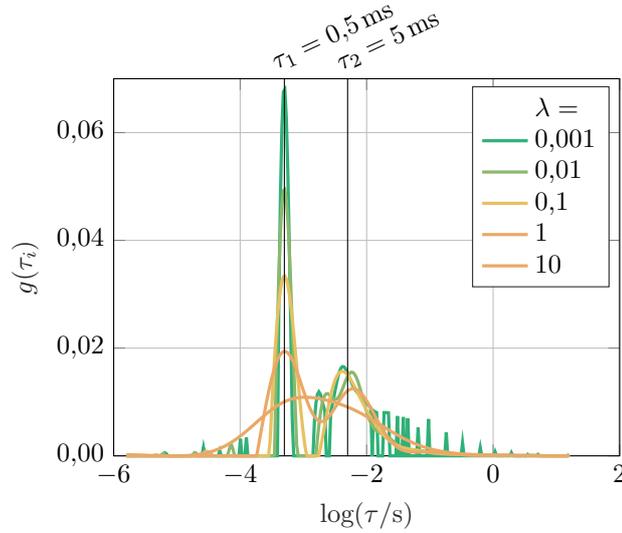


Abbildung 2.8: Normierte Verteilungsfunktionen zum Impedanzspektrum aus Abbildung 2.7 (a) mit variiertem Regularisierungsparameter λ . Nach [98].

laut Gleichung (2.9) dem Widerstand jedes einzelnen Prozesses und in Summe somit dem Widerstand des gesamten untersuchten Systems.

In der Literatur finden sich einige Ansätze und Algorithmen zur Bestimmung des optimalen Regularisierungsparameters, welche Triebs [120] in ihrer Abschlussarbeit verglichen hat und im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Die Diskrepanzmethode, unter diesem Namen eingeführt von Saccoccio et al. [126] und Hansen [127], minimiert

$$\|\mathbf{h}_{\text{Re}}(\lambda) - \mathbf{h}_{\text{Im}}(\lambda)\|^2 \quad (2.23)$$

durch Optimierung von λ .

$\mathbf{h}_{\text{Re}}(\lambda)$ bezeichnet die aus den Realteilen der Impedanz berechnete DRT und $\mathbf{h}_{\text{Im}}(\lambda)$ analog die aus den Imaginärteilen berechnete. Saccoccio et al. [126] verwenden diese Differenz als Maß der Qualität der Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von λ : Aufgrund der Kramers-Kronig-Beziehung sollte die Differenz theoretisch stets 0 sein. Praktisch liegt somit nahe, dass die Regularisierung dann optimal ist, wenn ebendieser Wert möglichst klein wird. So wird einerseits der Einfluss von unvermeidbarem Messrauschen minimiert, andererseits ist der Effekt der Regularisierung nicht zu stark ausgeprägt, als dass er das Ergebnis verfälschen würde.

Als zweite Methode stellten ebenfalls Saccoccio et al. [126] die Kreuz-Validierung vor. Ähnlich zur Diskrepanzmethode wird eine Optimierung durchgeführt:

$$\min_{\lambda} \left(\|\mathbf{\Lambda}_{\text{Re}} \mathbf{h}_{\text{Im}}(\lambda) - \mathbf{v}_{\text{Re}}\|^2 + \|\mathbf{\Lambda}_{\text{Im}} \mathbf{h}_{\text{Re}}(\lambda) - \mathbf{v}_{\text{Im}}\|^2 \right) \quad (2.24)$$

Für Gleichung (2.24) wird zunächst aus den Realteilen der Impedanz die DRT $\mathbf{h}_{\text{Re}}(\lambda)$ berechnet und dann in die Optimierungsfunktion der DRT für den Imaginärteil eingesetzt. Gemäß Kramers-Kronig-Beziehung sollte dieser Ausdruck 0 sein. Analog wird $\mathbf{h}_{\text{Im}}(\lambda)$ in die DRT für den Realteil eingesetzt, was theoretisch ebenfalls 0 ergeben sollte. Beide Fehler werden addiert und anschließend minimiert. Der optimale Regularisierungsparameter ist gefunden, wenn die DRT vom Imaginärteil dem Realteil

Tabelle 2.1: Optimiertes λ , bestimmt aus verschiedenen Optimalitätskriterien für die Serienschaltung von RC- und ZARC-Element aus Abbildung 2.7 nach [120].

Kriterium	λ
Diskrepanz	0,13
Kreuzvalidierung	$< 1 \cdot 10^{-5}$
L-Kurve	$6 \cdot 10^{-4}$

der Messdaten möglichst gut entspricht und umgekehrt.

Schließlich basiert das dritte Kriterium auf der L-Kurve [127; 128]. Diese entsteht durch das Auftragen von

$$\log(\|\mathbf{h}(\lambda)\|) \tag{2.25}$$

über

$$\log(\|\mathbf{A}\mathbf{h}(\lambda) - \mathbf{v}\|) \tag{2.26}$$

und besitzt eine L-Form mit zumeist deutlich ausgeprägtem Eck. Der Wert des Regularisierungsparameters, für welchen der Eckpunkt der L-Kurve entsteht, wird als Optimum betrachtet. Die Idee hierbei ist, dass in diesem Eckpunkt der Kompromiss zwischen dem auf der x-Achse aufgetragenem Fehler und der Norm der Verteilungsfunktion ideal ist. Von diesem Punkt aus ist für eine kleine Verbesserung des Fehlers eine deutliche Vergrößerung der Norm notwendig und umgekehrt geht mit einer kleinen Reduzierung der Norm eine deutliche Vergrößerung des Fehlers einher. Tabelle 2.1 stellt die gemäß den drei Kriterien erhaltenen, optimalen Regularisierungsparameter dar. Unter Berücksichtigung von Abbildung 2.8 wird direkt offenkundig, dass sowohl die Kreuzvalidierung als auch die L-Kurve kein brauchbares Ergebnis liefern: Für $\lambda < 0,01$ zeigt die Verteilungsfunktion bereits signifikante Oszillationen und ist nicht verwertbar. Der Wert der Diskrepanzmethode scheint mit dem hier vorgestellten und verwendeten Algorithmus das beste Ergebnis für die Wahl des Regularisierungsparameters zu sein. Jedoch verdeutlicht hier eine breite Parameterstudie [120], dass auch dieser Ansatz nicht für beliebige Parameterwerte sinnvolle λ liefert. Es ist davon auszugehen, dass die in der Literatur beschriebenen Methoden aufgrund des hier verwendeten Optimierungsalgorithmus und der gewählten Optimierungsfunktion, anders als in den referenzierten Veröffentlichungen, ungeeignet sind.

Aus diesem Grund wird im Folgenden alternativ die Summe der quadratischen Fehler *sse* als Gütekriterium verwendet. Abbildung 2.9 (a) stellt den *sse* über dem Regularisierungsparameter in Abhängigkeit von n_τ dar. Der Fehler und somit die quadratische Abweichung zwischen gemessener und aus der DRT rekonstruierter Impedanz steigt mit zunehmendem λ überproportional auf insgesamt äußerst niedrigem Niveau (Größenordnung 10^{-7}) an. Insbesondere ab $\lambda > 0,2$ nimmt die Steigung der Abweichung deutlich zu, wie auch der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 2.9 (b) verdeutlicht. Dies entspricht vollumfänglich der Erwartung, da mit stärkerer Regularisierung die Optimierung den Fokus weg von bestmöglicher Übereinstimmung zwischen gemessener und DRT-Impedanz hin zu kleinem $\|\mathbf{h}\|$ verschiebt.

Darüber hinaus verdeutlichen Abbildung 2.9 (a) und (b), dass mit steigender Zahl vorgegebener Zeitkonstanten auch die Genauigkeit steigt. Während insbesondere zwischen $n_\tau = n_f$ und $n_\tau = 2n_f$ ein signifikanter Unterschied besteht, nimmt die Verkleinerung des Fehlers mit zunehmendem n_τ ab und ist für $\lambda < 0,2$ und $n_\tau \geq 3n_f$ vernachlässigbar klein. Da für $\lambda < 0,1$, wie in Abbildung 2.8 zu sehen und oben diskutiert, Oszillationen auftreten, sollte $0,1 \leq \lambda \leq 0,2$ gewählt werden. Für verschiedene

Anwendungen der DRT wie LIB-Vollzellen [98], der Untersuchung von neuartigen Separatoren [129] und polymeren [20; 27] sowie keramischen Elektrolyten [27] für LIB hat sich ein Regularisierungsparameter von $\lambda = 0,1$ ebenso bewährt wie für Zellen auf Natrium-Basis [130]. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es, abhängig von Mess- und Prüfobjektconfiguration, Frequenzbereich, Anzahl der Frequenzpunkte und Differenz der charakteristischen Zeitkonstanten involvierter Prozesse notwendig sein kann, λ für ein aussagekräftiges Ergebnis signifikant zu verändern. Unabhängig vom gewählten λ ist eine DRT nicht als falsch zu bezeichnen, sofern die Berechnung auf korrekte Weise stattfindet. Vielmehr muss in aussagekräftige und weniger aussagekräftige Ergebnisse unterschieden werden. Dieser Schritt obliegt dem Forschenden und benötigt Erfahrung in der Interpretation der Verteilungsfunktion. Für die Zahl an Zeitkonstanten n_τ ergibt sich entsprechend ein sinnvoller Bereich $2n_f \leq n_\tau \leq 3n_f$: Für

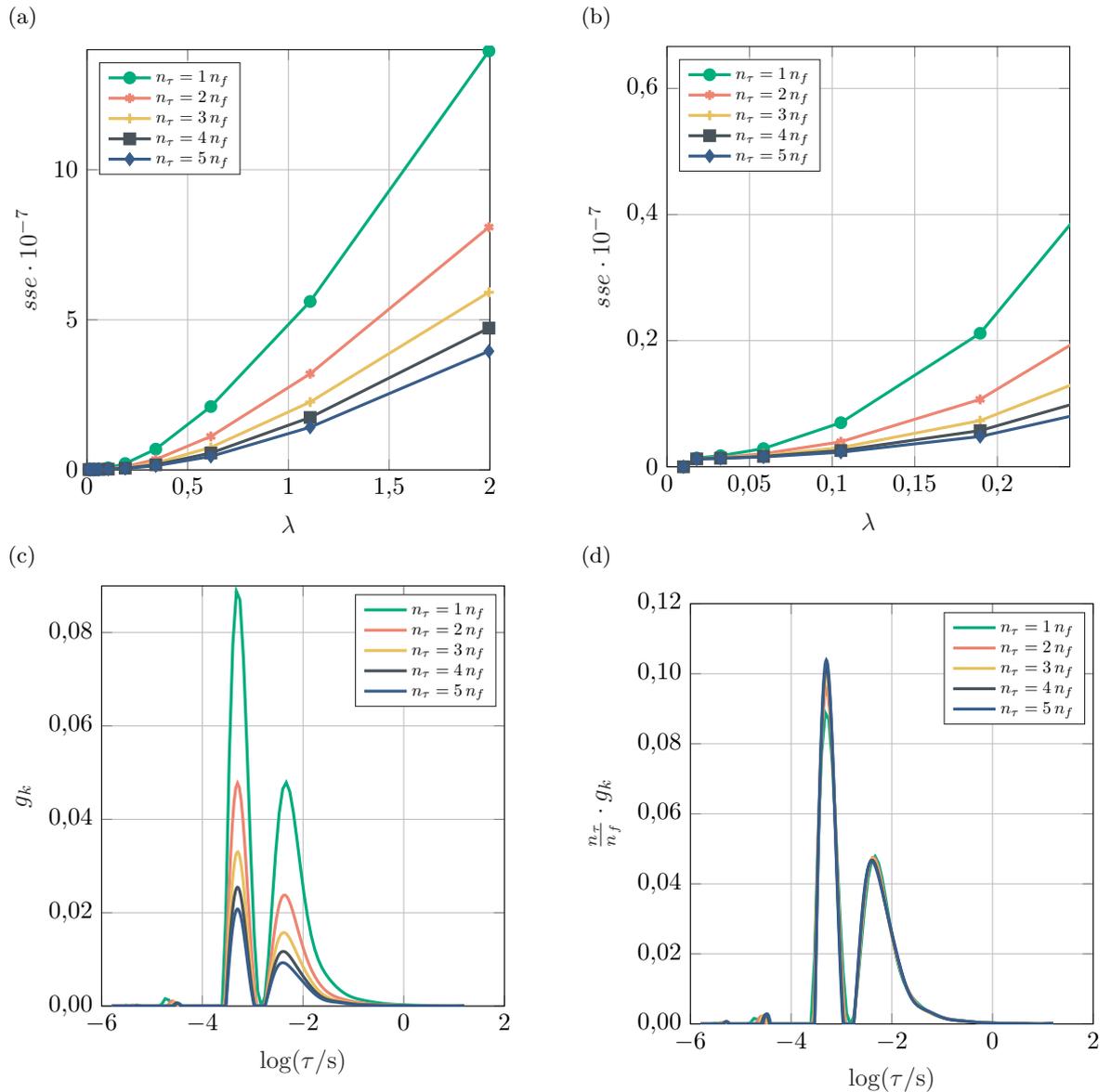


Abbildung 2.9: sse der aus der DRT rekonstruierten Impedanz für verschiedene n_τ in Abhängigkeit von λ (a) und der vergrößerte Ausschnitt für kleine λ (b) sowie die normierte Verteilung der Zeitkonstanten g für ebendiese n_τ (c) und die auf $\frac{n_\tau}{n_f}$ normierte Verteilungsfunktion (d). Nach [98].

geringere Werte nimmt der Fehler deutlich zu, während für größere Werte keine signifikante Verbesserung bei gleichzeitig stark steigender Dimension des Optimierungsproblems und damit einhergehend wachsender Rechenzeit stattfindet. Ein Wert von $n_\tau = 3n_f$ hat sich in Verbindung mit $\lambda = 0,1$ bewährt [20; 27; 98; 130]. Anders als für den Regularisierungsparameter gilt hier, dass ein größerer Wert stets bessere Ergebnisse liefert und eine zu kleine Zahl an Zeitkonstanten, insbesondere wenn diese kleiner als die Zahl der elektrochemisch-physikalischen Prozesse ist, ein unbrauchbares Ergebnis liefert. Da die Berechnung der DRT nur selten zeitkritisch ist und aktuell nicht in Echtzeitanwendungen verwendet wird, sollte im Zweifelsfall ein größeres n_τ verwendet werden.

Neben dem Fehler hat n_τ auch Einfluss auf die Form der Verteilungsfunktion. Wie in Abbildung 2.9 (c) dargestellt ist, erscheint \mathbf{g} bzw. analog \mathbf{h} für kleine n_τ kantig und unrund. Dies liegt an der im Vergleich zur Steigung bzw. Krümmung der DRT geringen Zahl an Datenpunkten und deutet darauf hin, dass auch das Ergebnis aufgrund der zu geringen Zahl an Zeitkonstanten verfälscht sein könnte. Für $n_\tau \geq 3n_f$ ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten. Somit erscheint die zuvor getroffene Wahl besonders geeignet. Weiterhin fällt auf, dass sich die Höhe der Peaks unterscheidet, obwohl die normierte DRT desselben Systems abgebildet ist. Dies liegt darin begründet, dass die Normalisierung von der Zahl der Zeitkonstanten abhängt. Mit einem größeren n_τ wird jeder Wert aus \mathbf{h} durch eine größere Zahl dividiert und somit ergeben sich unterschiedliche \mathbf{g} in Abhängigkeit von n_τ . Entsprechend sollten die Werte der normierten Funktionen linear mit der Zahl der Zeitkonstanten skalieren. Abbildung 2.9 (d) zeigt ebendies mit der Einschränkung, dass für kleinere n_τ der scharfe Peak mangels Datenpunkten im Bereich der Spitze niedriger erscheint. Zudem ist zu erkennen, dass der Peak mit größerer Zeitkonstante mit größerer Zahl an Zeitkonstanten leicht in Richtung größerer Werte verschoben wird. Dieser minimale Effekt wird durch die Regularisierung verursacht.

Schließlich ist in Abbildung 2.10 die Konditionszahl der sich ergebenden, regularisierten Matrix

$$\mathbf{\Lambda}_{\text{regu}} = \begin{bmatrix} \mathbf{\Lambda} \\ \lambda \mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

in Abhängigkeit von n_τ und λ dargestellt. Die Kondition gibt an, wie stark sich ein Fehler, beispielsweise aufgrund von Rauschen, der Eingangsgröße auf die Lösung des Gleichungssystems auswirkt. Ein System ist schlecht konditioniert, wenn die Konditionszahl deutlich größer als 1 ist. In doppelt logarithmischer Darstellung zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Kondition und dem Regularisierungsparameter. Der Maximalwert von $1 \cdot 10^5$ verdeutlicht die Notwendigkeit der Regularisierung: Für $\lambda = 0,1$ nimmt der Wert auf 40 bis 100 ab, für $\lambda = 10$ wird eine Kondition unter 10 erreicht. Zudem wird ersichtlich, dass mit zunehmender Zahl der Zeitkonstanten und somit zunehmender Unterbestimmtheit die Kondition weiter zunimmt.

2.2.2.2 Behandlung von kapazitivem und induktivem Verhalten

In der Realität besitzen die wenigsten elektrochemischen Systeme rein resistiv-kapazitives Verhalten, zudem sind induktive Einflüsse durch den Messaufbau oder die Prüfkörpergeometrie nicht vermeidbar [110] (vgl. Abbildung 2.5). Um die DRT auf reale Systeme dennoch gültig, zuverlässig und reproduzierbar anwenden zu können, sind Vorverarbeitungsschritte oder die Modifikation der DRT erforderlich. Zudem ist in den obigen Grundgleichungen der rein ohmsche Offset R_0 nicht berücksichtigt. Daher werden zwei Methoden verwendet, welche das Impedanzspektrum vor Berechnung der DRT modifizieren, sodass es die notwendigen Kriterien erfüllt [98]:

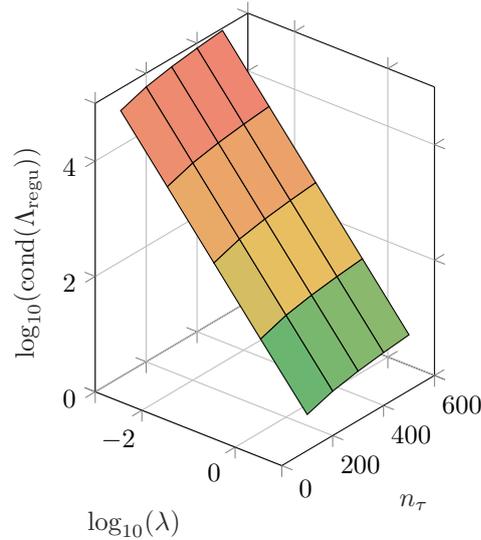


Abbildung 2.10: Kondition der regularisierten Matrix in Abhängigkeit der Zahl der Zeitkonstanten ($100 \leq n_\tau \leq 500$, entspricht $n_f \leq n_\tau \leq 5n_f$) und des Regularisierungsparameters ($1 \cdot 10^{-3} \leq \lambda \leq 1 \cdot 10^1$). Nach [98]-

- *model-and-reduce*: Dieser Ansatz verwendet ein Modell, um die nicht-resistiv-kapazitiven Anteile zu identifizieren und zu entfernen. Hierzu wird ein Ersatzschaltbild (ESB) (vgl. Abschnitt 4.2) möglichst genau an das Impedanzspektrum angepasst, um anschließend alle nicht-RC-Komponenten zu subtrahieren. Dieser Ansatz ist in der Literatur verbreitet [131], hat jedoch zwei gravierende Nachteile. Erstens konterkariert diese Methode der Vorverarbeitung die Idee der Modellfreiheit der DRT, da ein Modell notwendig ist, um das Verfahren anwenden zu können. Das verwendete Modell beeinflusst zudem das Ergebnis der DRT, da direkt Modellbestandteile von der gemessenen Impedanz abgezogen werden. Das bedeutet zweitens, dass das Modell äußerst genau sein muss, um das Ergebnis nicht unzulässig zu verfälschen. Eine Kontrolle der Modellgenauigkeit über die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist nicht hinreichend, da hierdurch keine Fehlzusweisungen zwischen Merkmalen des Spektrums und den Modellbestandteilen ausgeschlossen werden können. Dadurch muss insbesondere die Wiederholbarkeit des Ergebnisses und die Vergleichbarkeit verschiedener Verteilungsfunktionen stark angezweifelt werden. Zudem ist die Auswahl eines geeigneten Modells insbesondere dann nicht trivial, wenn die genaue Art und Zahl der Prozesse des untersuchten Systems nicht vollständig bekannt sind.
- *cut-and-shift*: Dieser von Trieb [120] entwickelte Ansatz verlangt kein a priori Wissen über das System und kommt ohne die Verwendung eines Modells aus. Stattdessen werden induktive und rein kapazitive bzw. diffusive Bereiche des Impedanzspektrums abgeschnitten und sind so nicht Teil des mit der DRT untersuchten Impedanzspektrums. Hierzu werden alle Datenpunkte mit $\text{Im}(\underline{Z}) > 0 \Omega$ abgeschnitten, sodass der induktive Impedanzast entfernt wird. Der kapazitive bzw. diffusive Bereich wird, ausgehend vom Datenpunkt mit der niedrigsten Frequenz, bis zum ersten Minimum von $-\text{Im}(\underline{Z})$ abgeschnitten. Schließlich wird der ohmsche Offset entfernt, indem vom verbleibenden Spektrum der kleinste auftretende Realteil subtrahiert wird. Somit liegt, sofern das Spektrum korrekt gemessen wurde, der Datenpunkt mit der größten korrespondierenden Frequenz des nun vollständig modifizierten Spektrums bei $\text{Re}(\underline{Z}) = 0 \Omega$. Hierdurch entsteht ein für die Berechnung der DRT gültiges Spektrum, welches frei von Annahmen, reproduzier- und wiederholbar ist. Der subtrahierte Wert entspricht R_0 .

Obwohl in Veröffentlichungen typischerweise die minimale und maximale verwendete Zeitkonstante der höchsten und niedrigsten Frequenz entspricht, ist dies keine Bedingung der Gültigkeit der DRT. Stattdessen konnte Trieb [120] zeigen, dass eine Erweiterung des Zeitkonstantenbereichs über die kleinste gemessene Frequenz hinaus erlaubt, auch den niederfrequenten Kennlinienast, also für LIB die Transportvorgänge im Aktivmaterial, zu charakterisieren. Hierzu ist – empirisch ermittelt – die Erweiterung des Zeitkonstantenbereichs um drei Frequenzdekaden über den gemessenen Bereich hinaus die optimale Wahl. Es ist zwingend zu beachten, dass mit dieser Methode ausschließlich Spektren untereinander verglichen werden können, welche bis zur identischen niedrigsten Frequenz aufgenommen wurden. Ursächlich hierfür ist, dass auch mit Erweiterung des Zeitkonstantenbereichs die DRT RC-Verhalten auch im niederfrequenten Kennlinienbereich annimmt. Sofern dieses Verhalten im gemessenen Spektrum nicht sichtbar ist, handelt es sich hier theoretisch um eine Fehlinterpretation des Spektrums, weshalb insbesondere auch die erhaltenen Werte der Verteilungsfunktion keinesfalls quantitativ, sondern ausschließlich qualitativ zwischen Spektren mit identischem unteren Frequenzlimit ausgewertet werden dürfen.

Die beiden vorgestellten Methoden erlauben das Umgehen der Beschränkungen der DRT, ermöglichen aber keine Charakterisierung des induktiven Verhaltens und im Fall von *cut-and-shift* nur eine rudimentäre und qualitative Analyse des niederfrequenten Verhaltens. Um auch diese Anteile des Impedanzspektrums charakterisieren zu können, anstatt die unerwünschten Kennlinienbereiche vor der Berechnung der DRT nur zu entfernen, nimmt die Erweiterte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, *engl. extended distribution of relaxation times* (eDRT), welche in [27] erstmals eingeführt und veröffentlicht wurde, weitere Beiträge in die Impedanzfunktion auf. Hierzu wird Gleichung (2.9) um eine Kapazität C und eine Induktivität L ergänzt [27]:

$$Z(j\omega) = R_0 + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} + R_{\text{pol}} \cdot \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{g_{\tau_i}}{1 + j\omega\tau_i} \quad (2.28)$$

Dieser Ansatz wurde bereits früher von Boukamp für den Kramers-Kronig-Test vorgeschlagen [132] und hier auf die DRT übertragen. Das entstehende Gleichungssystem ist immer noch schlecht gestellt und wird daher regularisiert. Da jedoch nur ein serieller Widerstand R_0 , eine Induktivität L und eine Kapazität C enthalten sind, ist es nicht notwendig, diese Beiträge zu regularisieren. Somit entsteht als regularisierte Matrix in Analogie zu Gleichung (2.27)

$$\mathbf{\Lambda}_{\text{regu}} = \begin{bmatrix} \mathbf{\Lambda} \in \mathbb{R}^{2n_f \times n_\tau} & j\omega \in \mathbb{R}^{2n_f \times 1} & \mathbf{1} \in \mathbb{R}^{2n_f \times 1} & 1/j\omega \in \mathbb{R}^{2n_f \times 1} \\ \lambda \mathbf{I} \in \mathbb{R}^{n_\tau \times n_\tau} & & \mathbf{0} \in \mathbb{R}^{n_\tau \times 3} & \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

mit drei zusätzlichen Spalten, welche in den ersten $2n_f$ Zeilen die Frequenzabhängigkeit der hinzugefügten Elemente beinhaltet und in den unteren n_τ Zeilen mit Nullen aufgefüllt wird. Ebendies verhindert die Regularisierung der hinzugefügten Elemente.

Der restliche Algorithmus zum Lösen des Optimierungsproblems bleibt unberührt und kann von der ursprünglichen Grundform der DRT übernommen werden. Durch diese Erweiterung können nun die meisten relevanten elektrochemischen Systeme mithilfe der eDRT im gesamten Frequenzbereich charakterisiert werden, ohne durch Methoden der Vorverarbeitung das Impedanzspektrum – unter Umständen sogar unzulässig – zu verändern oder Randbereiche nicht untersuchen zu können [27]. Danzer [133] führte die Verallgemeinerte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, *engl. generalized distribution of relaxation times* (gDRT) ein, welche eine zusätzliche Erweiterung beinhaltet. Neben der RC-Verteilungsfunktion wird analog eine, ebenfalls regularisierte, RL-Verteilungsfunktion in das Gleichungssystem integriert. Hiermit lassen sich zusätzlich resistiv-induktive Prozesse identifizieren und quantifi-

zieren, welche insbesondere geometriebedingt in Rundzellen auftreten [110]. Ausführliche Studien in [133] ergeben, dass in allen typischen elektrochemischen Energiespeichersystemen nur ein solcher resistiv-induktiver Prozess auftritt und die gDRT dann Vorteile gegenüber der eDRT bietet, wenn ein komplexes, resistiv-induktives Verhalten auftritt. Einzige bis dato bekannte Ausnahme bilden (Direktmethanol-)Brennstoffzellen [134] und Redox-Fluss-Batterien, welche bei niedriger Frequenz einen zusätzlichen resistiv-induktiven Prozess aufweisen. Dieser wird der Trägheit des Edukt-Volumenstroms zugeschrieben. Die genaue Ursache ist jedoch nicht abschließend geklärt.

2.2.2.3 Nachverarbeitung der Verteilungsfunktion

Um den Informationsgewinn aus der erhaltenen Verteilungsfunktion zu maximieren, kann durch Nachverarbeitung der erhaltenen Daten das Spektrum weitergehend durch standardisierte Methoden analysiert werden. Besonders die Charakterisierung der Peaks liefert Erkenntnisse über die zugrundeliegenden Prozesse. Folgende Merkmale sind hierbei von besonderem Interesse:

- **Abszisse der Peakspitze**, welche der charakteristischen Zeitkonstante des korrespondierenden Prozesses entspricht. Diese kann im einfachsten Fall durch eine Extremwertbetrachtung gewonnen werden.
- **Fläche unter Peak**, welche dem Polarisationsbeitrag bzw. Widerstandswert des entsprechenden Prozesses entspricht. Im Falle strikt getrennter Prozesse kann der Wert durch Addition der Funktionswerte der Verteilungsfunktion, welche zusammen einen Peak ausbilden, berechnet werden.
- **Breite des Peaks**, welche ein Maß für die (In-)Homogenität und örtliche Verteilung des Prozesses ist. Hierzu können verschiedene Maße eingeführt werden, welche alle strikt getrennte Peaks erfordern.
- **Neigung des Peaks**, welche ein Maß für die Symmetrie der (In-)Homogenität und örtlichen Verteilung des Prozesses sein kann, aber nicht zwingend sein muss (vgl. Abbildung 2.9: Hier ist die Neigung regularisierungsbedingt). Ein einfaches Maß hierfür könnte beispielsweise das Verhältnis der Flächen links und rechts des Peakmaximums sein.

Einfacher ist jedoch die gemeinsame Charakterisierung der Peakeigenschaften mittels einer geschlossenen Funktion. Aufgrund der Peakform erscheint die Verwendung von Gauß-Peaks zielführend, welche statistisch einer Normalverteilung entsprechen. Im Rahmen der Veröffentlichung von [98] wurden darüber hinaus Alternativen inklusive Lorentz-, Parabol- und Weibullverteilung untersucht, von denen sich keine hinsichtlich der Genauigkeit der Nachbildung der Peaks dem Gauß-Prozess überlegen zeigte. Daher wird im Peakfit [98; 133] an jeden Peak ein um die Neigung modifizierter Gauß-Peak der Form

$$H \cdot \exp \left\{ - \frac{(\log \tau - \log \tau_0) \cdot [1 + \operatorname{sgn}(\log \tau - \log \tau_0) \cdot \psi]}{2 \cdot \chi^2} \right\} \quad (2.30)$$

mittels Optimierung (nichtlineare kleinste Quadrate) angepasst. Aufgrund der logarithmischen Auftragung der DRT ist auch in der Gauß-Funktion dieser logarithmische Zusammenhang anzuwenden.

Alle beschriebenen Algorithmen und Funktionen sind in *ec-idea*² enthalten. Hierbei handelt es sich um ein Programm basierend auf der MATLAB Runtime, welches im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist und insbesondere zur Berechnung von DRT, eDRT und gDRT verwendet wird.

² www.ec-idea.uni-bayreuth.de

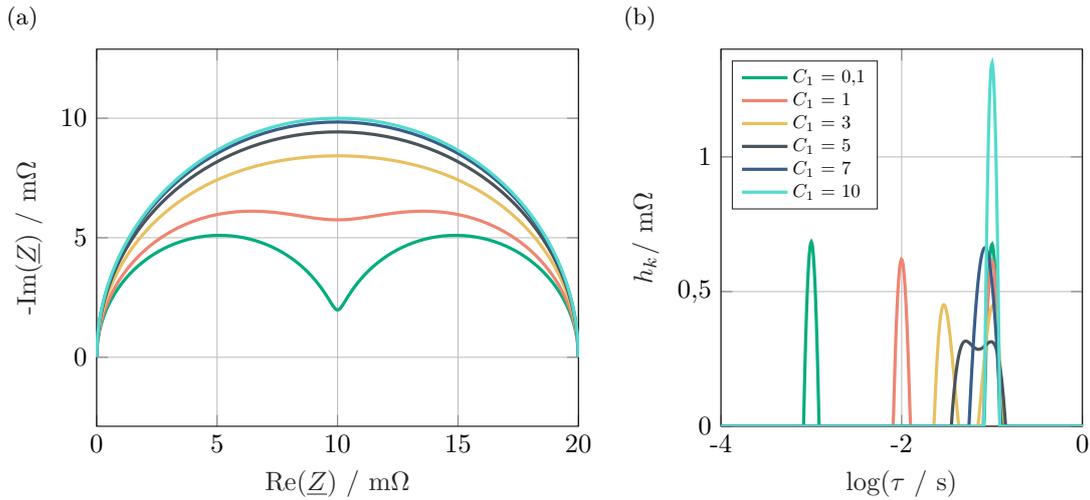


Abbildung 2.11: Nyquist-Diagramm einer konstruierten, seriellen Verschaltung aus zwei RC-Elementen mit $R_1 = R_2 = 10 \text{ m}\Omega$ und $C_2 = 10 \text{ F}$, C_1 variiert gemäß Legende, welche auch für (a) gilt. 300 logarithmisch gleichverteilte Datenpunkte zwischen 1 MHz und 10 kHz (a) sowie die berechnete DRT mit $\lambda = 0,1$ und $n_\tau = 3n_f$ (b).

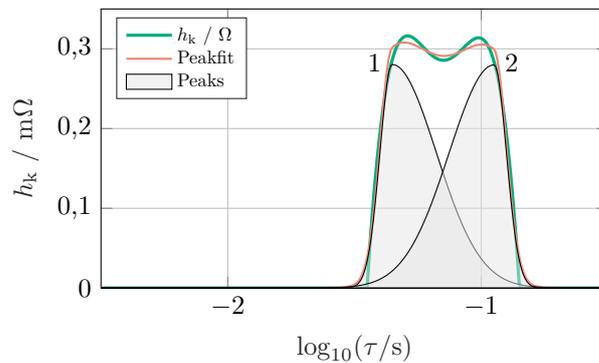


Abbildung 2.12: Verteilungsfunktion, Peakfit und Darstellung der getrennten Peaks für $C_1 = 5 \text{ F}$ aus Abbildung 2.11.

2.2.2.4 Auflösungsvermögen der DRT

Zur Bewertung der Ergebnisse der Verteilungsfunktion nach Berechnung der DRT ist die Analyse der maximalen Auflösung, d.h. des minimalen Abstandes der charakteristischen Zeitkonstanten zweier Prozesse, welche gerade noch getrennt werden können, entscheidend. Dieser Unterunterabschnitt ist an die Arbeit von Trieb [120] angelehnt. Abbildung 2.11 zeigt beispielhaft zwei RC-Elemente, von welchen eines konstante Parameter besitzt und die Zeitkonstante des zweiten durch Variation der Kapazität verändert wird. In (a) ist zu erkennen, dass bereits eine um etwa Faktor 3 ($\tau_1 = 0,03 \text{ s}$, $\tau_2 = 0,1 \text{ s}$) veränderte Zeitkonstante im Nyquist-Plot nicht mehr aufgelöst werden kann und ein einzelner, gestauchter Halbkreis entsteht. Dieser nähert sich mit abnehmender Differenz der Zeitkonstanten zunehmend einem perfekten Halbkreis an. Die Verteilungsfunktion in Abbildung 2.11 (b) zeigt dagegen auch für kleinere Abstände der charakteristischen Zeitkonstanten ($\tau_1 = 0,05 \text{ s}$, $\tau_2 = 0,1 \text{ s}$) deutlich sichtbar zwei Peaks und damit zwei getrennte Prozesse. Für diesen Fall ist in Abbildung 2.12 die Verteilungsfunktion sowie der Peakfit gezeigt. Die Quantifizierung der separaten Peaks ist ohne diese Auftrennung nicht möglich. Mit dieser Nachverarbeitung ergeben sich mit $R_1 = 10,0 \text{ m}\Omega$ und $R_2 = 10,2 \text{ m}\Omega$ fast exakt die tatsächlichen Widerstandswerte. Bei genauer Betrachtung fällt im gezeigten, speziellen Beispiel jedoch auf, dass

der Peakfit die Neigung der Peaks überschätzt. Die Ursache hierfür liegt im Optimierungsalgorithmus in Verbindung mit der speziellen Form der Verteilungsfunktion mit nah beieinanderliegenden Peaks. Abbildung 2.11 (b) verdeutlicht einen weiteren Aspekt, welcher durch die Regularisierung auftritt: Je näher die Peaks zusammenliegen, desto stärker wirkt die Regularisierung, sodass die Peaks niedriger und breiter erscheinen. Der Flächeninhalt ist jedoch in allen Fällen identisch. Für $\tau_1 = 0,07\text{ s}$ und $\tau_2 = 0,1\text{ s}$ kann auch die DRT mit dem hier gewählten Regularisierungsparameter die Peaks nicht mehr trennen, stattdessen entsteht ein einzelner Peak mit doppelter Fläche (gemäß Peakfit $20,8\text{ m}\Omega$) und effektiver charakteristischer Zeitkonstante zwischen den tatsächlichen Werten, zudem ist der Peak merklich verbreitert. Im Fall identischer Zeitkonstanten der seriellen RC-Elemente entsteht ein einziger, schmaler Peak mit doppeltem Flächeninhalt mit korrekter charakteristischer Zeitkonstante. Trieb [120] konnte in einer ausführlichen Parameterstudie zeigen, dass die erreichbare Auflösung sowohl vom Regularisierungsparameter als auch von der Homogenität der Prozesse abhängt. Da ZARC-Elemente aufgrund der gestauchten Form des Halbkreises im Nyquist-Diagramm auch breitere Peaks besitzen, ist deren Auflösbarkeit geringer als die von idealen RC-Elementen. Für λ im Bereich von 0,1 und ZARC-Elemente ergibt sich typischerweise ein minimaler Faktor von 3 zwischen den charakteristischen Zeitkonstanten gerade noch trennbarer Prozesse [120], sofern die Zahl der Messdatenpunkte ausreichend groß ist.

2.2.2.5 Anwendung der DRT zur Prozessidentifikation

Bei der Charakterisierung von $\text{P(GPE-EG3)}_{100} + \text{LiTFSI}$ [27], einem Polymerelektrolyten, sind zeitveränderliche Prozesse mit nahe beieinanderliegenden Zeitkonstanten und stark unterschiedlichen Polarisationsbeiträgen zu beobachten. Die Analyse des Polymerelektrolyten in diesem Unterunterabschnitt entstammt [27]. Das Impedanzspektrum in Abbildung 2.13 (a) zeigt für hohe Frequenzen einen Halbkreis, welcher dem Ionentransport im Elektrolyt zugeordnet wird [20] und sich im untersuchten Zeitraum von 5 Tagen nicht signifikant verändert. Für mittlere Frequenzen ist ein Halbkreis zu erkennen, welcher sich über den Untersuchungszeitraum signifikant ändert. Der Durchmesser nimmt um etwa $3\text{ k}\Omega$ zu und die höherfrequente Hälfte erscheint über die Zeit stärker abgeflacht. Dies kann entweder auf einen sich deutlich verändernden oder auf zwei sich unterschiedlich verändernde Prozesse hinweisen. Die DRT in Abbildung 2.13 (b) zeigt hier deutlich, dass es sich um zwei getrennte Prozesse mit je einem Peak (Nummer 2 bzw. 3) handelt. Während der signifikant größere Peak 3 sich über die Zeit kaum verändert, ist zu Beginn des Untersuchungszeitraumes Peak 2 nicht als solcher erkennbar und wächst mit der Zeit stetig an. Peak 3 charakterisiert den Ladungsdurchtritt, welcher aufgrund der verwendeten Lithium-Metallfolien als symmetrische Elektroden mit geringer spezifischer Oberfläche sehr groß ist. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass sich eine Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht ähnlich einer SEI ausbildet [27]. Analog zu Flüssigelektrolyten ist damit dieses Polymer elektrochemisch nicht stabil im Potentialbereich von metallischem Lithium. Peak 1 wird der Ionenleitung im Festelektrolyten zugewiesen und Peak 4 stammt aus dem niederfrequenten Bereich des Impedanzspektrums, welches sich nach erreichtem Minimum dem (eigentlich folgenden, aber in den Messdaten nicht enthaltenen) kapazitiven Ast zuwendet.

In [98] wurde eine kommerzielle LIB mittels DRT charakterisiert und die Prozesse identifiziert. Der folgende Inhalt entstammt entsprechend [98]. Bei der LIB-Vollzelle handelt es sich um ein vergleichsweise komplexes elektrochemisches System, für dessen Charakterisierung und Prozessidentifikation die DRT wertvolle Informationen liefert. In Abbildung 2.14 (a) ist das Impedanzspektrum dieser Pouchzelle vom Typ Kokam SLPB526495 mit einer Nennkapazität von $3,3\text{ Ah}$ und einer Hochener-

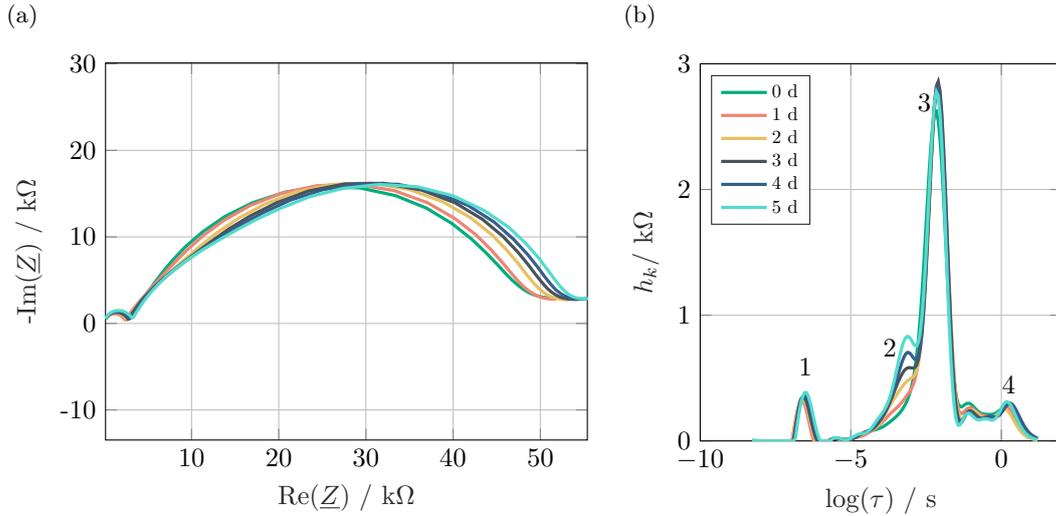


Abbildung 2.13: Impedanzspektrum (a), potentiostatisch (Amplitude 20 mV) aufgenommen zwischen 3 MHz und 100 mHz mit 7 logarithmisch gleichverteilten Messpunkten pro Frequenzdekade und die dazugehörigen Verteilungsfunktionen (eDRT) (b) mit $\lambda = 0,1$, um drei Dekaden nach unten erweiterten Frequenzbereich und $n_\tau = 3n_f$. Polymerelektrolyt P(GPE-EG3)₁₀₀ + LiTFSI [27] nach vorheriger Gleichstrombelastung gemäß [27] und insgesamt fünf Tage Betrachtungszeitraum. Die in (b) dargestellte Legende gilt auch für (a). Nach [27].

gie-NMC-Kathode [109] dargestellt. Mit 21 logarithmisch gleichverteilten Datenpunkten pro Frequenzdekade im Bereich zwischen 20 mHz und 5 kHz und einer Stromamplitude von 120 mA wurden für verschiedene Ladezustände zwischen 20 % und 100 % Spektren aufgenommen. Das genaue Messprotokoll kann [98] entnommen werden. Der Frequenzbereich ist derart gewählt, dass kein induktives Verhalten sichtbar ist. Für einen SOC von 20 % ist ein deutlich ausgeprägter sowie ein stark gestauchter Halbkreis zu erkennen. Mit steigendem SOC sind die Halbkreise weniger scharf voneinander getrennt und die Zelle verhält sich bei 40 % und 100 % bzw. 60 % und 80 % jeweils nahezu identisch. Der hochfrequente Bereich ist zudem vollständig ladezustandsunabhängig. Der gesamte, resistiv-kapazitive Kennlinienbereich wird den elektrochemisch-physikalischen Elektrodenprozessen wie SEI und CT zugeschrieben [1; 64; 99; 101; 113; 135–137]. Da es sich hier um eine Vollzelle handelt, müssten theoretisch mindestens drei dieser Prozesse (CT an Anode und Kathode, SEI an Anode) erkennbar sein. Eine Differenzierung in diese Bereiche erlaubt das Impedanzspektrum selbst jedoch nicht. Im niederfrequenten Bereich schließt ein vornehmlich kapazitiver Bereich an, welcher den Transport der Lithium-Ionen im Aktivmaterial charakterisiert [106; 138].

Die Verteilungsfunktion in Abbildung 2.14 (b) zeigt für alle Ladezustände acht Peaks sowie eine Spitze für die kleinste betrachtete Zeitkonstante. Diese Spitze resultiert aus der nicht perfekten Vorverarbeitung mittels *cut-and-shift*, welche hier angewendet wurde. Peak 1 charakterisiert laut Literatur den widerstandsbehafteten Übergang zwischen Aktivmaterial und Elektrode [101]. Dieser Prozess wird in der Regel bei der Beschreibung des Verhaltens von LIB vernachlässigt und ist außerhalb von DRT-Studien kaum beschrieben. Er tritt jedoch bei nahezu jeder LIB in der DRT auf. Der Widerstandsbeitrag ist zumeist klein. Erwartungsgemäß zeigt dieser Elektronentransportprozess keine Ladezustandsabhängigkeit.

Der größte Peak 8 zeigt eine leichte Abhängigkeit vom Ladezustand und wird dem Lithiumtransport im Aktivmaterial zugesprochen [138]. Die Peaks 5 bis 7 sind Peak 8 und damit eben jenem Teilchentransport zugehörig. Wie Boukamp [138] zeigen konnte, besitzt die DRT von diffusionsartigen Prozessen

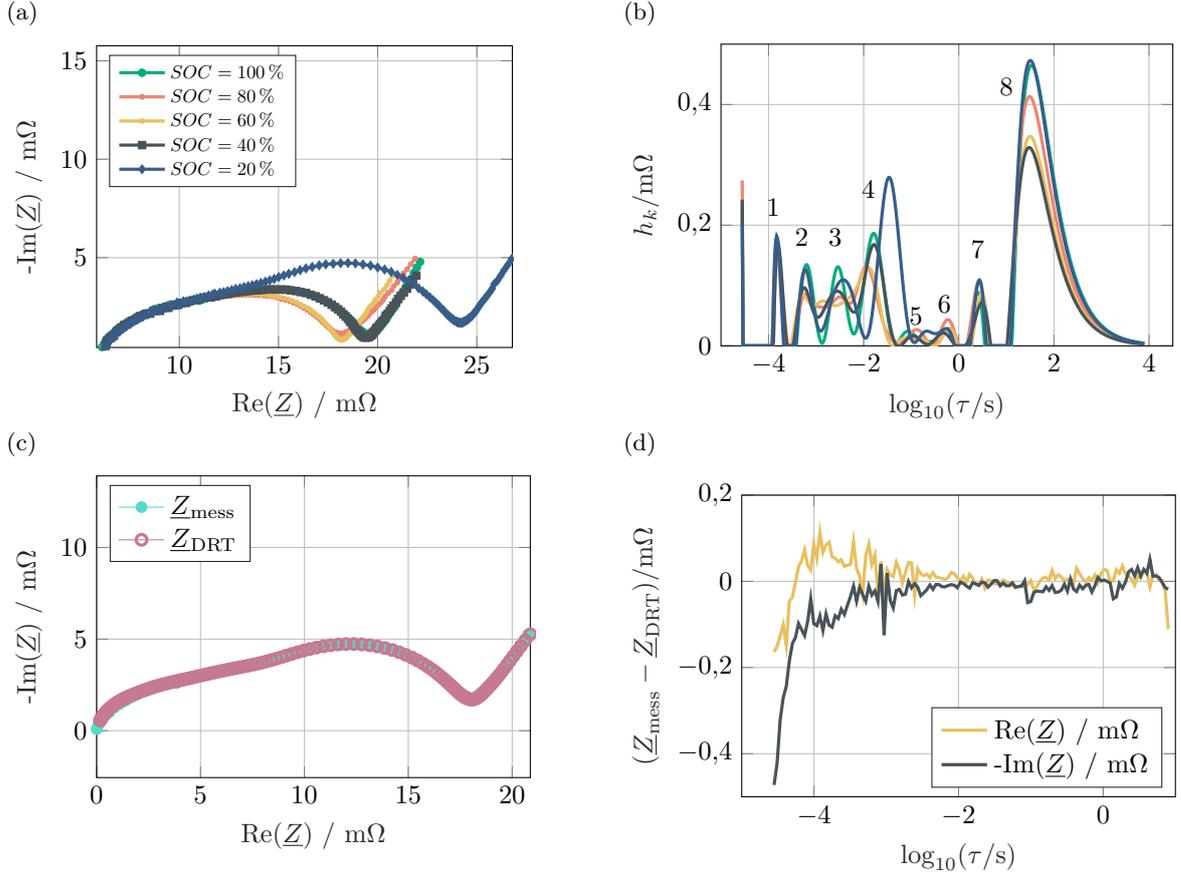


Abbildung 2.14: Ladestandsabhängige Impedanzspektren einer kommerziellen LIB-Pouchzelle (Kokam SLPB526495) (a) sowie die entsprechenden Verteilungsfunktionen (b). (c) zeigt beispielhaft die gemessene und rekonstruierte Impedanz für 20% SOC mit abgezogenem ohmschen Offset (*cut-and-shift*) und (d) die Abweichung zwischen Messung und aus der DRT rekonstruierten Impedanz. Die Legende in (a) gilt gleichermaßen für (b). Nach [98].

stets mathematisch bedingte Nebenpeaks, welche im Idealfall sogar analytisch vom Hauptpeak abgeleitet werden können. Dies ist hier nicht der Fall, da erstens der Lithiumtransport von Anode und Kathode überlagert ist und zweitens aufgrund der inhomogenen Partikelgröße und -form kein ideales Warburg-Verhalten (vgl. Abschnitt 4.2 und Abschnitt 5.2) erreicht wird. Für niedrige und hohe SOC ist der Transportwiderstand am größten, da mangels freier Gitterplätze der nahezu vollständig lithiierten Elektrode der Transport erschwert wird. Analog gilt an der Gegenelektrode, dass die geringe Zahl vorhandener Lithium-Teilchen den Transport erschweren. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass ein SOC von 100% keine vollständig lithiierte Anode bedeutet, da diese überdimensioniert ist. Die Untersuchung der Einzelelektroden im Unterabschnitt 3.2.2, in welchem ein größerer Bereich von Lithierungsgraden untersucht wird, verdeutlicht diese Ladestandsabhängigkeit noch weiter.

Peak 4 zeigt die deutlichste Abhängigkeit vom Ladestand, wobei der Widerstand und die charakteristische Zeitkonstante für große und kleine SOC zunimmt und im mittleren Ladestandsbereich ein Minimum annimmt. Dies deutet darauf hin, dass es sich hierbei um die laut der Butler-Volmer-Gleichung stark ladestandsabhängige Ladungsdurchtrittsreaktion einer der Elektroden handelt. Peak 2 zeigt ein analoges Verhalten, sodass es sich hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit um den Ladungsdurchtritt der anderen Elektrode handelt. Allerdings ist sowohl die Änderung als auch der Absolutwert des Widerstandes deutlich geringer als bei Peak 4. Peak 3 schließlich zeigt keine eindeutige SOC-Abhängigkeit und

verändert seine Peakbreite deutlich. Der Grund dafür bleibt unklar, jedoch handelt es sich mutmaßlich um die SEI, welche als einziger Prozess bisher keinen Peak zugewiesen bekam. Da typischerweise die charakteristische Zeitkonstante der SEI kleiner als die des anodischen Ladungsdurchtritts ist [139; 140], kann Peak 4 dem anodischen und somit Peak 2 dem kathodischen Ladungsdurchtritt zugewiesen werden [98]. Somit können mithilfe der DRT und einer Parameterstudie hinsichtlich des Ladezustands die Prozesse eines komplexen elektrochemischen Systems erstens überhaupt getrennt und quantifiziert und zweitens Merkmalen im Impedanzspektrum zugewiesen werden, ohne dass aufwendige Untersuchungen auf Elektrodenoberfläche vonnöten sind. Hierdurch können eine Vielzahl von weiterführenden Untersuchungen – von der Analyse des Zelldesigns und weiteren kontrollierbaren Parametern wie der Temperatur bis hin zu Alterungsstudien, welche die Veränderung einzelner Prozesse über der Lebensdauer der Zelle untersuchen [141] – durchgeführt werden.

Abbildung 2.14 (c) und Abbildung 2.14 (d) zeigen, dass die DRT das gemessene Impedanzspektrum mit äußerster Präzision abzubilden vermag. Einzig bei sehr hohen Frequenzen steigt die Abweichung auf etwa $0,5\text{ m}\Omega$ an, da in diesem Frequenzbereich induktive Effekte Einfluss auf das Spektrum gewinnen, jedoch mittels der verwendeten *cut-and-shift*-Methode nicht berücksichtigt werden können.

Weitere elektrochemische Systeme, für die sich die Anwendung der DRT im Rahmen dieser Arbeit als vorteilhaft erwiesen hat, sind die Charakterisierung von Natriumelektroden [130], neuartige glasbeschichtete Separatoren [129] und weitere Polymerelektrolyte [20]. Die entsprechenden Methoden und Ergebnisse werden an dieser Stelle nicht diskutiert. Stattdessen sei auf die jeweiligen Veröffentlichungen verwiesen.

2.2.2.6 Verteilungsfunktion der differentiellen Kapazität

Als Erweiterung der DRT führten Schönleber und Ivers-Tiffée [61] die Verteilungsfunktion der differentiellen Kapazität (vgl. Unterabschnitt 1.2.4) ein. Die Idee ist, dass die Kapazität im Frequenzbereich als

$$C(j\omega) = \frac{Q(j\omega)}{U(j\omega)} \quad (2.31)$$

ausgedrückt werden kann. Da die Ladung dem Integral über dem Strom entspricht, gilt im Frequenzbereich aufgrund der Laplace-Rechenregeln [61]

$$C(j\omega) = \frac{Q(j\omega)}{U(j\omega)} = \frac{\frac{1}{j\omega} I(j\omega)}{U(j\omega)} = \frac{1}{j\omega Z(j\omega)} \quad (2.32)$$

und somit ein direkter mathematischer Zusammenhang zwischen der differentiellen Kapazität und der Impedanz. Aus der somit aus jeder Impedanzmessung berechenbaren differentiellen Kapazität kann dann, vollständig analog zur DRT aus der Impedanz, eine Verteilungsfunktion der differentiellen Kapazität bestimmt werden [61]. Im Detail ist zu beachten, dass nur im Grenzfalle $\lim_{\omega \rightarrow 0} C(j\omega) = C_{\text{diff}}$ gilt. Somit kann zwar tatsächlich aus jeder Impedanzmessung mithilfe von Gleichung (2.32) eine Kapazität berechnet werden. Die ist jedoch nur dann quantitativ gültig und der differentiellen Kapazität entsprechend, wenn die untere Grenze der gemessenen Frequenz ausreichend klein ist. Schönleber [61] verwendet hierfür $50\text{ }\mu\text{Hz}$, für Guo et al. [60] sind 2 mHz ausreichend. Da es keine generelle Regel zum Bestimmen der kleinsten notwendigen Frequenz gibt, erfordert die Bestimmung dieser die Erfahrung des Experimentators. Eine einfache Überprüfung der Gültigkeit kann durch eine Variation der Frequenzgrenze erfolgen. Ergibt sich hierdurch kein Unterschied im erhaltenen Ergebnis, kann davon

ausgegangen werden, dass der Frequenzwert ausreichend klein ist.

Schönleber [61] konnte mithilfe der Verteilungsfunktion der differentiellen Kapazität die Zeitkonstanten, mit welchen die hypothetischen Partikel einer simulierten Elektrode geladen werden können, bestimmen. Weitere Anwendungen könnten die Identifikation von verschiedenen, miteinander vermischten Aktivmaterialien innerhalb einer Elektrode oder die Identifikation des Einflusses der einzelnen Elektroden auf die differentielle Kapazität und damit die Ruhespannung in einer Vollzelle sein.

3 Experiment und Messung

Für die Parametrierung der in dieser Arbeit entwickelten Modelle sind experimentelle Daten notwendig. Deshalb sind Laborversuche und Messreihen notwendig, welche im Folgenden detailliert beschrieben werden, um die Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse zu maximieren. Sofern nicht anders angegeben, entstammen alle Messdaten – auf Vollzell- und Elektrodenenebene – von kommerziellen Lithium-Ionen-Pouchzellen des Typs Kokam SLPB 526495, welche gemäß Herstellerdatenblatt eine nominelle Kapazität von 3,3 Ah bei Lade- bzw. Entladeschlussspannungen von 4,2 V bzw. 2,7 V besitzen [109]. Laut Datenblatt wird eine graphitische Anode und NMC als Kathode verwendet. Diese Kathodenzusammensetzung wird jedoch in der Literatur angezweifelt [142–144]: Anstelle von NMC wird eine Mischung aus Lithium-Nickel-Oxid und Lithium-Cobalt-Oxid identifiziert. Am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Messungen mittels Energiedispersive Röntgenspektroskopie, *engl. energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDX) und Röntgendiffraktion, *engl. X-ray diffraction* (XRD) bestätigen diese These. Es konnte kein Mangan nachgewiesen werden und die einzelnen Aktivmaterialpartikel bestehen entweder aus Lithium-Nickel-Oxid oder aus Lithium-Cobalt-Oxid, jedoch nicht gleichzeitig aus beiden Materialien.

Die Dicke des beidseitig mit Aktivmaterial beschichteten Kupferableiters der Anode beträgt etwa 9 μm , die des kathodenseitigen Aluminiumableiters 15 μm . Die Schichtdicke der Anode beträgt 80 μm , die der Kathode 70 μm . Diese Werte stammen aus Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop am Lehrstuhl für makromolekulare Chemie I bzw. anorganische Chemie I.

Da neben der Charakterisierung und Modellierung insbesondere das Verhalten auf Elektrodenenebene untersucht werden soll, wird im folgenden Abschnitt die Deassemblierung der kommerziellen Vollzellen sowie die Assemblierung experimenteller Halb- und Vollzellen erörtert, bevor auf die durchgeführten Messreihen eingegangen wird.

3.1 Experimentalzellbau

Die Zerlegung einer kommerziellen Zelle zur Entnahme der Elektroden und der Einbau der entnommenen Elektrodensegmente in Experimentalzellen wurde bereits mehrfach ausführlich beschrieben: Birkl et al. [50] entnehmen ebenfalls die Elektroden einer kommerziellen Pouchzelle, um diese in Zwei-Elektroden-Konfigurationen mit verschiedenen Elektrodendurchmessern und einem Separator wieder zusammenzusetzen. Costard et al. [59] zeigen verschiedene Möglichkeiten des Experimentalzellbaus im Drei-Elektroden-Setup mit Referenzelektrode und diskutieren den Aufbau der Zelle und die Güte der erhaltenen Impedanzspektren in Abhängigkeit der Form der Referenzelektrode. Schindler [56] beschreibt in seiner Dissertation den gesamten Prozess von Zellöffnung einer kommerziellen Rundzelle bis hin zur fertigen Experimentalzelle mit und ohne Referenzelektrode in Vollzellkonfiguration und als Halbzelle mit metallischem Lithium als Gegenelektrode.

Das Vorgehen im Rahmen dieser Arbeit unterscheidet sich nicht grundsätzlich von den oben genannten Quellen und ist auch in [145] in kompakter Form enthalten. Die wesentlichen Schritte sind im Folgenden erörtert, für Details sei jedoch auf die genannten Referenzen verwiesen.

Vorbereitung und Deassemblierung der kommerziellen Zellen. Zunächst wird eine fabrikneue Zelle drei Mal zwischen den Spannungsgrenzen mit einem konstanten Strom von $C/2$ zyklisiert. Bei Erreichen der Entladeschlussspannung wird die Entladung direkt beendet, die Ladeschlussspannung wird in einem CV-Schritt gehalten, bis der Strom $C/10$ unterschreitet. Somit ist sichergestellt, dass die Zelle kein atypisches Verhalten, welches auf einen Defekt hinweisen könnte, zeigt und die Formierung abgeschlossen ist, was sich in konsistentem Verhalten über diese Zyklen widerspiegelt. Anschließend wird die Zelle mit $C/10$ bis zur Entladeschlussspannung entladen. Dadurch wird die enthaltene elektrische Energie weitestmöglich reduziert, um das Gefahrenpotential bei der nachfolgenden Deassemblierung zu minimieren. Hierzu zählt insbesondere der Temperaturanstieg, welcher aufgrund eines unbeabsichtigt verursachten internen Kurzschlusses auftreten und zum thermischen Durchgehen führen könnte.

Die Zerlegung der Zelle erfolgt in Argon-Atmosphäre unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff (je < 1 ppm) in einer Glovebox. Hierzu wird mithilfe eines Keramikmessers und einer Keramikscher, welche beide elektrisch isolieren, die Zellhülle aufgeschnitten, die Zelltabs abgetrennt und der Zellstapel entnommen. Dieser beinhaltet die doppelseitig mit Elektrodenmaterial beschichteten Stromableiter von Anode und Kathode, welche vom Separator umwickelt sind. Der Separator wird entfernt und die Anoden- und Kathodenlagen werden getrennt voneinander bis zur weiteren Verwendung in gasdichten Gläsern unter Argon-Atmosphäre gelagert.

Assemblierung und Formierung der Experimentalzellen. Die weitere Verwendung besteht – neben der Entnahme einzelner Proben für die Untersuchung von Materialzusammensetzung und Elektrodendicke – sowohl für die Anode als auch die Kathode aus dem Einbau der Elektroden in Experimentalzellen. Das Vorgehen ist für beide Elektroden identisch. Als Gehäuse wird die PAT-Cell von EL-CELL® verwendet, welche runde Elektroden mit einem Durchmesser von 18 mm aufnimmt. Eine Stapelung ist nicht vorgesehen und der Kontakt der Elektrode zum Zellgehäuse erfolgt vollflächig über zylinderförmige Stempel. Für den bestmöglichen Kontakt mit minimalem Widerstand sollten die Elektroden nur einseitig beschichtet sein. Daher wird in einem ersten Schritt die Beschichtung von einer Seite des Ableiters mit N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Zuhilfenahme einer rotierenden Bürste entfernt. Mit einem Lochisen werden aus der rechteckigen Elektrode die benötigten 18 mm-Scheiben ausgestanzt. Es wird häufig empfohlen, die erhaltenen runden Elektroden in Lösungsmittel zu spülen und anschließend zu trocknen [50; 56]. Hierdurch sollen Reste des in der kommerziellen Vollzelle eingesetzten Elektrolyten und auf der beschichteten Seite befindliches NMP entfernt werden. Bei exakter Prozessierung, welche den Kontakt der Beschichtung mit dem Lösungsmittel verhindert, konnte jedoch kein Effekt der zeitaufwendigen Spülung festgestellt werden.

Schließlich wird die vorbereitete Elektrode in die Experimentalzelle eingebracht. Diese ermöglicht durch ihren Aufbau verschiedene Zusammensetzungen als Voll- oder Halbzellaufbau. Für den Halbzellaufbau wird als Gegenelektrode zur bearbeiteten Arbeitselektrode eine Folie aus metallischem Lithium mit einer Dicke von 380 μm , ebenfalls mit 18 mm Durchmesser, verwendet. Die Elektroden werden von zwei Lagen Separator (21 mm Durchmesser, Glasfaser, je 260 μm Dicke) getrennt. Bei Bedarf kann zwischen die Separatorlagen eine Referenzelektrode eingebracht werden. Dieser Zellstapel wird schließlich mit 200 μl Elektrolyt (1:1 EC:DMC mit 1 mol/l LiPF_6) getränkt. Nach dem hermetischen Verschließen des Zellgehäuses wird die Zelle mindestens 5 h bei Raumtemperatur gelagert, um eine homogene Verteilung des Elektrolyten zu gewährleisten. Anschließend erfolgt die Formierung mit einem Strom von 0,45 mA in fünf Zyklen zwischen den in Tabelle 3.1 genannten Spannungsgrenzen, um für die folgenden Charakterisierungsmessungen ein konstantes Zellverhalten zu erreichen. Alle Messungen finden mithilfe des für die PAT-Cell entwickelten Zellhalters statt, welcher eine maximale Wiederholbarkeit der Ergebnisse

Tabelle 3.1: Spannungsgrenzen der Experimentalzellen.

Konfiguration	Entladeschlussspannung	Ladeschlussspannung
Li Anode	0,01 V	0,7 V
Li Kathode	2,5 V	4,5 V
Anode Kathode	2,7 V	4,2 V

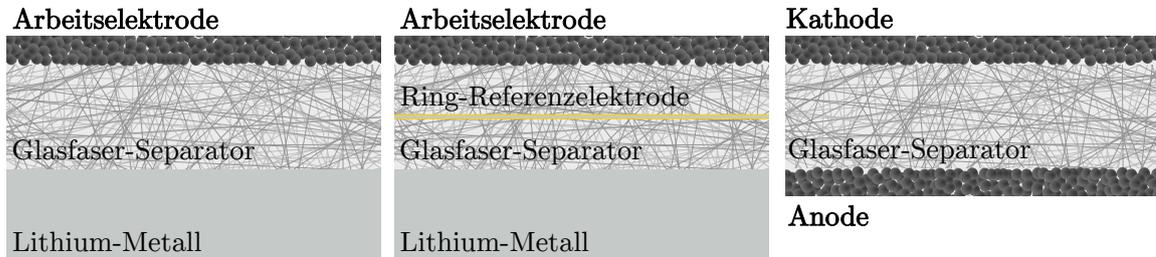


Abbildung 3.1: Konfigurationen der Experimentalzellen: Arbeitselektrode (Anode oder Kathode) gegen Lithium-Metall ohne (links) und mit (Mitte) Referenzelektrode sowie Vollzell-Konfiguration (rechts), jeweils mit Glasfaserseparator. Schichtdicken nur qualitativ, nicht maßstäblich abgebildet.

durch stets gleiche Kontaktierung und Kabelführung erlaubt.

Für verschiedene Charakterisierungsmethoden bzw. Messreihen kommen unterschiedliche, auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmte Zellkonfigurationen zum Einsatz:

- Halbzellen: Li | Anode bzw. Li | Kathode ohne Referenzelektrode zur Messung der Halbzell-Ruhepotentialkennlinien.
- Halbzellen: Li | Li | Anode bzw. Li | Li | Kathode mit Referenzelektrode zur Messung des Impedanzverhaltens der Elektroden sowie für Messungen zur Modellvalidierung im Zeitbereich.
- Vollzellen: Anode | Li | Kathode zur Messung der Vollzell-Ruhepotentialkennlinie und für Messungen zur Modellvalidierung im Zeitbereich.

Die Konfigurationen sind in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

3.2 Angewandte Messverfahren und Ergebnisse

Zur Charakterisierung der Elektrodeneigenschaften sowie der Identifikation und Quantifizierung der elektrochemisch-physikalischen Prozesse werden verschiedene der in Kapitel 2 vorgestellten Messverfahren und Charakterisierungsmethoden angewendet. Zudem kommen ein dynamisches und ein statisches Lastprofil zum Einsatz, um die Ergebnisse der Charakterisierung zu validieren. In diesem Abschnitt werden für eine vollständige Reproduzierbarkeit die Messprotokolle aufgeführt sowie die erhaltenen Ergebnisse dargestellt, ausgewertet und eingeordnet. Die Messungen, Werte und Kennlinien für Kathode und Vollzelle entstammen der Arbeit von Schmalzl [71] und wurden mit zur Anode analogen Protokollen aufgezeichnet und ausgewertet. Sämtliche Messungen wurden in Temperaturkammern (Binder MK 115 [146], Binder MK 53 [147]) bei 25 °C durchgeführt. Die Zeitbereichsmessungen sowie das Einstellen der DOL bzw. SOC für die Impedanzmessungen erfolgten mit Arbin 21084 [148] und Arbin 20084 [149] Zelltestern. Die elektrochemischen Impedanzspektren wurden, im Fall der Anode und Vollzelle, mit

einem Zahner ZENNIUM pro [150] und die der Kathode mit einem Gamry Interface 1010E [151] aufgezeichnet.

3.2.1 Ruhespannungskennlinie

Die Ruhespannungskennlinien von Anode, Kathode und Vollzelle wurden jeweils in Zwei-Elektroden-Konfiguration ohne Referenzelektrode aufgenommen. Nach dem in Abschnitt 3.1 erläuterten Formierzyklus wird hierzu die Kapazität der Zellen durch eine vollständige CCCV (Ent-)Ladung mit einem Strom von $0,3\text{ mA}$ und einer darauffolgenden Konstantspannungsphase, bis der Strom $60\text{ }\mu\text{A}$ unterschreitet, bestimmt. Der Konstantstrom entspricht für die Anoden-Halbzelle etwa $C/30$.

Die Entladekapazität wird schließlich als Zellkapazität für die folgende, inkrementelle Messung der OCV verwendet. Hierzu wird ein vollständiger Lade-Entlade-Zyklus mit $C/30$ in $2,5\%$ DOL-Schritten durchgeführt. Nach jedem der inkrementellen Schritte folgen 30 min Relaxation im stromlosen Zustand. Der letzte gemessene Spannungswert während der Relaxation entspricht schließlich – in jedem der DOL-Schritte – der Ruhespannung für ebendiesen DOL. Die Relaxationsdauer von 30 min stellt einen Kompromiss dar. Nach dieser Zeit sind die dynamischen Prozesse, insbesondere der Ladungstransport im Aktivmaterial, noch nicht vollständig abgeschlossen. Gleichzeitig ist die Änderung der Spannung nur noch gering. Eine längere Ruhephase führte in Vorversuchen zu signifikanter Selbstentladung, welche die Aufnahme einer verlässlichen OCV unmöglich macht. Dieser Umstand ist der Verwendung der manuell gebauten Experimentalzellen geschuldet und wird auch in anderen Arbeiten beobachtet [56]. Somit entsteht für jede der 41 Stützstellen je ein Spannungswert in Lade- und Entladekurve. Aufgrund der Spannungshysterese der OCV unterscheiden sich diese. Die Ladekurve liegt stets über der Entladekurve. Aus Lade- und Entladekurve wird schließlich durch Bildung des arithmetischen Mittels die mittlere Ruhespannung für jeden DOL-Schritt berechnet. Um in den ab Kapitel 5 gezeigten Simulationen numerische Fehler zu vermeiden, wird die gemessene, mittlere OCV zudem für DOL außerhalb des Intervalls $[0, 1]$ konstant extrapoliert. Anodenseitig wird für $DOL > 1$ ein Wert von -10 mV angenommen, welcher experimentell ermittelt wurde [56]. $DOL < 0$ werden mit der Ladeschlussspannung von $0,7\text{ V}$ extrapoliert. Die Kathode wird jeweils mit den Werten für $DOL = 0$ und $DOL = 1$ über die Grenzen hinaus konstant extrapoliert. Die Kennlinien sind in Abbildung 3.2 dargestellt und zeigen keine grundlegend von der Erwartung abweichende Verläufe. Bei genauer Betrachtung der Kathode fällt auf, dass trotz Entladeschlussspannung von $2,5\text{ V}$ der Ruhespannungswert für $DOL = 100$ bei $3,51\text{ V}$ liegt. Die Ursache hierfür ist eine mit großem DOL stark ansteigende Überspannung, welche zu einer Relaxation der Zellspannung von $1,01\text{ V}$ führt.

Die Ruhespannungskennlinie der Vollzelle ist in Abbildung 3.3 (a) gezeigt. Sie setzt sich gemäß Gleichung (1.2) aus der Differenz von Kathoden- und Anodenruhespannung zusammen. Für $SOC = 0$, welcher definitionsgemäß bei einer Spannung von $2,7\text{ V}$ erreicht ist, ergibt sich eine Ruhespannung von $2,94\text{ V}$ und damit eine Überspannung von $0,24\text{ V}$ am Ende der Konstantstromentladung. Der weitere Verlauf über den SOC erinnert zunächst an den starken Abfall der Anodenkennlinie und folgt anschließend dem Verlauf der Kathode. Bei 25% und 85% SOC können die IS der Anode erahnt werden.

Da die Kapazität von Anode und Kathode unterschiedlich ist und zudem während der Bildung der SEI reversibles Lithium verloren geht, stimmen die DOL der Halbzellen nicht mit dem SOC der Vollzelle überein. Um die tatsächliche Balancierung der Elektroden zueinander in der Vollzelle zu bestimmen, werden Anoden- und Kathodenkennlinie angepasst, um der Vollzellkennlinie zu entsprechen [51]. Hierfür werden für beide Kennlinien je ein Verschiebungsfaktor X und ein Streckungsfaktor Y in Anlehnung

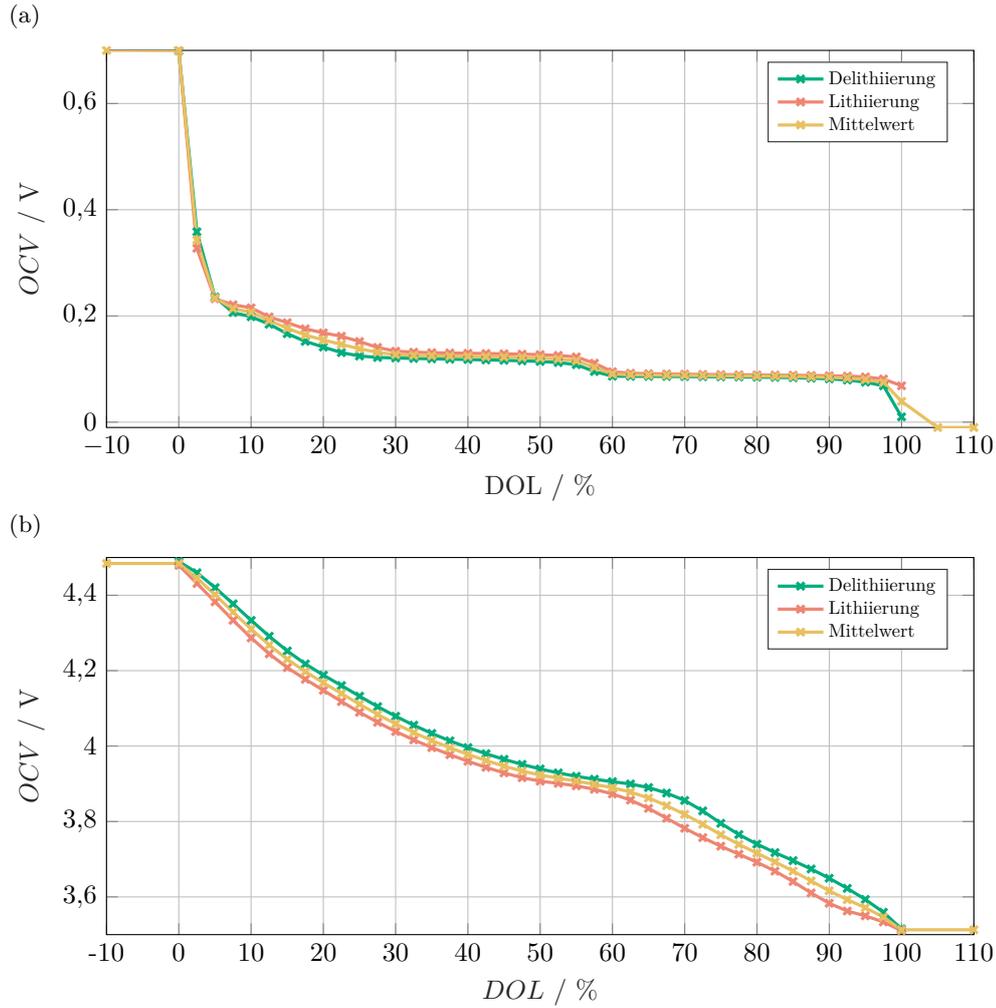


Abbildung 3.2: Ruhespannungskennlinien von Anoden- (a) nach [145] und Kathodenhalbzelle (b) nach [71] der kommerziellen Pouchzelle.

an [51] eingeführt:

$$\begin{aligned}
 OCV_{\text{Vollzelle}}(SOC) &= OCV_{\text{Kathode}}(SOC) - OCV_{\text{Anode}}(SOC) \\
 &= OCV_{\text{Kathode}}\left(\frac{DOL - X_{\text{Kathode}}}{Y_{\text{Kathode}}}\right) - OCV_{\text{Anode}}\left(\frac{DOL - X_{\text{Anode}}}{Y_{\text{Anode}}}\right)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Diese werden mithilfe einer numerischen Optimierung so angepasst, dass die Summe der Kennlinien der Halbzellen der Vollzell-Ruhespannung mit minimaler Abweichung entspricht. Es hat sich als zielführend herausgestellt, neben der Ruhespannung auch deren Ableitung $dOCV/dSOC$ [152] zu berücksichtigen, um die Güte des Ergebnisses zu erhöhen. Das Ergebnis der Optimierung ist in Abbildung 3.3 (b) dargestellt. Zudem sind die Halbzellenkennlinien und deren Skalierung auf den Vollzell-SOC aufgetragen. Wie anhand der Vollzell-Kennlinie vermutet, befinden sich die charakteristischen IS der Anode bei etwa 25% und 85% SOC. Das bedeutet gleichzeitig, dass etwa ein Drittel der in der Anode zur Verfügung stehenden Kapazität nicht genutzt wird. Entsprechend ist die gemessene Kapazität der Vollzelle von etwa 6,5 mAh um denselben Faktor kleiner als die der Anode mit durchschnittlich 9 mAh. Bei $SOC = 0$ ist auch die Anode vollständig delithiiert. In der Literatur [50] wird die Überdimensionierung der Anode für die hier untersuchte Zelle mit geringeren Werten angegeben. Ursache für die hier beobachteten Werte ist

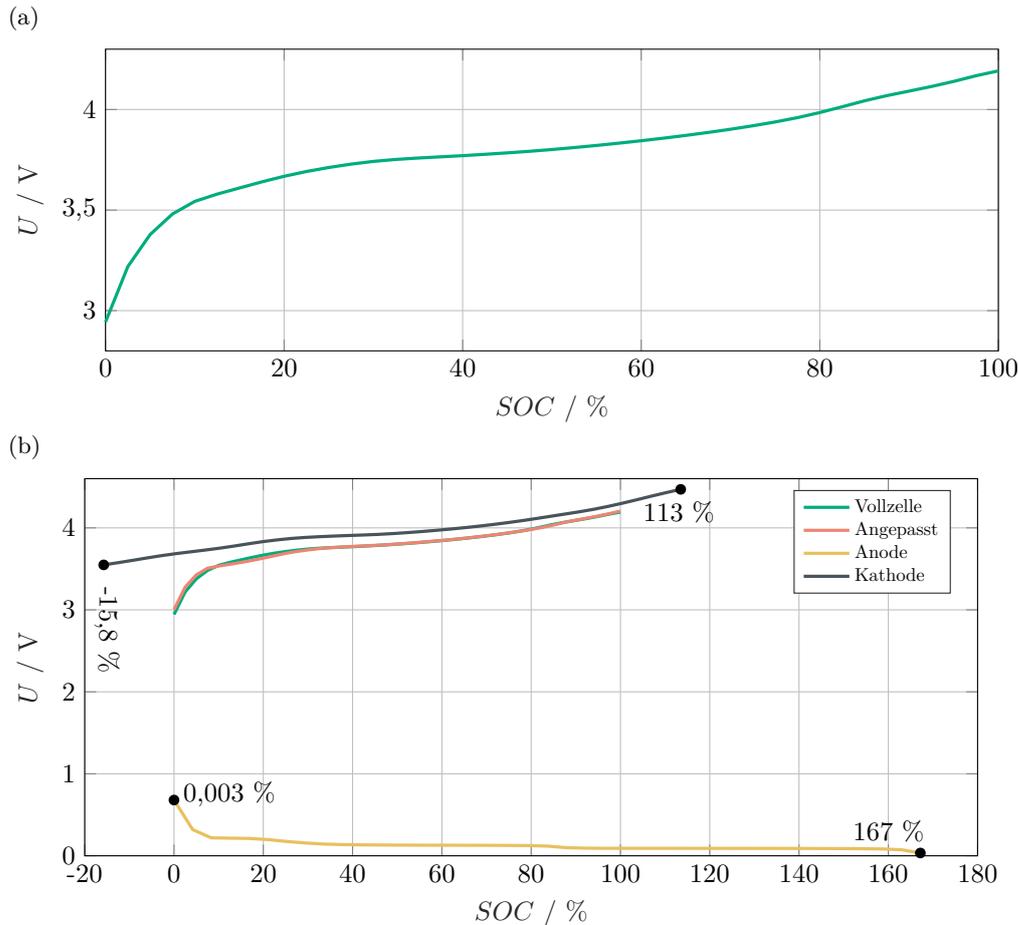


Abbildung 3.3: Ruhespannungskennlinie der Experimental-Vollzelle (a) und die Zusammensetzung dieser aus Anoden- und Kathodenkennlinie (b). Daten aus [71].

mutmaßlich die zusätzliche Formierung und verstärkte SEI-Bildung nach Bau der Experimentalzellen. Die Kathodenkennlinie wird in beide Richtungen zu etwa 15% nicht genutzt. Obwohl die Kathode in vollständig lithiiertem Zustand in die Zelle eingebaut wird, kann dieser Zustand im Betrieb nicht mehr erreicht werden. Auch hierfür ist der Verlust zyklisierbaren Lithiums während der Formierung verantwortlich [51].

3.2.2 Impedanzspektroskopie

Zur Identifikation und Quantifizierung der in Kapitel 1 diskutierten elektrochemischen und physikalischen Prozesse wurden Impedanzspektren der Halbzellen sowie der Vollzelle aufgezeichnet. Im Frequenzbereich von 1 MHz bis 5 mHz mit 7 logarithmisch gleichverteilten Messpunkten pro Frequenzdekade für die Anode und die Vollzelle und 2 MHz bis 5 mHz mit 20 logarithmisch gleichverteilten Messpunkten pro Frequenzdekade für die Kathode wurden in 10% DOL-Schritten mit 30 min Relaxation nach Einstellen des jeweiligen DOL die Spektren aufgezeichnet. Für die Anode musste die Relaxation bei $DOL = 100\%$ auf mehrere Stunden erhöht werden, um eine konstante Spannung zu erreichen. Diese Wartezeiten sind, analog zur Messung der OCV, ein Kompromiss aus Erreichen des Ruhezustands und der erhöhten Selbstentladungs- und Alterungsgeschwindigkeit der Experimentalzellen.

Die Nyquist-Plots der Anode sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Wie in (a) zu sehen, besitzen die

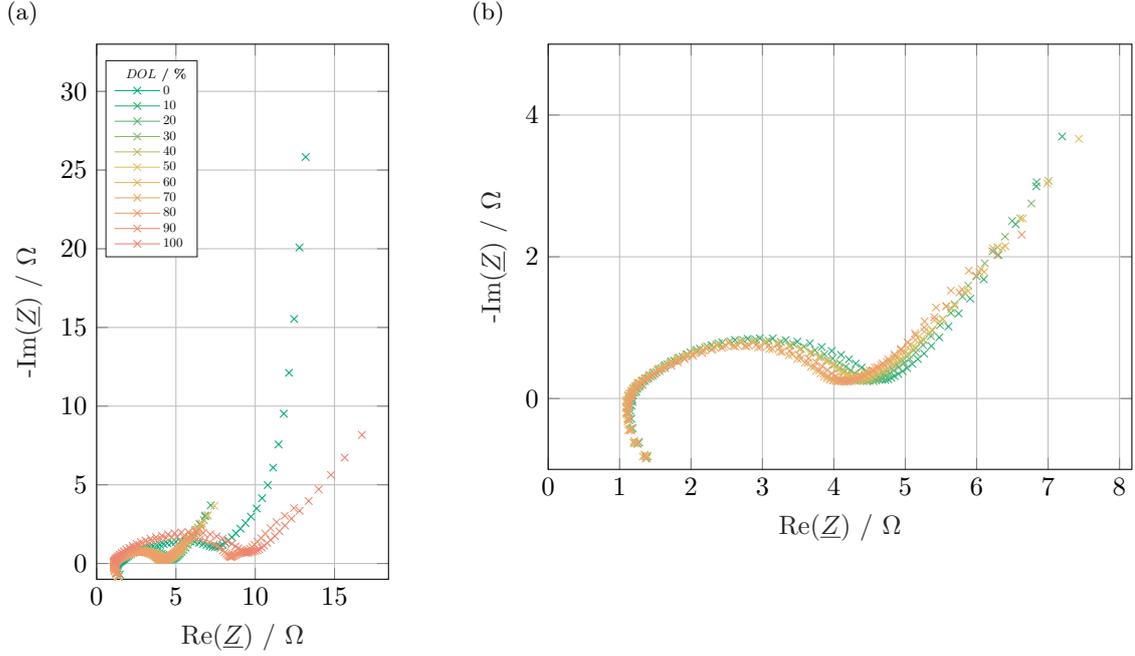


Abbildung 3.4: Impedanzspektren der Anode (a) und Darstellung der Spektren für DOL zwischen 10% und 80% mit identischer Farbskala (b). Nach [145].

Spektren in den Randbereichen des DOL eine deutlich höhere Impedanz. In (b) sind die Ortskurven zwischen 10% und 80% vergrößert dargestellt. Im mittleren DOL-Bereich unterscheiden sich die Impedanzverläufe nicht signifikant. Mit abnehmendem DOL ist eine leichte Zunahme des resistiv-kapazitiven Bogens zu erkennen, welcher ohne weitere Analyse keinem dedizierten Prozess zugeordnet werden kann. Große und kleine DOL führen zu einem nochmals signifikant vergrößertem resistiv-kapazitiven Bogen, $DOL = 0$ zudem zu einem veränderten Verlauf des niederfrequenten Astes mit fast senkrechter Steigung. Dieses Verhalten korreliert mit der aufgrund der großen Steigung der OCV in diesem Bereich geringen differentiellen Kapazität.

Zur vertieften Analyse ist in Abbildung 3.5 (a) die DRT der Impedanzspektren dargestellt. Es gilt $n_\tau = 3n_f$ bei um einer Frequenzdekade in Richtung großer Zeitkonstanten erweitertem Bereich und $\lambda = 0,5$. Der im Vergleich zu Unterabschnitt 2.2.2 groß gewählte Regularisierungsparameter ist bei der Berechnung der DRT von Experimentalzellen notwendig, um eine artefaktfreie Verteilungsfunktion zu erhalten. Diese Notwendigkeit ist für eine große Zahl untersuchter (und in dieser Arbeit nicht dargestellter) Messreihen zu beobachten. Der Grund dafür ist nicht bekannt, liegt mutmaßlich jedoch in der Geometrie und Leitungsführung des Experimentalzellgehäuses begründet.

Die DRT weist vier, in Abbildung 3.5 (a) nummerierte, Peaks auf. Peaks 4 und 3 sind dem Lithiumtransport im Feststoff zuzuweisen [98; 138]. Da weiterhin die Zeitkonstante des CT größer als die der SEI ist, handelt es sich bei Peak 2 um den Ladungstransportprozess in Verbindung mit der elektrochemischen Doppelschicht und bei Peak 1 um die SEI. Hieraus ist zu erkennen, dass die Vergrößerung des Halbkreises im Nyquist-Diagramm für kleiner werdende DOL aus einem vergrößerten Ladungsdurchtrittswiderstand ergibt, der gleichzeitig zu einer vergrößerten Zeitkonstante des CT / Doppelschicht-Prozesses führt.

Der ohmsche Offset, welcher in Abbildung 3.5 (b) in Abhängigkeit des DOL aufgetragen ist, weist einen signifikant höheren Wert für $DOL = 0$ auf, welcher auch durch einen größeren Wert des Schnittpunkts mit der Realachse des Diagramms in Abbildung 3.5 (a) im Impedanzspektrum sichtbar ist. Über den

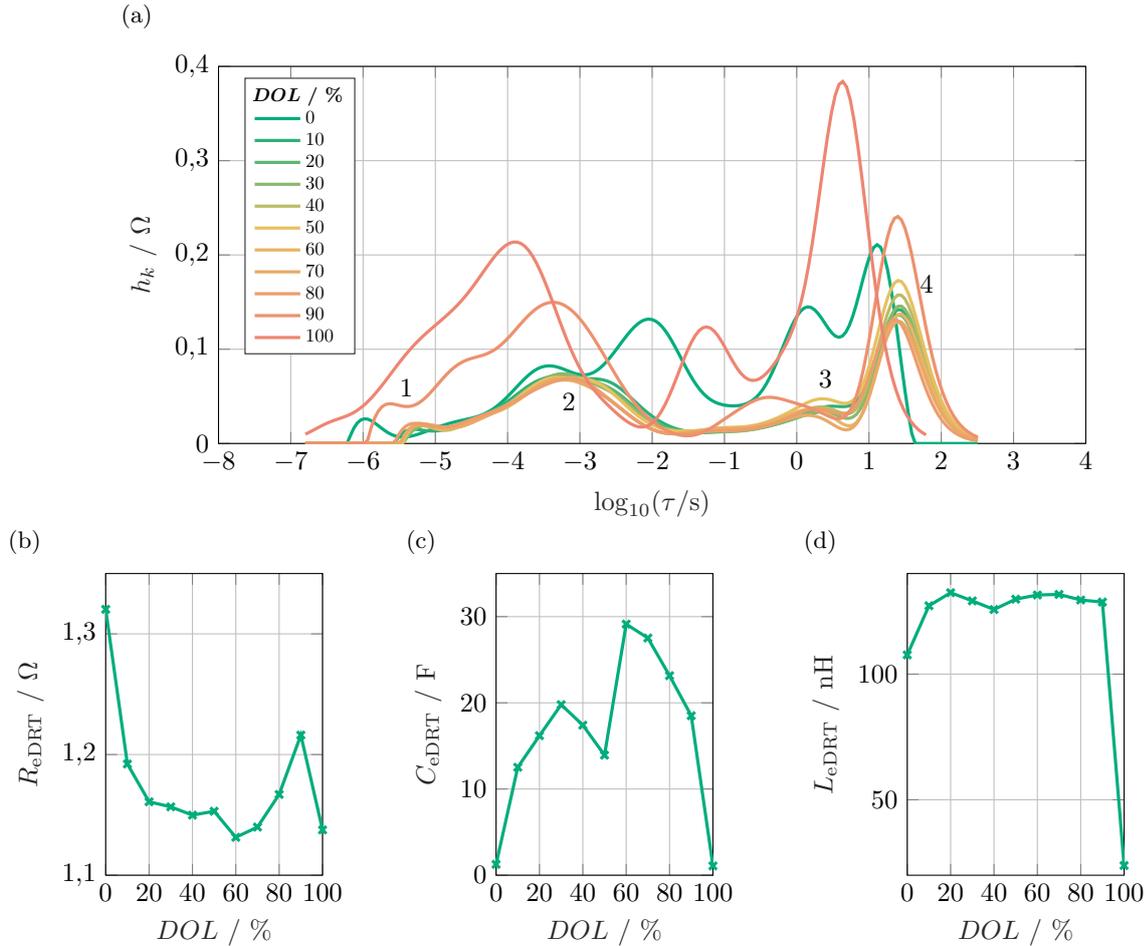


Abbildung 3.5: eDRT der Anoden-Impedanzspektren aus Abbildung 3.4. (a) Verteilungsfunktion mit Farbskala wie Abbildung 3.4, (b) ohmscher Anteil der eDRT, (c) kapazitiver Anteil der eDRT, (d) induktiver Anteil der eDRT.

weiteren DOL-Verlauf ergibt sich keine auffällige Tendenz und die Achsenschnittpunkte der Impedanzspektren liegen annähernd aufeinander. Die aus der eDRT ermittelte Kapazität (Abbildung 3.5 (c)) entspricht vom qualitativen Verlauf dem der differentiellen Kapazität. Je größer die Steigung der OCV am jeweiligen DOL, desto geringer fällt die Kapazität aus. Dies gilt sowohl für kleine und große DOL als auch für den Bereich um IS II. Zwischen 60 % und 80 % DOL ist die Kapazität am größten und die Steigung der OCV minimal. Für eine verlässliche, quantitative Analyse ist die Betrachtung kleinerer Frequenzen notwendig [60; 61]. Die Induktivität, welche im Fall der Experimentalzelle durch die Geometrie des Versuchsaufbaus und der Zelle selbst verursacht wird, ist von keiner physikalischen Relevanz und in Abbildung 3.5 (d) der Vollständigkeit halber dargestellt.

Das Impedanzverhalten der Kathode unterscheidet sich deutlich von dem der Anode, wie in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Im vollständig lithiierten Zustand wächst die Impedanz um das Hundertfache an. Insbesondere der Widerstand des niederfrequenten Bereichs wächst stark an. Hierdurch ist auch die in Abbildung 3.2 (b) aufgetretene und oben diskutierte Relaxation um 1,01 V erklärbar. Bei $DOL = 90 \%$ ist der resistiv-kapazitive Bogen ebenfalls stark vergrößert. Zwischen 0 % und 80 % sind die Unterschiede wesentlich weniger stark ausgeprägt und es sind zwei voneinander getrennte Halbkreise zu erkennen. Der kleinere bei größeren Frequenzen ist annähernd DOL-unabhängig. Der größere besitzt auf der linken Seite eine Flanke mit konstanter Steigung und eine ausgeprägte DOL-Abhängigkeit.

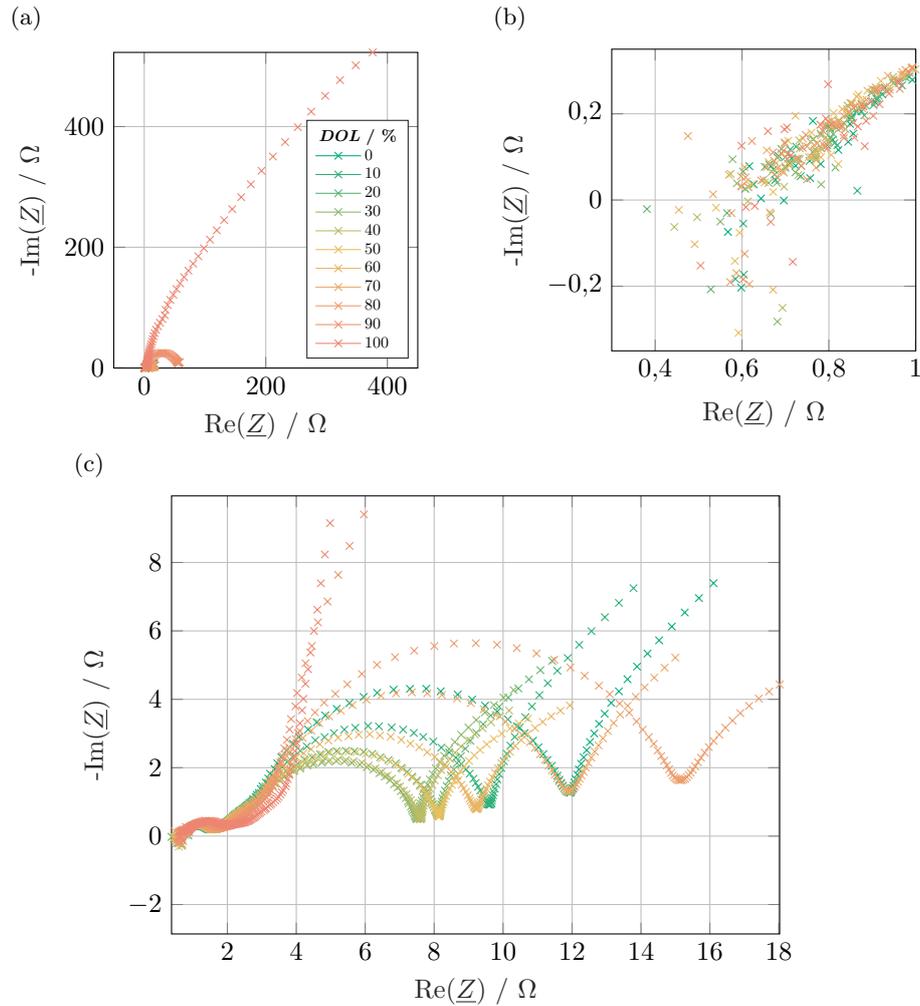


Abbildung 3.6: Impedanzspektren der Kathode (a), Vergrößerung für sehr hohe Frequenzen (b) und Vergrößerung für bessere Sichtbarkeit der Spektren mit $DOL < 90\%$ (c) jeweils mit identischer Farbskala. Nach Messungen aus [71].

Für mittlere DOL ist der Widerstand am kleinsten, für größere und kleinere Lithierungsgrade nimmt der Wert zu. Diese Beobachtung korreliert mit der konzentrations-, also DOL -abhängigen Austauschstromdichte i_0 in der BV-Gleichung. Somit ist der große Halbkreis mutmaßlich dem Ladungsdurchtritt zuzuordnen. Mit dem kleinen Halbkreis bei hohen Frequenzen und dem Bereich konstanter Steigung im großen Halbkreis scheint es, verglichen mit der Anode, einen weiteren Prozess zu geben. Die höchsten Frequenzpunkte sind, wie in Abbildung 3.6 (b) vergrößert dargestellt ist, aufgrund der Messunsicherheit des verwendeten Messgeräts rauschbehaftet. Da hiervon nur wenige Messpunkte betroffen sind, beeinflusst das Rauschen die Aussagekraft der restlichen Messung nicht.

Die in Abbildung 3.7 gezeigte und mit identischen Metaparametern wie die Anode durchgeführte eDRT bestätigt die Beobachtung eines zusätzlichen Prozesses. Abgesehen von 0% und 10% DOL , deren Kurven aufgrund der um bis zu Faktor 20 höheren Peaks 4 & 5, die bei diesen DOL zudem nicht trennbar sind, besitzen alle Impedanzspektren fünf Peaks und damit einen mehr als die Anode. Die DOL -Abhängigkeit des großen Halbkreises im Impedanzspektrum wird in Peak 4 bestätigt und somit die Korrelation mit dem Ladungsdurchtritt validiert. Peak 5 sowie der nicht nummerierte, kleine Ausschlag zwischen den Peaks 4 und 5 sind dem Lithiumtransport im Aktivmaterial zuzuordnen.

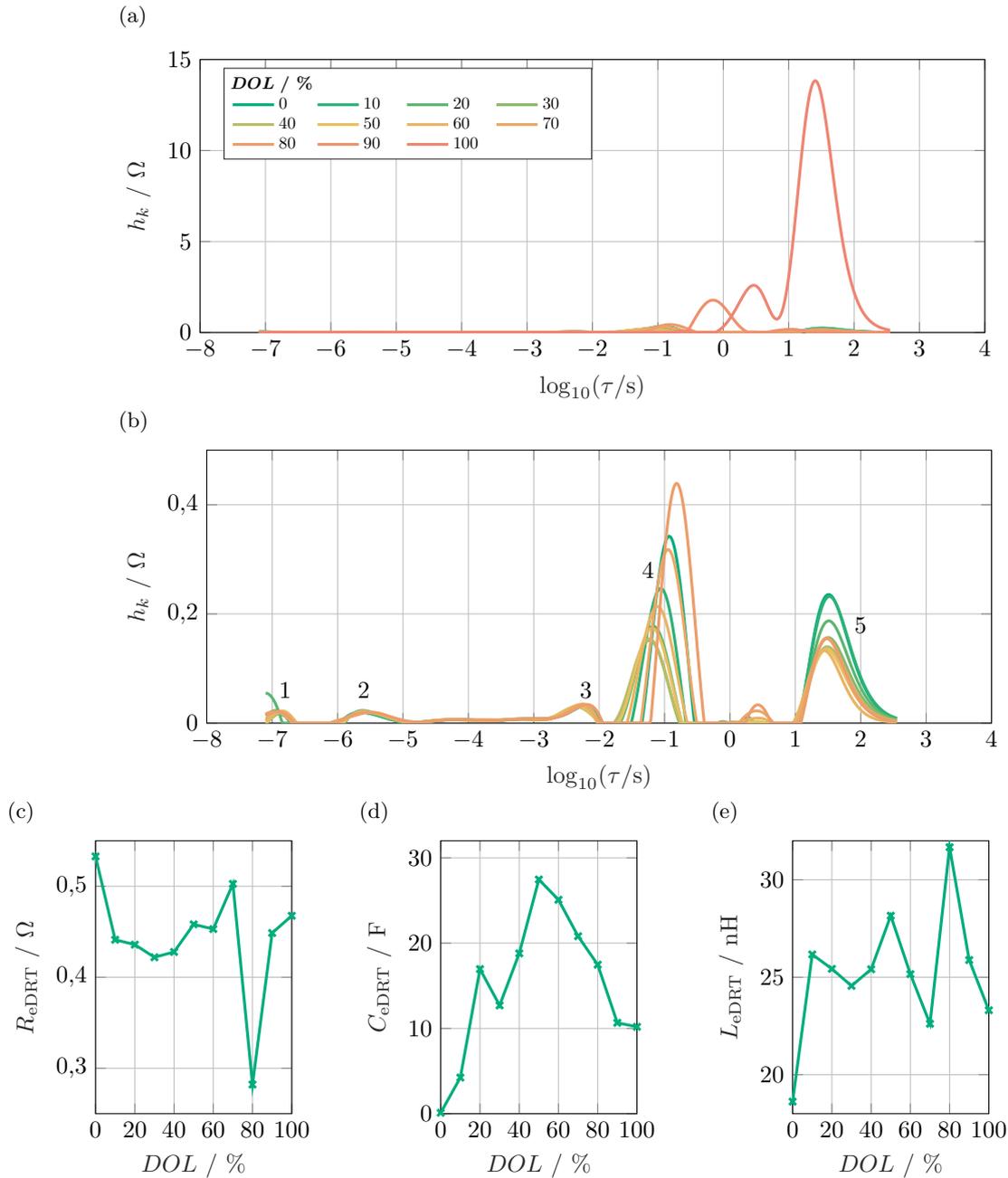


Abbildung 3.7: eDRT der Kathode. (a) Verteilungsfunktion, (b) Ausschnitt für $DOL \leq 80\%$ mit Farbskala wie (a), (c) ohmscher Anteil der eDRT, (d) kapazitiver Anteil der eDRT, (e) induktiver Anteil der eDRT. $\lambda = 0,5$. Zugrunde liegende Messdaten aus [71].

Das in Abbildung 3.6 (b) beobachtete Rauschen verursacht Peak 1, der somit keinem elektrochemisch-physikalischen Prozess zuzuordnen ist. Die DOL-unabhängigen Peaks 2 und 3 sowie der zwei Frequenzdekaden umfassende Bereich zwischen den Peaks, in dem die Verteilungsfunktion nahezu konstante Werte größer null annimmt, entsprechen nicht der Erwartung aus Unterunterabschnitt 1.2.2.3 und bedurften daher einer eingehenden Untersuchung von Schmalzl [71]. Zum einen entsteht aufgrund des Potentials von 4,5 V bei dem in den Experimentalzellen verwendeten Elektrolyt eine Grenzschicht analog zur SEI der Anode auch an der Kathode [153–160]. Diese besitzt keinen einheitlichen Namen und wird im Folgenden mit der geläufigsten Bezeichnung Solid Permeable Interface (SPI) benannt. Die

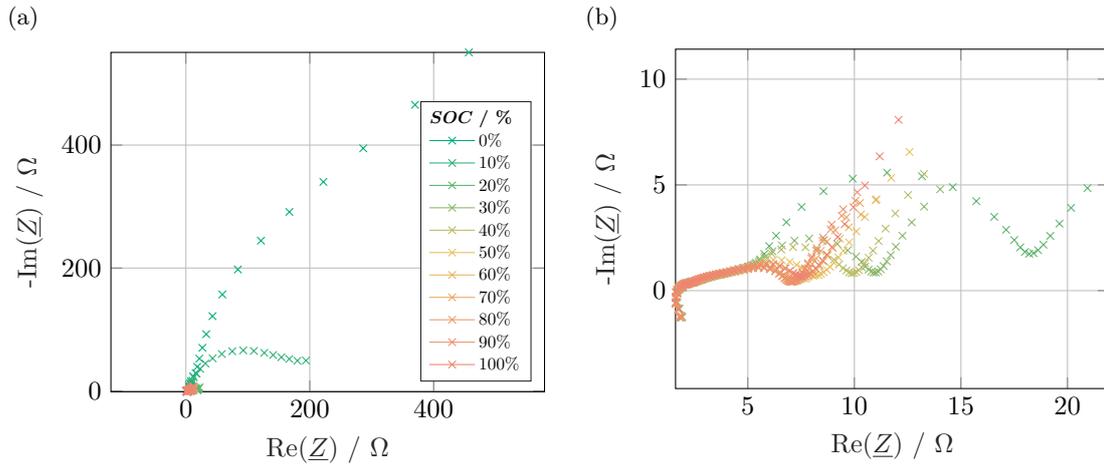


Abbildung 3.8: Impedanzspektren der Vollzelle (a), Vergrößerung für Ladezustände $SOC \geq 20\%$ mit identischer Farbskala (b).

SPI besitzt andere Eigenschaften als die SEI. So ist sie in der Regel ohne die Zugabe von Additiven nicht passivierend und es bildet sich keine Interphase zwischen Elektrolyt und Elektrode aus. Die SPI ist stattdessen eine feste Grenzschicht. Der Einfluss der SPI ist im Vergleich zur SEI in der Regel signifikant kleiner, weshalb die SPI typischerweise keine Berücksichtigung bei der Charakterisierung von Vollzellen findet.

Der verbleibende Peak 2 wird bei Auswertung der DRT häufig beobachtet und in der Literatur [56; 96; 112; 161] dem Übergangswiderstand zwischen den Aktivmaterialpartikeln und / oder zwischen der Elektrode und dem Stromableiter zugewiesen. Ivers-Tiffée konnte zudem an einer Zelle desselben Herstellers zeigen, dass dieser Widerstand an der Kathode signifikant stärker ausgeprägt ist als an der Anode [96]. Daher konnte im hier untersuchten Fall ein solcher Prozess an der Anode nicht beobachtet werden. Im Vergleich von Abbildung 3.5 und Abbildung 3.7 fällt außerdem auf, dass die charakteristischen Zeitkonstanten von Ladungsdurchtritt und SEI / SPI kathodenseitig signifikant kleiner sind als anodenseitig.

Der serielle Widerstand R_{eDRT} (Abbildung 3.7 (b)) hat aufgrund des Rauschens der gemessenen Impedanzwerte nur eine geringe Aussagekraft. Qualitativ fällt jedoch auf, dass die Werte niedriger als die der Anode sind. Ursache hierfür ist ein anderer Widerstand innerhalb des Separators, welcher sich aufgrund unbekannter Druckverhältnisse und damit unter Umständen variierteter Dicke und Porosität des weichen Glasfaserseparators ergibt. Die Kapazität in Abbildung 3.7 (c) korreliert, analog zur Anode, mit der Steigung der OCV. Die Kapazität ist minimal für kleine und große DOL, bei denen die Steigung der OCV groß ist und klein für DOL mit flacher OCV. Ebenfalls in Übereinstimmung zur Anode stammt die Induktivität, gezeigt in Abbildung 3.7 (d), aus der Geometrie der Experimentalzelle sowie des Messaufbaus. Sie ist daher weder im Rahmen dieser Arbeit von Relevanz noch elektrochemisch-physikalisch interpretierbar.

Abbildung 3.8 zeigt die Impedanzspektren der Vollzelle in Abhängigkeit des SOC. Die Auftrennung der Impedanz der Vollzelle in die Beiträge der Halbzellen ist aufgrund der zur Verfügung stehenden Messgeräte trotz der Verwendung einer Referenzelektrode nicht möglich, da eine Drei-Elektroden-Impedanzmessung keine verwertbaren Ergebnisse lieferte. Für niedrige $SOC \leq 10\%$ ist die Impedanz um ein Vielfaches gegenüber größeren Ladezuständen erhöht. Diese Beobachtung korreliert mit der bei hohen DOL der Kathode (vgl. Abbildung 3.6). Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 3.8 (b) zeigt darüber hinaus, dass die Impedanz mit steigendem SOC abnimmt, da sich der Durchmesser eines aus-

geprägten Halbkreises bei niedrigen Frequenzen signifikant verringert. Das höherfrequente Verhalten ist hingegen vollständig ladezustandsunabhängig und zeigt einen weiten Bereich mit nahezu konstanter Steigung der Ortskurve.

Die kathoden- und anodenseitigen Prozesse können nicht ausschließlich anhand des Nyquist-Diagramms getrennt werden. Daher ist in Abbildung 3.9 die eDRT der Vollzellspektren dargestellt. $SOC \leq 10\%$ weisen, wie auch in Abbildung 3.8, eine signifikant erhöhte Impedanz auf. Hier ist die Zuordnung der dominanten Peaks zur Kathode eindeutig. Für die genauere Betrachtung und Quantifizierung der Peaks aus Abbildung 3.9 (b) ist zu beachten, dass die Anzahl der Frequenzdatenpunkte und somit auch der Zeitkonstanten der eDRT für die Kathode um etwa den Faktor 3 größer als bei Vollzelle und Anode ist. Somit besitzt ein äquivalenter Peak in Abbildung 3.7 dreimal so viele Datenpunkte wie in Abbildung 3.9. Bei identischem Gesamtwiderstand des Prozesses ist die Peakhöhe der Vollzell-eDRT somit dreimal so groß als die der Kathoden-eDRT. Der für eine bestmögliche Quantifizierung geeignete Peakfit-Algorithmus kann an dieser Stelle nicht eingesetzt werden, da in beiden eDRT der Bereich $-5 \leq \log_{10}(\tau) \leq -3$ mit einem nahezu konstanten Wertebereich $h > 0\Omega$, aber ohne dedizierte Peaks, zu numerischen Problemen des Algorithmus führt. Daher ist eine rein visuelle Auswertung notwendig. Peak 5 in Abbildung 3.9 entspricht hinsichtlich der charakteristischen Zeitkonstante Peak 5 in Abbildung 3.7 bzw. Peak 4 in Abbildung 3.5 und entsteht aus der Überlagerung der Feststoff-Transportprozesse beider Elektroden. Eine quantitative Auswertung dieses Peaks ist, wie in Unterabschnitt 2.2.2 diskutiert, nicht möglich, da bei der niedrigsten aufgenommenen Frequenz die Zeitkonstante der Prozesse nicht erreicht ist. Zwischen Peaks 4 und 5 (Abbildung 3.9) ist ein Nebenpeak des Feststofftransports zu erkennen. Der stark SOC-abhängige Peak 4 korreliert hinsichtlich der charakteristischen Zeitkonstante mit dem Ladungstransfer-Peak der Kathode. Die SOC-Abhängigkeit unterscheidet sich vom DOL-abhängigen Verlauf aufgrund der Elektrodenbalancierung. Quantitativ ist der Ladungstransfer der Kathode in Vollzellkonfiguration signifikant kleiner als in Halbzellkonfiguration. Die Ursache hierfür bleibt zunächst unbekannt.

Peak 3 der Vollzelle liegt hinsichtlich der charakteristischen Zeitkonstante zwischen dem CT-Peak der Anode und dem der SPI zugewiesenen Peak in der Verteilungsfunktion der Kathode. Aufgrund der Nähe der Peaks ist davon auszugehen, dass diese sich in der Vollzelle nicht trennen lassen. Gleichwohl ist für kleine SOC die Vergrößerung des Widerstandes und die Verkleinerung der Zeitkonstante zu beobachten, welche ebenfalls in Abbildung 3.5 für $DOL = 0$ auftritt. In Abbildung 3.9 befindet sich, als Nummer 2 bezeichnet, ein breiter Bereich mit leicht ansteigenden Werten der Verteilungsfunktion, welcher keine dedizierten Peaks aufweist. Hier kommt es zu einer Überlagerung des ähnlich verlaufenden Bereichs zwischen Peak 2 und 3 der Kathode und der SEI der Anode, die somit in der Vollzelle nicht eindeutig zu identifizieren ist. Peak 1 (Abbildung 3.9) entspricht hinsichtlich der Position Peak 2 der Kathode (Abbildung 3.7) und ist somit dem Widerstand zwischen den Partikeln bzw. zwischen Partikeln und Ableiter an der Kathode zuzuordnen.

Somit lassen sich – bei wie in Unterabschnitt 2.2.2 diskutiertem, ausreichendem Abstand der charakteristischen Zeitkonstanten – die Prozesse der Vollzelle anhand der eDRT der Halbzellen identifizieren. Der Serienwiderstand R_{eDRT} liegt außer für $SOC = 10\%$ zwischen $1,6\Omega$ und $1,7\Omega$ und ergibt damit annähernd die Summe der Widerstände aus den Halbzellbetrachtungen. Die ermittelte Kapazität ist für $SOC = 0\%$ nahe $0F$. Dies korreliert mit der großen Steigung der OCV. Für $SOC = 10\%$ ist die Kapazität laut eDRT unendlich groß, da das gemessene Spektrum im betrachteten Frequenzbereich kein kapazitives Verhalten zeigt. Für die weiteren SOC ist ein Zusammenhang mit der Steigung der OCV erkennbar. Die Induktivität ist im Bereich von 10% konstant und entstammt, wie auch für die Halbzellen, der Geometrie des Versuchsaufbaus.

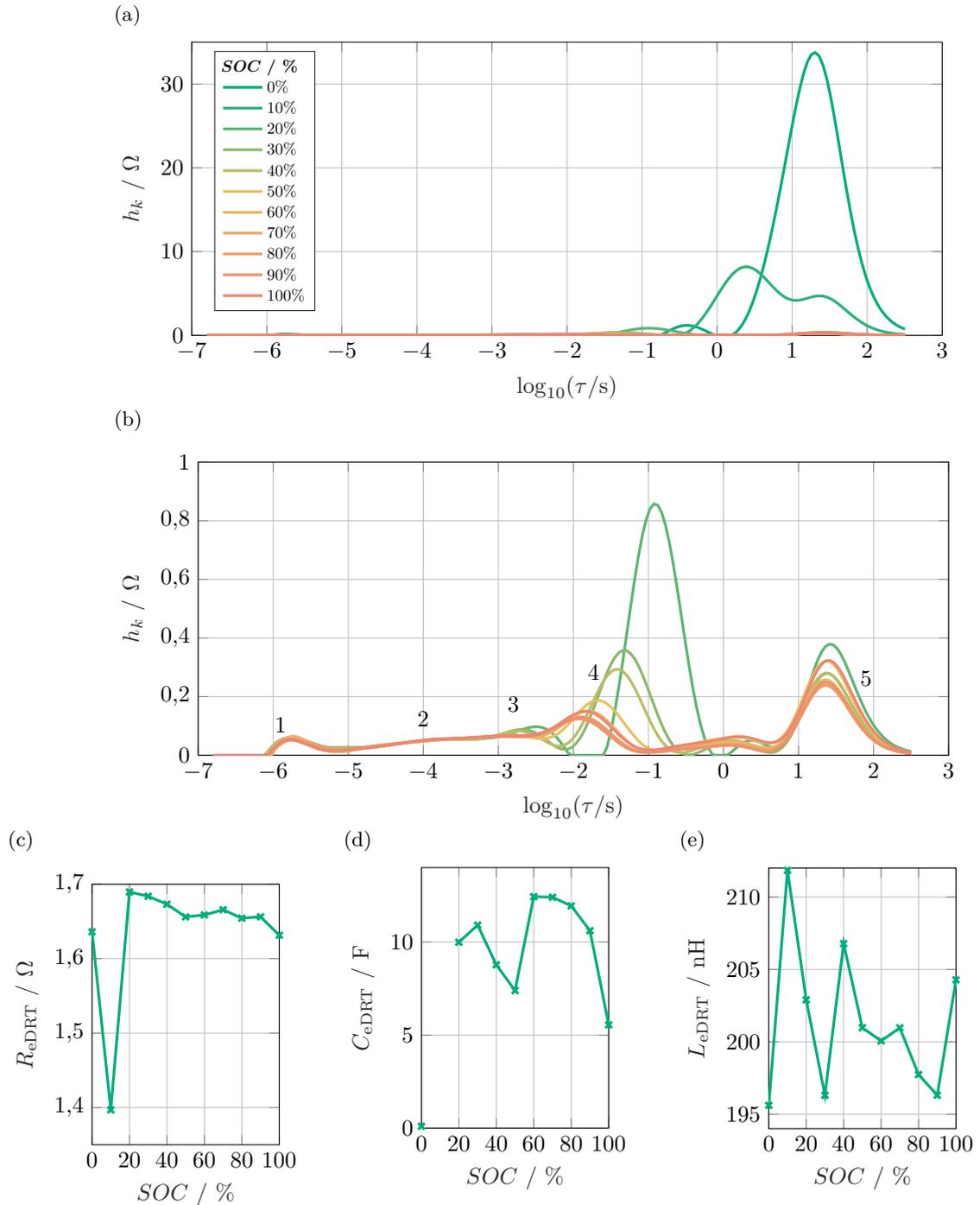


Abbildung 3.9: eDRT der Vollzelle. (a) Verteilungsfunktion, (b) Ausschnitt für $SOC \geq 20\%$ mit Farbskala wie (a), (c) ohmscher Anteil der eDRT, (d) kapazitiver Anteil der eDRT, (e) induktiver Anteil der eDRT. $\lambda = 0,6$.

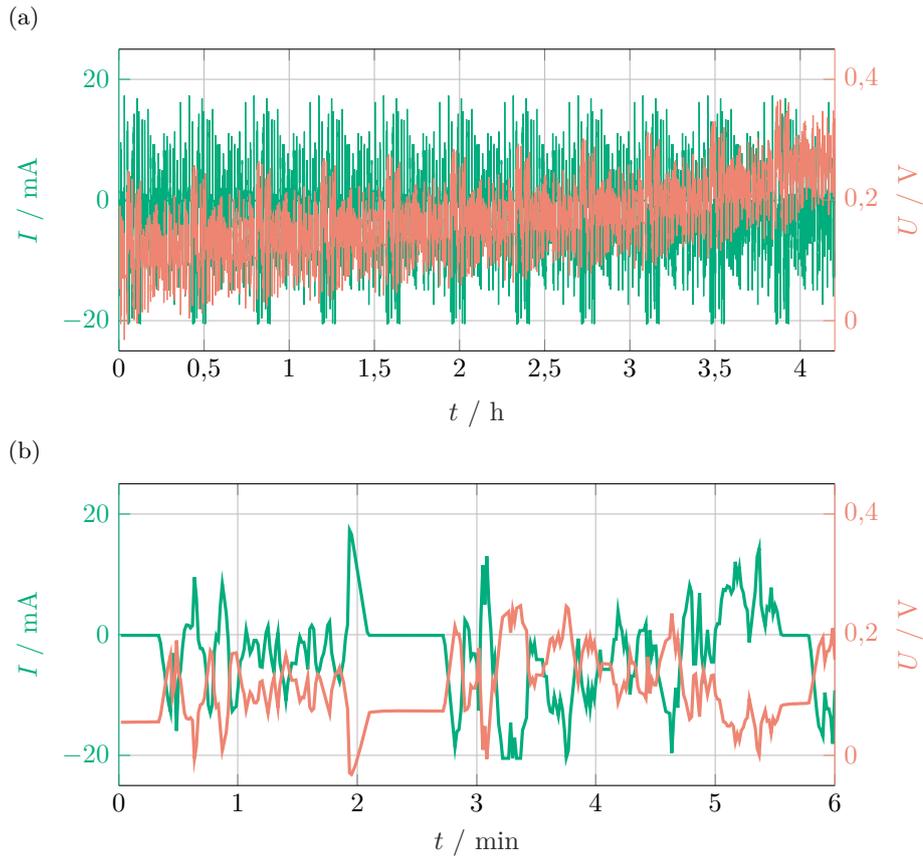


Abbildung 3.10: Strom während der Belastung mit elf konsekutiven, skalierten UDDS-Fahrzyklen und gemessene Spannung der Anodenhalbzelle (a) sowie vergrößerte Darstellung des ersten 360 s (b). Jeder Zyklus dauert 1 370 s und gibt im Sekundentakt einen Stromwert vor.

3.2.3 Zeitbereichsmessungen

Zur Validierung der Charakterisierung und der in Kapitel 5 beschriebenen Modellierung des Verhaltens auf Basis der Messungen in Unterabschnitt 3.2.1 und 3.2.2 werden die Experimentalzellen mit einem Lastprofil mit hoher Dynamik und einem statischen Profil beaufschlagt und die Spannungsantwort gemessen. Das dynamische Lastprofil entspricht dem aus den USA stammenden Fahrzyklus Urbaner Fahrzyklus, engl. *Urban Dynamometer Driving Schedule* (UDDS) [89], welcher für die Experimentalzelle angepasst wurde, sodass der maximal auftretende Strom in etwa $\pm 3C$ entspricht. Ein solcher Zyklus dauert 1 370 s und ist somit nicht ausreichend, um eine vollständige Entladung der Zelle zu bewirken. Daher werden mehrere Zyklen aneinandergesetzt. Im Fall der in Abbildung 3.10 gezeigten Messung der Anode sind elf Zyklen nötig. Das Protokoll des UDDS beinhaltet im Sekundentakt eine Information zum Laststrom, die Spannungsantwort wird mit derselben Taktung aufgezeichnet. Wie in Abbildung 3.10 (a) zu erkennen ist, verändern sich die Stromwerte auch tatsächlich im Sekundentakt, sodass eine Betrachtung der im Gesamten 4,2 h dauernden Messung nicht sinnvoll ist. Daher ist in Abbildung 3.10 (b) exemplarisch der Beginn der Messung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Überspannung dem Strom mit umgekehrten Vorzeichen direkt folgt. Grund hierfür ist die Definition der Stromrichtung. Ein dynamisches PT_1 -Verhalten, welches aufgrund des resistiv-kapazitiven Verhaltens zu erwarten wäre, ist nicht zu beobachten. Einzig in langen Ruhephasen wie zwischen 2 min und 3 min ist ein dynamischer Anteil der Spannungsantwort erkennbar. Dieser wird, wie anhand der großen Zeitkonstante zu erkennen ist, durch den Lithium-Transport im Aktivmaterial verursacht. Die dynami-

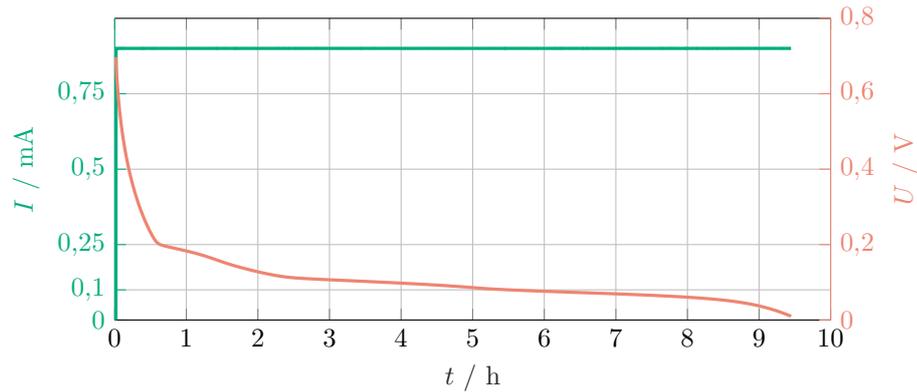


Abbildung 3.11: Konstantstrom zur Lithiierung, entspricht etwa $C/10$, und die gemessene Spannungsantwort der Anode.

schen Vorgänge an SEI und der Ladungsdurchtritt besitzen hingegen Zeitkonstanten von deutlich unter einer Sekunde (vgl. Abbildung 3.5), sodass diese dynamischen Prozesse zwischen zwei Messpunkten bereits nahezu vollständig abgeklungen sind. Aus Abbildung 3.10 (a) wird deutlich, dass die Fahrzyklen insgesamt zu einem Anstieg der mittleren Spannung und somit zu einer Delithiierung der Anode führen. Die Spannung erreicht die Grenze von $0,7\text{ V}$ nicht, würde dies jedoch im folgenden Zyklus. Die mittlere Spannung von etwa $0,25\text{ V}$ am Ende des letzten Zyklus entspricht einem DOL von etwa 5% (vgl. Abbildung 3.2). Somit wurde das Profil beendet, da ausschließlich vollständige Zyklen genutzt wurden.

Das statische Lastprofil ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Nach einer kurzen Ruhephase zu Beginn wird die Zelle mit $0,9\text{ mA}$, was für die Anode etwa $C/10$ entspricht, lithiiert. Das Lastprofil wird beendet, sobald die Spannung der Zelle kleiner als 10 mV gegenüber Li/Li^+ wird. Der Vorgang dauert etwa $9,5\text{ h}$ und ist somit etwas kürzer als aufgrund der Stromrate erwartet. Grund hierfür ist primär die Überspannung des Elektrolyten im Separator, welche aufgrund der Dicke des Separators bereits bei derart kleinen Strömen relevante Werte erreicht. Der Spannungsverlauf folgt dem Verlauf der OCV. Gleichwohl fällt insbesondere nach etwa 5 h auf, dass die IS signifikant weniger stark ausgeprägt sind als bei der Ruhespannungskennlinie. Das bedeutet, dass nicht in allen Aktivmaterialpartikeln gleichzeitig die volle IS erreicht wird. Stattdessen bildet sich ein Gradient des DOL innerhalb der Elektrode aus, da aufgrund des im Vergleich zu den Elektroden großen Widerstands des Elektrolyten die Reaktion nicht über die gesamte Dicke der Elektrode homogen, sondern örtlich verteilt unterschiedlich abläuft [64; 66]. Ein weiterer Grund sind ungleiche Partikelgrößen, welche zu lokal unterschiedlichen DOL führen können.

Beide Lastprofile wurden zusätzlich auch von Schmalzl auf die Kathode und Vollzelle angewendet [71]. Die resultierenden Spannungen sind im Anhang in Abbildung A.1 und Abbildung A.2 dargestellt.

4 Modellierungsansätze für Lithium-Ionen-Zellen

Die rein testbasierte Identifikation und Charakterisierung von elektrochemischen Systemen, deren Komponenten oder einzelnen Prozessen ist zeitaufwendig, teuer, unter Umständen gefährlich und in ihrer Aussagekraft limitiert. Dies liegt einerseits an sich in ihrem Verhalten überlappenden Prozessen und andererseits an der fehlenden Bestimmbarkeit interner, ggf. lokaler Zustände. Hierzu zählen neben dem Ladezustand auch Überspannungen, Stromverteilungen und Ionenkonzentrationen. Daher kommen Modelle zum Einsatz, welche in der Lage sind, diese internen Zustände zu identifizieren und ihren Verlauf simulativ vorherzusagen. So kann die messbasierte Charakterisierung vertieft werden, indem elektrochemisch-physikalisch begründete Modelle an die Messdaten angepasst und somit parametrierbar werden. Zudem können mithilfe darauf angepasster Modelle kritische Lastbedingungen wie Überladen oder interne Kurzschlüsse [162; 163] simuliert werden, um das Zellverhalten vorherzusagen, ohne Mensch oder Umwelt zu gefährden.

Abhängig vom Einsatzzweck des Modells und Ziel der Simulation existieren eine Vielzahl verschiedener Ansätze, welche sich im Hinblick auf Genauigkeit, Parametrierbarkeit, physikalisch-chemische Aussagekraft, Dimension und Rechenzeit signifikant unterscheiden. Daher werden im Folgenden einige technisch und wissenschaftlich relevante Modellierungsansätze vorgestellt und diskutiert.

4.1 Einteilung der Modellansätze

Die Klassifizierung von Batteriemodellen erfolgt primär gemäß der beiden Kriterien Dimension, welche den Grad der im Modell enthaltenen Ortsinformation beschreibt, und Abstraktionsgrad. *Black Box*-Modelle beschreiben das Klemmenverhalten von Strom und Spannung phänomenologisch, ohne empirische oder physikalisch-chemische Zusammenhänge im Zellinneren zu beinhalten oder beschreiben zu wollen. Stattdessen werden beispielsweise mittels Gauß-Prozessen [164], genetischen Algorithmen [165], maschinellem Lernen [166] oder neuronalen Netzen [167; 168] Aussagen über das globale Verhalten der Zelle getroffen. Die Parametrierung erfolgt in der Regel mithilfe großer Datensätze oder online während des Betriebs. Vorteilhaft sind die effiziente Berechenbarkeit sowie die Möglichkeit, das komplexe Zellverhalten beschreiben zu können, ohne sich mit den zugrundeliegenden Vorgängen zu beschäftigen. Potentielle Anwendungsgebiete sind daher insbesondere im Bereich des Energiemanagements oder für ökonomische Betrachtungen zu verorten. Für das Ziel dieser Arbeit ist die begrenzte Aussagekraft jedoch ungeeignet, weshalb *Black Box*-Modelle im Folgenden nicht weiter diskutiert werden.

Eine Stufe weniger abstrahiert sind *Grey Box*-Modelle, welche die zellinternen Vorgänge empirisch mittels möglichst einfacher mathematischer Gleichungen beschreiben. *White Box*-Ansätze zielen darauf ab, die elektrischen, physikalischen und elektrochemischen Vorgänge im Zellinneren ab-initio nachzubilden um so detaillierte Informationen zu erhalten, welche anhand des Klemmenverhaltens nicht direkt nachvollzogen werden können. Da für die vorliegende Arbeit sowohl *Grey Box*- als auch *White Box*-Modelle grundlegend sind, werden diese bzw. deren typische Vertreter im Folgenden ausführlich diskutiert.

4.2 Ersatzschaltbildmodelle

Zur Kategorie der *Grey Box*-Modelle zählen elektrische Ersatzschaltbildmodelle (ESB). Mithilfe von konzentrierten Elementen der Systemtheorie [169; 170] kann das Klemmenverhalten einer Batterie sowohl im Zeit-, als auch im Frequenzbereich beschrieben werden. Im Zeitbereich reichen die Modelle von einfachen Konstantspannungsquellen über statische ESB mit ggf. ladezustandsabhängiger Spannungsquelle und Innenwiderstand hin zu dynamischen Eintoren, welche das in Abschnitt 2.1 erläuterte PT_1 -Verhalten phänomenologisch nachbilden und den auftretenden Zeitkonstanten zellinterne Prozesse zuordnen [171; 172].

4.2.1 Grundlegende Bauelemente

Neben der Spannungsquelle zur Abbildung der Ruhespannung kommen, zur Beschreibung des kinetischen und dynamischen Verhaltens, Widerstände R , Induktivitäten L , Kapazitäten C , Warburg-Elemente W und Konstantphasenelemente CPE zum Einsatz. Außerdem sind Reihen- und Parallelschaltungen aus diesen Elementen üblich; von besonderer Relevanz sind das RC-Element sowie das ZARC-Element mit ihrer charakteristischen Zeitkonstante $\tau = RC$ bzw. $\tau = RQ$. Abbildung 4.1 stellt diese Elemente mit ihren typischen und in dieser Arbeit verwendeten Symbolen dar. Tabelle 4.1 fasst die charakterisierenden Gleichungen im Zeitbereich sowie die Übertragungsfunktionen der Elemente zusammen. Detaillierte Zusammenhänge und Herleitungen können der in der Tabelle angegebenen Literatur entnommen werden.

Widerstand R , Induktivität L und Kapazität C bedürfen als allgemein bekannte konzentrierte Elemente der Systemtheorie keiner weiteren Diskussion. Das CPE entspricht einer verteilten Kapazität [106], deren Übertragungsfunktion im Nyquist-Diagramm einer Ursprungshalbgeraden mit variabler, vom Exponenten φ abhängiger, Steigung entspricht. Es gilt somit

$$\operatorname{Im}(Z_{\text{CPE}}) = -\vartheta \cdot \operatorname{Re}(Z_{\text{CPE}}) \quad (4.1)$$

womit sich in komplexer Darstellung ein konstanter Phasenwinkel $-\vartheta$ ergibt, aus dem sich die Bezeichnung des Elements ableitet. Für $\varphi = 0,5$ und

$$Q_{\text{CPE}} = \frac{L_{\text{diff}}/D}{R} \quad (4.2)$$

geht das CPE in das semi-infinite Warburg-Element (SIW) über, welches im Nyquist-Diagramm durch eine Ursprungshalbgerade mit 45° -Winkel gegenüber der Realachse charakterisiert ist. Das SIW beschreibt semi-infinite Diffusion, d.h. Diffusion in einer eindimensionalen Geometrie, deren eine Seite beschränkt ist (beispielsweise durch eine blockierende Elektrode) und deren anderes Ende nicht existiert, d.h. unendlich weit entfernt ist. Das CPE beschreibt insofern eine Verallgemeinerung des SIW als dass Inhomogenitäten durch eine Änderung des Phasenwinkels berücksichtigt werden können. Beide Elemente werden typischerweise zur Charakterisierung von Diffusionsvorgängen eingesetzt [62; 138; 173; 174]. Sowohl CPE als auch SIW beschreiben demnach in einem realen System unmögliche Diffusionsvorgänge unbegrenzter Ausdehnung. Sie kommen zum Einsatz, wenn das elektrochemische Impedanzspektrum eines elektrochemischen Systems nicht bis zu sehr kleinen Frequenzen reicht. In diesem Fall wird die Zeitkonstante des Diffusionsvorgangs nicht erreicht. Das Impedanzspektrum im niederfrequenten Bereich besteht daher aus einem Ast mit konstantem Phasenwinkel.

Wird dagegen bis hin zu niedrigeren Frequenzen gemessen oder ist die Zeitkonstante kleiner, beispiels-

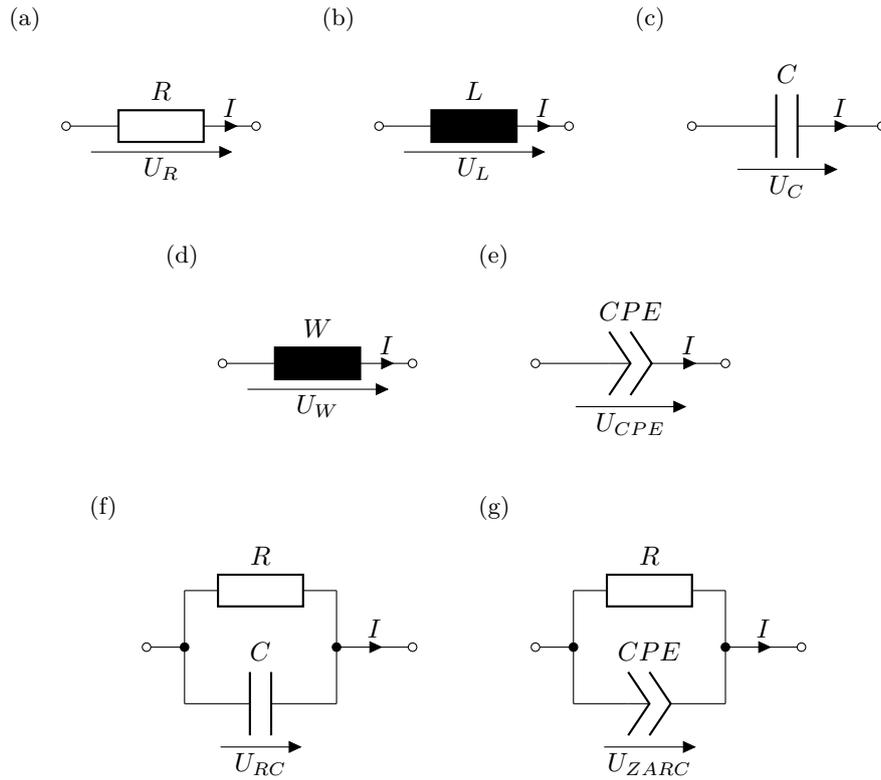


Abbildung 4.1: Häufig verwendete Ersatzschaltbildelemente: Ohmscher Widerstand (a), Induktivität (b), Kapazität (c), Warburg-Element (d), Konstantphasenelement (e), RC-Element (f) und ZARC-Element (g).

Tabelle 4.1: Zeitbereichsgleichungen und Übertragungsfunktionen häufig verwendeter ESB-Elemente.

Element	Zeitbereich	Frequenzbereich	Literatur
R	$U = RI$	$\underline{Z}_R = R$	[169]
L	$U = L\dot{I}$	$\underline{Z}_L = j\omega L$	[170]
C	$I = C\dot{U}$	$\underline{Z}_C = \frac{1}{j\omega C}$	[170]
CPE	–	$\underline{Z}_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\varphi Q_{CPE}}$	[106]
W_{SIW}	–	$\underline{Z}_{SIW} = \frac{R_W}{\sqrt{j\omega L_{diff}^2/D}}$	[106]
W_{FLW}	–	$\underline{Z}_{FLW} = R_W \frac{\tanh \sqrt{j\omega L_{diff}^2/D}}{\sqrt{j\omega L_{diff}^2/D}}$	[106; 138]
W_{FSW}	–	$\underline{Z}_{FSW} = R_W \frac{\coth \sqrt{j\omega L_{diff}^2/D}}{\sqrt{j\omega L_{diff}^2/D}}$	[106]
RC	$\dot{U}(t) = -\frac{1}{RC}U(t) + \frac{1}{C}I(t)$	$\underline{Z}_{RC} = \frac{R}{1+j\omega RC}$	[170]
ZARC	–	$\underline{Z}_{ZARC} = \frac{R}{1+(j\omega R Q_{CPE})^\varphi}$	[106]

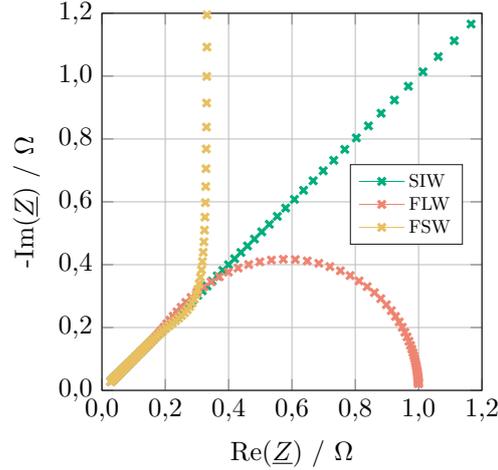


Abbildung 4.2: Nyquist-Diagramm von SIW, FLW und FSW mit normierten Parametern $D = L_{\text{diff}} = R_W = Q_{\text{CPE}} = 1$ mit 100 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkten zwischen 10 mHz und 100 Hz. Die niederfrequenten Äste von SIW und FSW sind abgeschnitten, der Verlauf bleibt identisch für beliebig niedrige Frequenzen.

weise aufgrund großer Diffusionskonstanten oder geringer Diffusionslänge in sehr kleinen Partikeln, kommen das Finite Length Warburg-Element (FLW) und das Finite Space Warburg-Element (FSW) zum Einsatz. Bei letztgenannten wird davon ausgegangen, dass der Raum, in dem die Diffusion stattfindet, nicht mehr semi-indefinit ist, sondern die beim SIW als unendlich angenommene Richtung durch eine reflektierende Grenzfläche abgeschlossen wird. Diese entspricht mathematisch einer homogenen Neumann-Randbedingung. Die Ableitung der Konzentration c der diffundierenden Spezies, welche nach Multiplikation mit dem Diffusionskoeffizienten D der Flussdichte j entspricht, ist also 0:

$$j(t, L_{\text{diff}}) = -D \frac{\partial c(t, L_{\text{diff}})}{\partial x} = 0 \quad \forall t \quad (4.3)$$

Anschaulich entspricht dieses Verhalten der radialsymmetrischen Diffusion von Teilchen in kleinen Partikeln. Da in deren Zentrum Teilchen weder entstehen noch vernichtet werden können, ist dort die Flussdichte 0.

Das FLW beschreibt die Diffusion durch ein Medium, deren zweiter Rand durch eine Dirichlet-Randbedingung

$$c(t, L_{\text{diff}}) = c_{\infty} \quad \forall t \quad (4.4)$$

eine festgelegte Konzentration c_{∞} aufweist. Somit gilt

$$\frac{\partial c(t, L_{\text{diff}})}{\partial t} = 0 \quad \forall t \quad (4.5)$$

Diese Randbedingung kann im elektrochemischen Zusammenhang als unendlich großes Elektrolytreservoir interpretiert werden, welches sich am Ende des Separators befindet, durch welchen die Diffusion stattfindet.

Im Nyquist-Diagramm schlagen sich diese unterschiedlichen Randbedingungen, wie in Abbildung 4.2 ersichtlich, unterschiedlich nieder: Während das SIW wie erläutert einer Ursprungshalbgeraden mit unendlicher Länge entspricht, folgt die Ortskurve des FLW nach anfänglicher 45°-Steigung einem

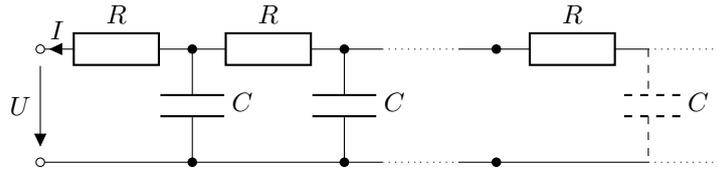


Abbildung 4.3: Darstellung von FLW mit gepunktetem Abschluss und FSW mit gestricheltem Abschluss als elektrische Ersatzschaltbilder mit einer unendlichen Zahl an Elementen.

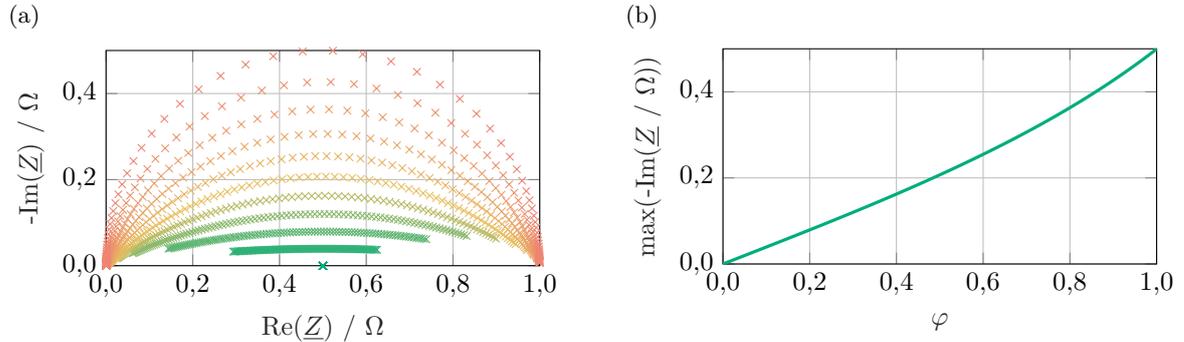


Abbildung 4.4: Nyquist-Diagramm von normierten ZARC-Elementen mit normierten $R = Q_{\text{CPE}} = 1$ und veränderlichem Exponenten φ von 0 (grün) bis 1 (rot) in Schrittweite 0,1 (a) und der Maximalwert des invertierten Imaginärteils in Abhängigkeit von φ (b). Für $\varphi = 1$ entspricht das ZARC-Element einem RC-Element.

Halbkreis: Für $f = 0$, also im Gleichstromfall nach sehr langer Einschwingphase, hat sich ein konstanter, zeitlich nicht mehr veränderlicher Konzentrationsgradient aufgebaut. Dieser Fall kann analog zur Migration von Teilchen im elektrischen Feld betrachtet werden und resultiert somit in einem rein resistivem Verhalten, das Impedanzspektrum nähert sich also der reellen Achse [173]. Im Gleichstromfall verhält sich das FSW dagegen rein kapazitiv [173]: Nach unendlich langer Zeit ist jedes endliche Ionenreservoir, wie es (in Analogie zu oben) im Zentrum eines Partikels vorhanden ist, aufgebraucht, sodass kein weiterer Fluss erzeugt werden kann. Dies entspricht im übertragenen Sinn der Entladung eines Kondensators, womit der Verlauf der Ortskurve wohlbegründet ist.

Für keine Variante des Warburg-Elements existiert eine Zeitbereichsdarstellung, da für die Übertragungsfunktionen keine geschlossene Laplace-Transformation existiert. Durch eine Diskretisierung des aus einer unendlichen Zahl differentieller Netzwerkelemente bestehenden ESB der Warburg-Elemente (vgl. Abbildung 4.3) in eine endliche Zahl an Widerständen und Kondensatoren lässt sich jedoch eine Näherungslösung finden.

Wird das CPE parallel zu einem Widerstand geschaltet, resultiert das ZARC-Element, welches im Frequenzbereich einer Verallgemeinerung des RC-Elements entspricht. Für $\varphi = 1$ sind die Elemente äquivalent und das Nyquist-Diagramm entspricht einem Halbkreis mit Durchmesser R . Für $0 \leq \varphi \leq 1$ entsteht ein mit abnehmendem φ immer stärker gestauchter Halbkreis, der schließlich für $\varphi \rightarrow 0$ gegen einen Widerstand mit dem Betrag $R/2$ konvergiert. Abbildung 4.4 (a) zeigt das charakteristische Verhalten in Abhängigkeit des Exponenten. In Abbildung 4.4 (b) ist das betragsmäßige Maximum des Imaginärteils in Abhängigkeit von φ dargestellt. Zwischen 0Ω für $\varphi = 0$ und $R/2$ für $\varphi = 1$ steigt der Wert näherungsweise linear, liegt jedoch stets leicht unterhalb der Winkelhalbierenden und ist linksgekrümmt.

Mit ZARC-Elementen werden resistiv-kapazitive Prozesse charakterisiert, deren Verhalten nicht dem eines konzentrierten RC-Elements entsprechen, sondern aufgrund von intrinsischen Ursachen wie inho-

mogener Partikelgrößenverteilung sowie örtlich verteilt stattfindenden Prozessen vom idealen Verhalten abweichen.

Das ZARC-Element ist, außer für die genannten Sonderfälle $\varphi = 0$ bzw. $\varphi = 1$, nicht geschlossen in den Zeitbereich übertragbar. Häufig wird daher für die Transformation ein ZARC-Element durch ein RC-Element mit Parametern, welche identisch zu denen im Frequenzbereich sind, verwendet. Hierbei geht die Information über die Nichtidealität verloren.

4.2.2 Zeitbereichsmodelle

Das rein ohmsche Verhalten vom Elektrolyt im Separator und in den Elektroden, Widerstände der Stromableiter und Kontaktwiderstände zwischen Partikeln sowie zwischen Partikel und Ableiter, werden durch den Widerstand R_0 dargestellt. Das resistiv-kapazitive Verhalten der dynamischen Vorgänge wird mittels RC-Elementen abgebildet. ESB enthalten im Zeitbereich ein bis drei (vgl. Abbildung 4.5), selten auch bis zu fünf [139] RC-Elemente. Da die Spannung an jedem der Elemente der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$\dot{U}_{C_i}(t) = -\frac{1}{C_i R_i} U_i(t) + \frac{1}{C_i} I_0(t) \quad (4.6)$$

folgt, ist die Wahl der Anzahl der RC-Elementen stets mit der Abwägung zwischen Genauigkeit und Berechnungsaufwand verbunden. Die Parametrierung der ESB erfolgt in der Regel durch eine Anpassung des Modells an Messungen im Zeitbereich, typischerweise Pulsbelastungen. Das beschreibende, entkoppelte Gewöhnliche Differentialgleichung (DGL)-System kann für n RC-Elemente in der Zustandsraumdarstellung einfach dargestellt werden:

$$\dot{\mathbf{U}}_C(t) = - \begin{bmatrix} \frac{1}{R_1 C_1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_2 C_2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \frac{1}{R_{n_{RC}} C_{n_{RC}}} \end{bmatrix} \mathbf{U}_C(t) + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_1} \\ \frac{1}{C_2} \\ \vdots \\ \frac{1}{C_{n_{RC}}} \end{bmatrix} I_0(t) \quad (4.7)$$

Die Parameter R_i und C_i sind DOL-abhängig. Je nach Dynamik des Klemmenstroms I_0 kann das Gleichungssystem explizit oder mit einfachen numerischen Verfahren wie dem expliziten Euler-Verfahren [175] gelöst werden.

Zudem wird im Zeitbereich die ladungsabhängige OCV berücksichtigt, welche in der Regel aus Messdaten in einer Lookup-Tabelle für diskrete SOC hinterlegt und interpoliert oder durch eine analytische Funktion angenähert wird.

Die Klemmenspannung des ESB resultiert damit in

$$U_{kl}(t) = \sum_{i=0}^{n_{RC}} U_{C_i} + R_0 I_0 + OCV \quad (4.8)$$

Aufgrund ihrer einfachen Parametrierbarkeit [176], hohen Genauigkeit [177] und geringem Berechnungsaufwand [4] sind ESB-Modelle seit langer Zeit etabliert [1; 4; 113] und werden zur Charakterisierung des Zellverhaltens [178–182], aber insbesondere in Batteriemanagementsystemen [1; 183–187] eingesetzt. Nachteilig ist die Nulldimensionalität des Ansatzes, sodass aus ESB-Modellen keine Ortsinformationen über zugrundeliegende Prozesse und Potentiale gewonnen werden können. Zudem ist die Verwendung

von ESB, wie es ihre Klassifizierung als *Grey Box*-Modell vermuten lässt, für die Erforschung und den Verständnissgewinn der grundlegenden elektrochemisch-physikalischen Vorgänge ungeeignet. Schließlich ist von der Verwendung von konzentrierten Elementen zur Charakterisierung von Prozessen in porösen Medien prinzipiell abzuraten, da diese das reale Verhalten teilweise nur unzureichend abbilden können [145].

4.2.3 Frequenzbereich

Im Frequenzbereich basieren die Modelle auf denselben, in Abbildung 4.1 bzw. Tabelle 4.1 dargestellten Elementen und Verschaltungen dieser. Da kleinere Zeitkonstanten als im Zeitbereich aufgelöst werden können [113], werden die eingesetzten Elemente durch andere Prozesse motiviert: Typischerweise werden RC-Elemente eingesetzt, um Ladungstransfer und SEI zu charakterisieren [140; 188]. Häufig werden anstatt idealer RC-Elemente auch ZARC-Elemente verwendet, um nicht ideales Verhalten genauer abbilden zu können. Mangels analytischer Übertragbarkeit können diese nicht im Zeitbereich verwendet werden. Zur Beschreibung des Feststofftransports kommen dagegen CPE oder Warburg-Elemente zum Einsatz. Diese sind ebenfalls nicht geschlossen in den Zeitbereich übertragbar.

Der größte Unterschied zur Modellierung im Zeitbereich ist die Berechnung der Modellgleichung(en). Während, wie oben gezeigt, im Zeitbereich ein DGL-System resultiert, welches Zustände beinhaltet und ausgibt, ist im Frequenzbereich das Modell durch eine geschlossene Übertragungs- bzw. Impedanzfunktion vollständig beschrieben. Die Impedanz der Serienschaltung verschiedener Elemente berechnet sich aus

$$\underline{Z}_{\text{ESB}} = \sum_i \underline{Z}_i \quad (4.9)$$

wobei \underline{Z}_i die jeweilige Impedanz der einzelnen Elemente der Serienschaltung beschreibt. Daher ist im Frequenzbereich kein direkter Rückschluss auf das Verhalten der einzelnen Zustände bzw. Elemente möglich. Gleichzeitig ist der Berechnungsaufwand massiv reduziert, da es sich bei der Impedanzfunktion um eine rein analytische, wenn auch komplexwertige, Funktion handelt.

Neben dem rein ohmschen Widerstand werden ein bis drei RC-Elemente, ein Element zur Charakterisierung des Feststofftransport und, je nach gewähltem Frequenzbereich, eine Induktivität eingesetzt [1; 106; 140; 188].

4.2.4 Anmerkung zur Modellierung von Ladungsdurchtritt und Doppelschicht

Wie in Unterabschnitt 4.2.2 und 4.2.3 erörtert, werden RC-Elemente verwendet, um die dynamischen, elektrochemisch-physikalischen Vorgänge mittels elektrischer Netzwerke nachzubilden. Während das

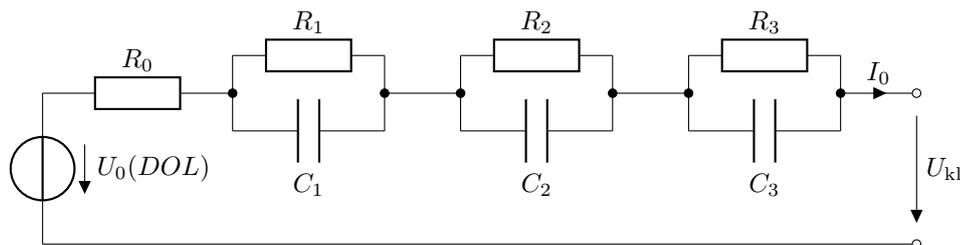


Abbildung 4.5: Erweitertes elektrisches ESB einer Lithium-Ionen-Zelle im Zeitbereich.

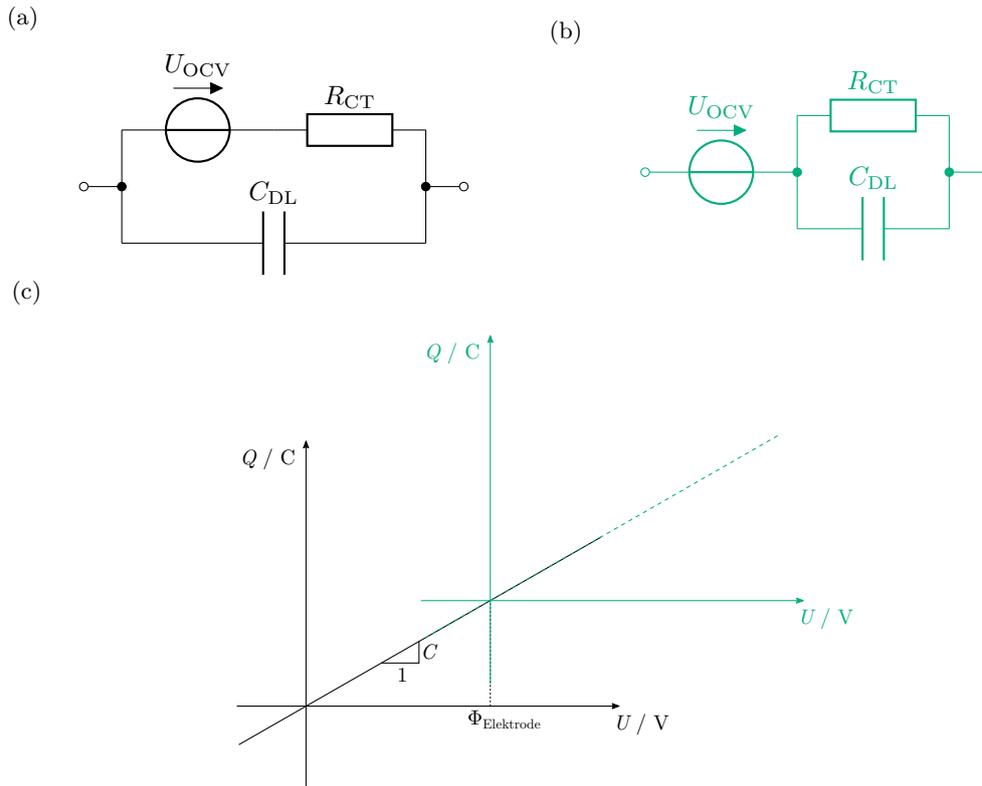


Abbildung 4.6: Elektrochemisch-physikalisch präzise Modellierung von Ruhespannung, Ladungsdurchtritt und Doppelschicht (schwarz) und typischerweise verwendeter Modellansatz (grün) (a) sowie die entsprechenden Kennlinien der Doppelschichtkapazität (b).

für die SEI auf Basis der physikalischen Eigenschaften dieser (vgl. Unterunterabschnitt 1.2.2.2) sinnvoll ist, ergibt sich für die Beschreibung von Ladungsdurchtritt und Doppelschicht als ein reines RC-Element ein Widerspruch zu Abschnitt 1.3. Aus physikalischer Sicht müsste die Modellierung wie in Abbildung 4.6 (a) dargestellt erfolgen. Hier entsteht die Doppelschicht aufgrund der Spannungsdifferenz zwischen Elektrolyt und Elektrode, welche sich aus Oberflächen-Ruhepotential und Durchtrittsüberspannung zusammensetzt. Tatsächlich wird in der Regel jedoch das in Abbildung 4.6 (b) grün dargestellte Modell verwendet. Eine Begründung für diesen Unterschied wird in der Literatur nicht genannt. In dieser Variante gibt es, anders als in der Realität, keine dauerhaft existente Doppelschicht, da diese sich über den Widerstand stets wieder entladen würde, sobald der externe Strom 0 A beträgt. Tatsächlich lassen sich die beiden Varianten einfach ineinander überführen. Hierfür ist die Kleinsignalanalyse der physikalisch motivierten Modellvariante nötig: Bei – in einem Ladezustand – konstanter Spannungsquelle verhält sich die Spannung am Kondensator bei sprunghafter Änderung des Stroms identisch, unabhängig vom Wert der Spannungsquelle. Es ergibt sich lediglich ein konstanter Offset in Höhe des Spannungsunterschieds der Quelle. Somit kann die Ladungs-Spannungs-Kennlinie (Abbildung 4.6 (c), schwarz) um jeden beliebigen Wert verschoben werden, ohne das Verhalten des Kondensators hinsichtlich der Ladungsaufnahme /-abgabe bei veränderter Spannung zu ändern. Im Speziellen gilt dieses Verhalten somit auch bei einer Verschiebung um $\Phi_{Elektrode} = U_{OCV}$. Damit entsteht das in Abbildung 4.6 (c) grün dargestellte, verschobene Koordinatensystem. Die Verschiebung wird im Modell wiederum als serielle Verschaltung des RC-Elements mit der Spannungsquelle realisiert. Diese Transformation liefert genau dann das exakt identische Ergebnis, wenn die Spannungsquelle konstant ist. In der LIB mit DOL-abhängiger Spannungsquelle wird deren Änderung somit im Doppelschicht-

verhalten im ESB-Modell nicht berücksichtigt. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da erstens die Änderung der OCV gegenüber der Dynamik des Ladungstransfers bzw. der Doppelschicht langsam ist und somit in sehr guter Näherung als stationär angenommen werden kann. Zweitens ist die Doppelschichtkapazität verglichen mit der Zellkapazität und damit der differentiellen Kapazität klein, sodass sich auch hinsichtlich der gespeicherten Ladungsmenge, welche in der Doppelschicht vorhanden, aber nicht berücksichtigt ist, kein signifikanter Unterschied ergibt.

4.3 Physiko-chemische Modellierung

Bekanntester Vertreter der physiko-chemischen *White Box*-Modelle ist der Ansatz von Marc Doyle, Thomas Fuller und John Newman [66], welche 1993 erstmals das nach Letzterem benannte Newman-Modell publizierten. Anders als in *Black*- und *Grey Box*-Ansätzen, wird das Zellverhalten nicht phänomenologisch abgebildet. Stattdessen werden die zell- und elektrodeninternen Transportprozesse und chemischen Reaktionen mit physikalisch-chemischen Gleichungen nachgebildet. Eine große Zahl späterer Veröffentlichungen [67; 162; 189–195] verwenden diesen Ansatz, häufig modifiziert oder erweitert, für verschiedene Zelltypen mit Interkalationselektroden. Dazu zählen neben Lithium-Ionen- auch Nickel-Metallhydridzellen. Zudem existieren Abwandlungen beispielsweise für Blei-Säure-Batterien [196]. Das Newman-Modell basiert auf der Theorie poröser Elektroden [9], welche zwischen fester und flüssiger Phase sowie den drei Domänen Anode, Separator und Kathode unterscheidet. In jeder der Phasen gelten spezifische mathematische bzw. physikalische Zusammenhänge. Je nach Domäne unterscheiden sich die Parameter und Kennlinien der beteiligten Komponenten. Die dreidimensionale Elektrodenstruktur wird homogenisiert: Die Elektrodenfläche wird als unendlich groß ohne Randeffekte und homogen genutzt aufgefasst. Somit reduziert sich die Betrachtung auf die eindimensionale Richtung der Ableiternormalen. Zusätzlich werden die Aktivmaterialpartikel in einer Pseudodimension abgebildet. Im Folgenden wird die Idee des physiko-chemischen Modells kompakt dargestellt, um das dieser Arbeit zugrundeliegende und in Kapitel 5 vorgestellte Modell zu motivieren. Alle Gleichungen dieses Abschnitts inklusive ausführlicher Erklärung und Herleitung finden sich in [9] und werden beispielsweise in [67; 162; 189–195] ebenfalls aufgeführt oder direkt referenziert.

4.3.1 Teilchentransport in der flüssigen Phase

Der Ionentransport zwischen den Elektroden findet im Elektrolyten statt. Dieser ist im einfachsten Fall binär und besteht demzufolge aus nur je einer Spezies Anionen und Kationen. Das Kation ist in der LIB das Li^+ , das Anion das entsprechende Gegenion des Salzes, beispielsweise das Hexafluorophosphat-Anion (PF_6^-). In der Regel ist die Annahme eines binären Elektrolyten gerechtfertigt, sodass sich der gesamte Stromfluss ausschließlich auf diese beiden Ionen aufteilt. Die Transportzahl t_+ gibt den relativen Anteil der Kationen, t_- den relativen Anteil der Anionen am Gesamtstrom an:

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + |i_-|} \quad (4.10)$$

$$t_- = \frac{|i_-|}{i_+ + |i_-|} \quad (4.11)$$

$$t_- + t_+ = 1 \quad (4.12)$$

Dieser Strom bzw. der zugrundeliegende Teilchenfluss findet aufgrund dreier Transportmechanismen statt: Migration, Diffusion und Konvektion.

Konvektion spielt in kommerziellen und technisch relevanten Elektroden keine Rolle, da Dichteunterschiede als Quelle natürlicher Konvektion innerhalb der porösen Elektroden- und Separatorstruktur vernachlässigbar gering sind. Zu Forschungszwecken gibt es jedoch auch rotierende Elektroden oder Systeme, in denen der Elektrolyt von Elektrode zu Elektrode gepumpt wird. In solchen Fällen ist die Konvektion erzwungen und muss mit betrachtet werden.

Migration beschreibt die Bewegung geladener Teilchen einer Spezies s im elektrischen Feld entlang der Feldlinien gemäß

$$\vec{N}_{m,s} = -z_s \cdot \mu_s \cdot F \cdot c_s \cdot \nabla \Phi \quad (4.13)$$

Mit der Nernst-Einstein-Relation

$$D_s = \mu_s \cdot R_{\text{gas}} \cdot T \quad (4.14)$$

folgt schließlich für die migrative Flussdichte:

$$\vec{N}_{m,s} = -z_s \cdot \frac{D_s}{R_{\text{gas}} \cdot T} \cdot F \cdot c_s \cdot \nabla \Phi \quad (4.15)$$

Somit entspricht die Migration dem differentiellen ohmschen Gesetz normiert auf die Ladung der Spezies s .

Diffusion ist der dritte Transportmechanismus im Elektrolyt und beschreibt den Teilchenfluss aufgrund von Konzentrationsunterschieden. Diese entstehen im Elektrolyt, wenn an einer Elektrode Ionen interkalieren und somit nicht mehr im Elektrolyt vorhanden sind und an der anderen Elektrode Ionen deinterkalieren, sodass dort lokal ein Ionenüberschuss im Elektrolyt vorhanden ist. Das Fick'sche Gesetz

$$\vec{N}_{d,s} = -D_s \cdot \nabla c_s \quad (4.16)$$

beschreibt diesen Prozess. Da für Diffusionsprozesse Massenerhaltung gilt, folgt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_{d,s} = D \Delta c_s \quad (4.17)$$

In verdünnten Lösungen lässt sich der Gesamtfluss \vec{N}_s der Spezies s aus der Superposition von Diffusion und Migration berechnen. Es gilt

$$\vec{N}_s = \vec{N}_{m,s} + \vec{N}_{d,s} \quad (4.18)$$

Hieraus folgt die Massenbilanz in der flüssigen Phase:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_s + R_s \quad (4.19)$$

In konzentrierten Elektrolyten, in denen die Ionenkonzentration so groß ist, dass die Ionen untereinander wechselwirken, ist die Superposition aus Migration und Diffusion unzulässig. In diesem Fall wird ein Korrekturterm, welcher in [9] ausführlich hergeleitet wird, ergänzt. Für die Massenbilanz resultiert

$$\frac{\partial c_{1,s}}{\partial t} = \nabla(D_{1,s} \cdot \nabla c_{1,s}) - \frac{\vec{i}_1 \cdot \nabla t_s^0}{z \cdot \nu_+ \cdot F} \quad (4.20)$$

Die in Gleichung (4.20) benötigte Stromdichte \vec{i}_1 kann, wie in [9] gezeigt, für einen binären Elektrolyt folgendermaßen berechnet werden:

$$\vec{i}_1 = -\kappa \cdot \nabla \Phi + \frac{2\kappa R_{\text{gas}} T}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_1} \right) \cdot (1 - t_+) \nabla \ln(c_1) \quad (4.21)$$

Gleichung (4.21) korrigiert somit das differentielle ohmsche Gesetz um einen Term, welcher die Hemmung des Stromflusses aufgrund der Wechselwirkung der Ionen untereinander beschreibt.

In den porösen Elektroden nimmt, bedingt durch die Porosität $\varepsilon_1 < 1$, die für den Transport zur Verfügung stehende Querschnittsfläche ab. Um dennoch mit den geometrischen Werten der Zelle arbeiten zu können, werden für die Diffusionskonstante und die Leitfähigkeit des Elektrolyten Effektivwerte bestimmt. Hierzu wird häufig die Bruggeman-Korrektur, welche einen empirischen Zusammenhang zwischen effektiven und theoretischen Parameterwerten mithilfe von Porosität ε_1 und Tortuosität τ_T herstellt, verwendet:

$$D_{1,\text{eff}} = D_1 \cdot \frac{\varepsilon_1}{\tau_T} \quad (4.22)$$

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa \cdot \frac{\varepsilon_1}{\tau_T} \quad (4.23)$$

$$\frac{\varepsilon_1}{\tau_T} = \varepsilon_1^{1,5} \quad (4.24)$$

Für die Massenbilanz ohne Ionenquelle / -senke im Separator folgt somit

$$\varepsilon_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} = \nabla \left(D_{1,\text{eff}} \cdot \nabla c_1 - \frac{\vec{i}_1 \cdot t_+}{F} \right) \quad (4.25)$$

In den Elektroden muss zudem der Reaktionsterm gemäß Gleichung (4.19) berücksichtigt werden:

$$\varepsilon_1 \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} = \nabla \left(D_{1,\text{eff}} \cdot \nabla c_1 - \frac{\vec{i}_1 \cdot t_+}{F} \right) + R_1 \quad (4.26)$$

4.3.2 Teilchentransport in der festen Phase

In der festen Phase finden zwei Teilchentransportmechanismen statt.

Elektronenleitung. Aufgrund der Elektronenleitung fließen Elektronen zu den Li^+ , um diese zu reduzieren bzw. von ebenjenen nach der Oxidation weg. Gemäß dem differentiellen ohmschen Gesetz gilt somit

$$\vec{i}_{\text{so}} = -\sigma \cdot \nabla \Phi_{\text{so}} \quad (4.27)$$

für den Elektronentransport.

Transport im Aktivmaterial. Zudem werden die Lithium-Teilchen nach der Interkalation von der Partikeloberfläche weg bzw. vor der Deinterkalation zu ebendieser hin transportiert. Nach Newman [9; 66; 67] ist dieser Prozess getrieben vom Konzentrationsgradienten des Lithiums in der festen Phase und somit diffusiver Natur. Dementsprechend erfolgt die mathematische Beschreibung analog zur Diffusion im Elektrolyt. Da zudem die Partikel in der Regel als ideal kugelförmig mit konstantem Radius angenommen werden, kann durch Transformation in Kugelkoordinaten und Ausnutzen der Radialsymmetrie auch hier eindimensional verfahren werden [66]:

$$\frac{\partial c_{\text{so}}}{\partial t} = D_{\text{so}} \cdot \Delta c_{\text{so}} = D_{\text{so}} \cdot \left(\frac{\partial^2 c_{\text{so}}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_{\text{so}}}{\partial r} \right) \quad (4.28)$$

4.3.3 Phasenkopplung

Für die beiden Elektrodendomänen müssen feste und flüssige Phase schließlich gekoppelt werden, um den Stromfluss von einer Elektrode zur anderen zu ermöglichen. Hierzu wird die Idee der pseudo-zweidimensionalen Modellierung formuliert: An jedem Punkt der x -Dimension innerhalb der Elektroden berührt ein Partikel mit eigener r -Dimension die eindimensionale x -Achse. So entsteht für jedes x eine eigene r -Dimension der festen Phase. Abbildung 4.7 illustriert diesen Zusammenhang der Dimensionen.

Die eigentliche Kopplung erfolgt durch die Ladungsdurchtrittsreaktion mittels Butler-Volmer-Kinetik [66; 67]. Der Zellstrom und somit die Stromdichte zwischen den vom Newman-Modell typischerweise nicht berücksichtigten Ableitern muss sich für jedes x zwischen flüssiger und fester Phase aufteilen:

$$\vec{i}_{\text{Zelle}} = \vec{i}_1 + \vec{i}_{\text{so}} \quad (4.29)$$

In den Elektroden findet aufgrund der Reaktion ein Austausch zwischen elektronischem Strom im Aktivmaterial und ionischem Strom im Elektrolyt statt. Aufgrund der geltenden Ladungserhaltung müssen diese sich betragsgleich mit umgekehrtem Vorzeichen verändern:

$$-\nabla \vec{i}_1 = \nabla \vec{i}_{\text{so}} \quad \text{mit } \nabla = \frac{\partial}{\partial x} \quad (4.30)$$

Gleichzeitig entspricht dieser Term, normiert um die Ladung der Ionen, der lokalen Reaktionsrate

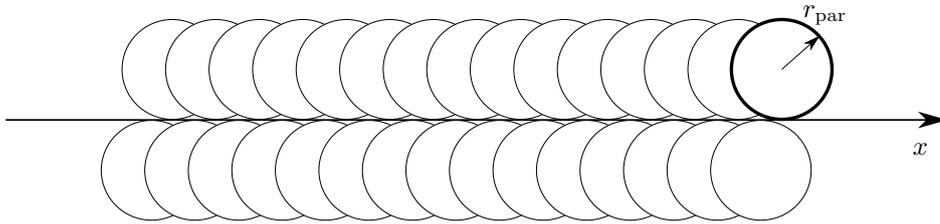


Abbildung 4.7: Veranschaulichung der pseudo-Zweidimensionalität nach [197].

R_1 . Da diese im Separator 0 ist und es gerade die charakteristische Eigenschaft des Separators ist, Elektronenleitung zu unterbinden, gilt in dessen Domäne:

$$\nabla \vec{i}_1 = \nabla \vec{i}_{\text{so}} = 0 \quad (4.31)$$

$$\vec{i}_{\text{Zelle}} = \vec{i}_1 \quad (4.32)$$

$$\vec{i}_{\text{so}} = 0 \quad (4.33)$$

In den Elektroden kann die Reaktionsrate der x -Dimension mit der Durchtrittsfluss- und Durchtrittsstromdichte an der Partikeloberfläche der r -Dimension mithilfe der spezifischen Partikeloberfläche a in Verbindung gebracht werden:

$$R_1 = a \cdot j_n = \frac{i_n}{z_s F} \quad (4.34)$$

$$a = \frac{A_{\text{Partikel}}}{V_{\text{Partikel}}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_{\text{par}}^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{r_{\text{par}}^3}{\varepsilon_{\text{so}}}} = 3 \cdot \frac{\varepsilon_{\text{so}}}{r_{\text{par}}} \quad (4.35)$$

i_n wiederum kann aus der Butler-Volmer-Gleichung (1.10) mit der Überspannung $\eta_{CT} = \Phi_{\text{so}} - \Phi_1 - E_{\text{eq}}$ ermittelt werden.

Schließlich bedarf es einer Zahl an physikalisch und geometrisch begründeten Randbedingungen sowie Startwerten, damit das vorliegende partielle Differentialgleichungssystem (PDGL) gelöst werden kann. Diese sind beispielsweise in [9; 66; 67] ausführlich diskutiert und werden an dieser Stelle nicht explizit diskutiert, da sie für das Grundverständnis der Modellidee eine untergeordnete Rolle spielen.

Das Newman-Modell wird insbesondere für grundlegende und naturwissenschaftliche Forschungsfragen angewandt. Beispiele sind das Verhalten der Impedanz während der Relaxation [64], das Verhalten bei Überladung [198], nicht messbare Prozesse wie Feststofftransport [199], die Untersuchung von lokalen Potentialen [200] und Stromverteilungen [201] oder das Verhalten bei Kurzschlüssen [202]. Da das zugrundeliegende PDGL-System nicht analytisch lösbar ist, werden aufwendige numerische Verfahren wie die Finite-Elemente-Methode (FEM) benötigt. Hieraus resultiert ein im Vergleich zu *Grey Box*-Modellen signifikant größerer Berechnungsaufwand, sodass das Newman-Modell für Echtzeitanwendungen ungeeignet ist. Gleichwohl gibt es Forschungsvorhaben mit dem Ziel, mittels Dimensionsreduktion und Ersetzen von PDGL durch Polynome das Newman-Modell auf Mikrocontrollern echtzeitfähig berechnen zu können [203].

4.4 Verwendung und Limitierung der Modellansätze

Die beiden, in Abschnitt 4.2 und Abschnitt 4.3 erläuterten und diskutierten, Modellansätze unterscheiden sich grundsätzlich hinsichtlich ihrer wesentlichen Eigenschaften:

- **Rechenzeit.** Das ESB ist aufgrund der Struktur mit entkoppelten DGL schnell und mithilfe einfacher Methoden lösbar, wohingegen das Newman-Modell aufgrund der PDGL aufwendige mathematische Verfahren benötigt. Echtzeitfähigkeit ist in der Regel nur für das ESB gegeben.
- **Parametrierbarkeit.** Während das ESB mithilfe standardisierter Messverfahren im Zeit- und Frequenzbereich leicht parametrierbar ist, sind für das Newman-Modell eine Vielzahl physikalischer und geometrischer Parameter notwendig. Verschiedene dieser Größen wirken sich bei gegebenem Lastprofil häufig sehr ähnlich auf das Klemmenverhalten aus, sodass eine eindeutige Parametrierung einen großen Aufwand sowohl hinsichtlich elektrischer, aber auch physikalischer und geometrischer Messverfahren erfordert.
- **Interpretierbarkeit.** Da das ESB nur aus wenigen elektrischen Netzwerkelementen besteht, ist die Interpretierbarkeit von Parametern, Überspannungen und Zusammenhängen begrenzt. Durch die Zuweisung verschiedener Elemente zu den dominanten Zellprozessen ist eine Charakterisierung und Quantifizierung dieser Prozesse hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens möglich, die Ergründung der Ursache etwaiger Beobachtungen beschränkt sich auf die Interpretation von

Strom- und Spannungsverläufen. Durch die Verwendung grundlegender, die ablaufenden Prozesse beschreibender, physikalischer Gleichungen erlaubt das Newman-Modell die Analyse physikalisch-chemischer Größen. Hierzu zählen insbesondere Potentiale und Konzentrationen. Dadurch können – bei korrekter Parametrierung – die internen Zustände bei verschiedensten Betriebszuständen beobachtet werden. Hieraus sind Schlüsse hinsichtlich der Betriebsstrategie, aber auch des Zelldesigns möglich.

- **Ortsinformation.** Das ESB enthält durch die Verwendung verteilter Elemente, beispielsweise des Warburg-Elements, im Frequenzbereich implizit eine Ortsauflösung. Diese wirkt jedoch nur unidirektional auf das Klemmenverhalten und lässt sich nicht in den Zeitbereich übertragen. Ein umgekehrter Rückschluss vom Klemmenverhalten auf die ortsaufgelösten Zustände innerhalb der porösen Elektrode ist nicht möglich. Im Gegensatz dazu beinhaltet das Newman-Modell genau diese Information sowohl in Normalenrichtung des Stromableiters als auch in radialer Richtung innerhalb der Aktivmaterialpartikel. Weiterhin gibt es Veröffentlichungen zu einer Erweiterung des Newman-Modells für zwei- und dreidimensionale Studien, welche neben der Ableiternormalen auch die Elektrodenfläche und die in dieser auftretenden Effekte und Inhomogenitäten abbilden.
- **Gültigkeitsbereich.** Da das ESB das Verhalten mithilfe eines abstrahierten elektrischen Netzwerkes nur phänomenologisch beschreibt, ist es ausschließlich innerhalb des parametrisierten Bereichs gültig. Dies betrifft sowohl den Ladezustand als auch die Temperatur, Spannungs- und Stromgrenzen. Eine Extrapolation über diese Grenzen hinaus und eine damit einhergehende Interpretation von Simulationsergebnissen ist in der Regel nicht zulässig. Da die Parametrierung anhand einzelner Stützstellen des DOL bzw. SOC erfolgt und die Parameterwerte zwischen den Stützstellen interpoliert werden, unterliegen die Parameter der Annahme, dass es zwischen den Stützstellen keine stark nichtlinearen Veränderungen gibt. Gegensätzlich dazu können mithilfe des Newman-Modells, sofern die Parametrierung physikalisch korrekt ist, auch Aussagen über das Betriebsverhalten in Zustands- und Lastfällen außerhalb des parametrisierten Bereichs getroffen werden. Da die zugrundeliegenden, elektrochemisch-physikalischen Gleichungen immer gleichermaßen gelten, ist eine Extrapolation grundsätzlich zulässig. Es ist gleichwohl zu beachten, dass auch das Newman-Modell Grenzen hinsichtlich des Gültigkeitsbereichs unterworfen ist. So sind Nebenreaktionen, welche bei Überladung oder Tiefenentladung auftreten, im Grundmodell nicht berücksichtigt. Dazu zählt auch LM. Durch Modellerweiterung können diese Effekte berücksichtigt und der Gültigkeitsbereich entsprechend erweitert werden.
- **Anwendungsbereich.** Aufgrund der oben genannten, grundlegenden Unterschiede der Modellierungsansätze unterscheiden sich auch die Einsatzgebiete. ESB werden dort eingesetzt, wo mit geringem Rechen- und Zeitaufwand präzise Aussagen über das elektrische Verhalten getroffen werden müssen. Hierzu zählt insbesondere das BMS. Darüber hinaus kommen die ESB auch zur Charakterisierung des elektrischen Verhaltens von Zellen, Elektroden oder einzelnen Prozessen sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich aufgrund der leichten Parametrierbarkeit zum Einsatz. Das Newman-Modell und andere elektrochemisch-physikalische Ansätze werden verwendet, um die zellinternen Prozesse nachzuvollziehen und zu quantifizieren. Zudem dient diese Modellklasse zum Elektroden- und Zelldesign sowie zur Simulation extremer Betriebsbedingungen wie internen oder externen Kurzschlüssen.

Somit weisen beide Modelle verschiedene Vor-, aber auch Nachteile auf. Für unterschiedliche Anwendungen ist ein Modell wünschenswert, welches die Vorteile beider Modellierungsansätze vereint und gleichzeitig deren Nachteile minimiert. Ein echtzeitfähiges, leicht parametrierbares Modell, welches

ortsaufgelöste, elektrochemisch-physikalische Zustände im Inneren der Elektrode ermitteln kann, böte ein breites Anwendungsspektrum von BMS-Applikationen über Designstudien hinsichtlich der Elektrodengeometrie bis hin zur Simulation von extremen Last- und Fehlerfällen.

Im nachfolgenden Kapitel wird ein solches Modell entwickelt, vorgestellt und detailliert beschrieben, welches die meisten der hier genannten Eigenschaften besitzt und damit die genannten Funktionen erfüllen kann.

5 Diskrete Elektrochemische Modellierung

In der vorliegenden Arbeit soll ein Modellansatz untersucht und weiterentwickelt werden, welcher die Vorteile der in Kapitel 4 betrachteten und in Forschung und Industrie bewährten Modelle zusammenführt und gleichzeitig deren Nachteile minimiert. Ziel ist es, die zugrundeliegenden elektrochemisch-physikalischen Mechanismen und Vorgänge örtlich verteilt darzustellen, um Informationen über nicht messbare interne Zellzustände wie lokale Stromverteilung, Überspannungen sowie die Verteilung des DOL in der Elektrode zu erhalten. Das Leiterbahnmodell, *engl. transmission line model* (TLM), welches ursprünglich für Wechselstrom-Übertragungsnetze erdacht wurde [204–207] und auch als Kettenleitermodell bekannt ist, wird bereits seit den 1960er Jahren [208] für die Charakterisierung von porösen Elektroden im Frequenzbereich [209–213] verwendet. Das Einsatzspektrum reicht von chemischen Reaktoren über Doppelschichtkondensatoren hin zu Primär- und Sekundärbatterien. Literatur zur Anwendung im Zeitbereich ist spärlich vorhanden [56; 99; 100; 214; 215] und konzentriert sich auf sehr spezifische Fragestellungen wie die Charakterisierung von LM [56] oder die Nachbildung bestimmter Lastfälle [100].

Im Folgenden wird die Modellidee ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit am Beispiel des Anodenmodells vorgestellt sowie die Charakteristika der Implementierung im Frequenz- und Zeitbereich diskutiert. Anschließend wird das Modell anhand der Messungen aus Abschnitt 3.2 parametrisiert und die Modellgüte validiert. Schließlich erfolgt – basierend auf der Abschlussarbeit von Schmalzl [71] – die Erweiterung des Anodenmodells auf die Kathode und Vollzelle.

5.1 Modellidee

In Abbildung 5.1 ist die allgemeine Struktur eines Leiterbahnmodells dargestellt: Die Pole des Zweitports sind durch zwei leitfähige Pfade, welche einen Impedanzbelag aufweisen, miteinander verbunden. Zwischen den Pfaden befindet sich eine unendliche Zahl an infinitesimalen Koppelementen, welche im Allgemeinen keiner Einschränkung bezüglich ihrer Natur unterliegen - sei es Passivität, Zeitinvarianz, Dynamik oder Linearität. Aufgrund der Struktur des TLM wird, obwohl es sich im elektrotechnischen Sinne um ein 0D-ESB handelt, dem Modell Ortsinformation entlang der Richtung der leitfähigen Pfade zwischen den Klemmen der linken und der rechten Seite zugewiesen. Somit kann eine orts aufgelöste 1D-Darstellung von Strömen und Spannungen eines Systems, welches durch ein solches TLM repräsentiert wird, gewonnen werden.

Für die Anwendung des TLM zur Charakterisierung und Modellierung von porösen Elektroden wird, analog zum in Abschnitt 4.3 eingeführten Newman-Modell, die Elektrodenfläche als sehr groß im Vergleich zur Dicke angenommen, sodass Randeffekte vernachlässigt werden können. Somit entspricht das TLM der Struktur einer realen Elektrode: Die beiden parallelen Pfade entsprechen der Elektronenleitung in der festen Phase und der Ionenleitung im Elektrolyt. Die Querspfade repräsentieren die Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche sowie den Massentransport im Aktivmaterial, jeweils verteilt über die Dicke der Elektrode. Damit ist die eindimensionale Darstellung der Elektrode in x -Richtung analog zum Newman-Modell möglich. Da typischerweise (vgl. Kapitel 1) davon ausgegangen wird, dass

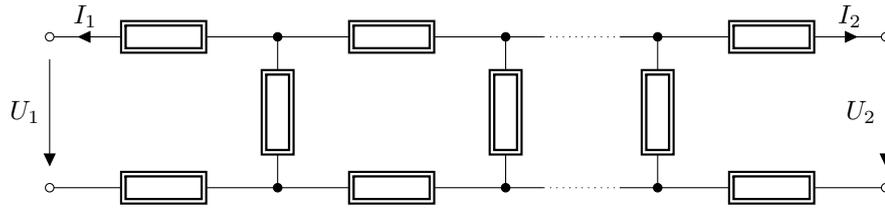


Abbildung 5.1: Allgemeine Darstellung des TLM mit zwei parallelen Leitern und einer Kopplung dieser Leiter mit einer unendlichen Zahl infinitesimaler Querspfade. Die Elementsymbole repräsentieren beliebige Elemente oder jedwede Kombinationen dieser.

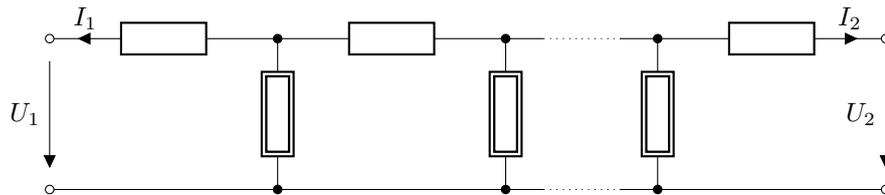


Abbildung 5.2: Reduzierte Darstellung des TLM mit ohmschem ionischen Widerstand des Elektrolyten und vernachlässigtem elektronischen Widerstand der Elektroden.

sich sowohl die Elektrode in Bezug auf die Elektronenleitung als auch der Elektrolyt in Bezug auf den Ionentransport hauptsächlich resistiv verhalten, können die Elemente der beiden parallelen, horizontalen Pfade durch ohmsche Widerstände repräsentiert werden.

In der Literatur sind, insbesondere zu Veröffentlichungen zum Newman-Modell, bei welchem die Werte explizit als Modellparameter notwendig sind, Leitfähigkeiten für Elektrodenmaterialien und Elektrolyte angegeben. Für Graphit findet sich nahezu durchgehend ein Wert von 100 S/m [63; 67; 90; 199; 203; 216]. Selten werden auch andere Werte wie beispielsweise 10 S/m [64] angegeben. Für Kathoden ist dagegen die Schwankungsbreite deutlich größer: Peterson et al. [217] haben für LCO einen Wert von bis zu 2 S/m gemessen, allerdings finden sich auch Werte wie $0,5 \text{ S/m}$ [63]. Für LMO wird häufig analog zu Graphit 100 S/m angegeben [67; 218]. NMC wird mit stark schwankenden Werten von $0,17 \text{ S/m}$ [219] (NMC 811) bis zu 10 S/m für NMC 111 [90] parametrisiert. Viele Veröffentlichungen differenzieren zudem nicht zwischen verschiedenen Kathodenmaterialien und geben 10 S/m [64; 199; 216] an. Anzumerken ist, dass die Leitfähigkeit der Kathoden nicht primär vom eingesetzten Aktivmaterial abhängt, sondern von der Menge des zugegebenen Leitadditivs, da die intrinsische Leitfähigkeit der Lithium-Oxide selbst um Größenordnungen geringer ist als die in der Elektrode erreichten [54; 55]. Valøen et al. [220] konnten die Leitfähigkeit von LiPF_6 -basierten Elektrolyten experimentell bestimmen: Abhängig von der Elektrolytkonzentration sind Werte bis zu 1 S/m bei Raumtemperatur erzielbar. Hier ist zusätzlich zu bedenken, dass sich diese Leitfähigkeit in der realen, porösen Elektrode aufgrund der Porosität von typischerweise etwa 30 % bis 40 % sowie der Tortuosität weiter verringert und deutlich unter der Hälfte des theoretischen Wertes liegt. Damit ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten um mehr als eine Größenordnung kleiner als die der Anode und – je nach Studie – bis zu einer Größenordnung kleiner als die der Kathode. Damit hat der elektronische Widerstand verglichen mit dem ionischen einen äußerst geringen Einfluss auf das Zellverhalten und kann somit im Modell unberücksichtigt bleiben, woraus Abbildung 5.2 als reduzierte Modellstruktur resultiert. Die so erhaltene Struktur wirkt sich besonders vorteilhaft hinsichtlich des resultierenden Gleichungssystems im Zeitbereich aus, wie in Abschnitt 5.3 dargestellt wird.

Somit verbleibt die Beschreibung der Querspfade unter Zuhilfenahme der Kenntnisse über die Elektrolyt-Elektrode-Grenzfläche sowie der Aktivmaterialpartikel. Abbildung 5.3 veranschaulicht das Modell

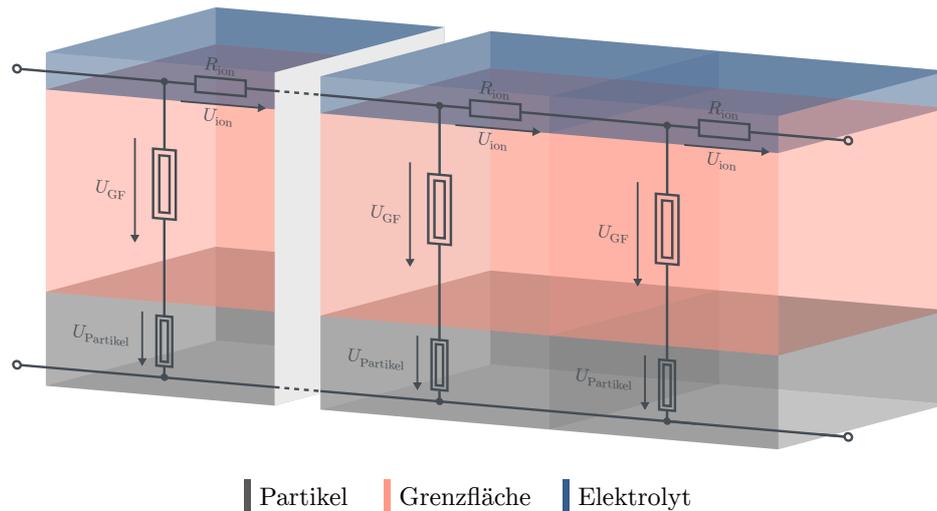


Abbildung 5.3: Geometrische, nicht maßstäbliche Darstellung des reduzierten TLM mit Grenzflächen (GF)- und Partikelüberspannung sowie der flüssigen Phase, der festen Phase und der dazwischenliegenden Grenzfläche.

geometrisch und mit Fokus auf die poröse Struktur. Durch die Darstellung als gemischt leitendes Netzwerk treffen im Bereich des Partikels die Ionen und Elektronen aufeinander, welche im gemeinsamen Netzwerk nicht getrennt dargestellt werden.

Da sich Anode und Kathode hinsichtlich der stattfindenden Prozesse unterscheiden, wird im Folgenden zunächst das Grenzflächenmodell der Anode hergeleitet und später in Unterabschnitt 5.6.1 für die Kathode angepasst. Wie in Kapitel 1 diskutiert und mittels eDRT in Unterabschnitt 3.2.2 nachgewiesen, müssen für graphitische Anoden der Ladungsdurchtritt sowie die SEI berücksichtigt werden. Im hier entwickelten Modell werden beide Prozesse durch je ein RC-Element charakterisiert. Analog zum ESB werden beide RC-Elemente in Serie geschaltet. Gemäß den Beobachtungen aus Unterabschnitt 3.2.2 mithilfe der DRT entspricht diese seit langem verwendete Serienschaltung zudem dem tatsächlichen elektrochemischen Verhalten und kann somit als zulässig für das TLM bewertet werden. Dieser Schritt der Modellentwicklung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Zudem ist dort den Vorgängen im Aktivmaterial ein spezifisches Element zugeordnet. Dieses soll, gemäß der üblichen Verwendung in ESB und im Einklang mit Beobachtungen aus Messungen, DRT und eDRT, der Charakteristik eines Warburg-Elements entsprechen.

Gemäß Abbildung 4.3 kann das Warburg-Element als Reihen-Parallelschaltung von Widerständen und Kondensatoren dargestellt werden. Beim Vergleich von Abbildung 4.3 mit Abbildung 5.2 fällt zudem auf, dass ebenjene Darstellung des Warburg-Elements einem TLM entspricht, bei welchem die Querverbindungen ausschließlich aus Kapazitäten bestehen. Dieser Zusammenhang gilt zunächst ausschließlich im Frequenzbereich. Wie von Guo et al. [60] gezeigt wurde, können die differentiellen, ladezustandsabhängigen Kapazitäten im Großsignal durch die OCV ersetzt werden (vgl. Unterabschnitt 1.2.4 und Unterabschnitt 2.2.2.6). Da der Teilchentransport im Aktivmaterial in jedem der Querverbindungsarme stattfindet, muss sich auch in jedem der Zweige ein entsprechendes Transportmodell befinden. Somit ist im eigentlichen, 1D-TLM in jeder Querverbindung ein weiteres TLM, weshalb die Struktur auch TLM-in-TLM-Ansatz genannt wird. Die geometrische Interpretation und Dimension ist damit analog zum Newman-Modell, welches ebenso für jedes x eine eigene Partikeldomäne definiert. Das hier vorgestellte Modell entspricht demnach ebenfalls einer pseudo-zweidimensionalen Darstellung

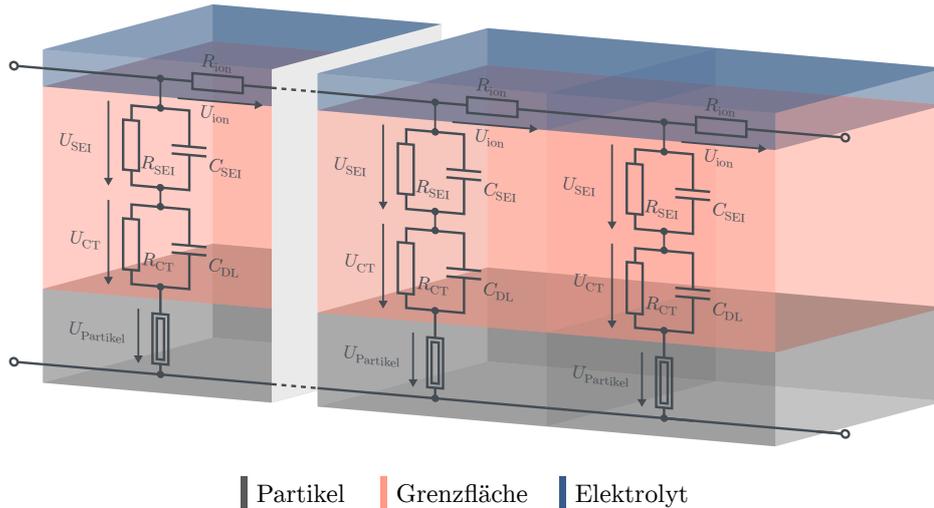


Abbildung 5.4: Geometrische, nicht maßstäbliche Darstellung des reduzierten TLM mit CT, SEI und Partikelüberspannung sowie der flüssigen Phase, der festen Phase und der dazwischenliegenden Grenzfläche.

der Elektrode.

Schließlich müssen Randbedingungen definiert werden: Die Elektrode ist begrenzt durch den Ableiter, welcher leitfähig für Elektronen, aber nicht für Ionen ist, sowie durch den Separator, welcher sich umgekehrt verhält, also permeabel für Ionen ist, aber elektrisch isoliert. Dementsprechend muss am Übergang von Elektrode zum Ableiter der Strom im ionischen Pfad 0 A sein, während der im elektronischen Pfad mit dem Klemmenstrom übereinstimmt. Umgekehrt ist am Separator der elektronische Strom 0 A, während der ionische Pfad den Gesamtstrom trägt. Technisch bedingt kann in Standard-Zellen, welche nicht zu Forschungszwecken modifiziert wurden, zudem am Ableiter nur das Potential der Elektrode, jedoch nicht des Aktivmaterials, gemessen werden. Auch hier verhält sich der Separator umgekehrt, da mithilfe einer Referenzelektrode das Elektrolytpotential, jedoch nicht das Elektrodenpotential gemessen werden kann. Dementsprechend wird das Zwei- zum Eintor und ist in Abbildung 5.5 (a) dargestellt. Hier ist ein ohmscher Widerstand R_0 zur Modellierung des resistiven Verhaltens des Separators hinzugefügt. Bei R_0 handelt es sich um ein konzentriertes Bauteil, da der Ladungstransport im Separator ausschließlich ionisch ist und es hier somit keine örtlich verteilten Prozesse wie den Phasenübergang, welcher die örtlich verteilte Modellierung der Elektrode gerade notwendig macht, gibt.

Das Modell ist, zumindest im Zeitbereich, mit einer unendlichen Anzahl an differentiellen Elementen nicht lösbar, da hieraus immer eine unendliche Zahl an Gleichungen resultiert. Aus diesem Grund wird die Struktur diskretisiert: Anstatt unendlich vieler, infinitesimal kleiner Bereiche werden die Elektrode in $n \in \mathbb{N}$ Abschnitte endlicher Länge (vgl. Abbildung 5.5 (a)) sowie die Aktivmaterialpartikel in $m \in \mathbb{N}$ Kugelschalen mit endlichem Radius unterteilt. Die entsprechenden diskreten Partikelmodelle sind in Abbildung 5.5 (b) für den Zeitbereich mit OCV und im Frequenzbereich in Abbildung 5.5 (c) mit differentieller Kapazität aus der Kleinsignalnäherung (vgl. Unterabschnitt 1.2.4) dargestellt. Im Folgenden werden, ausgehend vom in diesem Abschnitt vorgestellten, diskreten elektrochemischen Elektrodenmodell, die das Netzwerk beschreibenden Gleichungen hergeleitet und erläutert. Da sich die resultierenden mathematischen Zusammenhänge grundlegend unterscheiden, werden Frequenz- und Zeitbereich voneinander getrennt betrachtet.

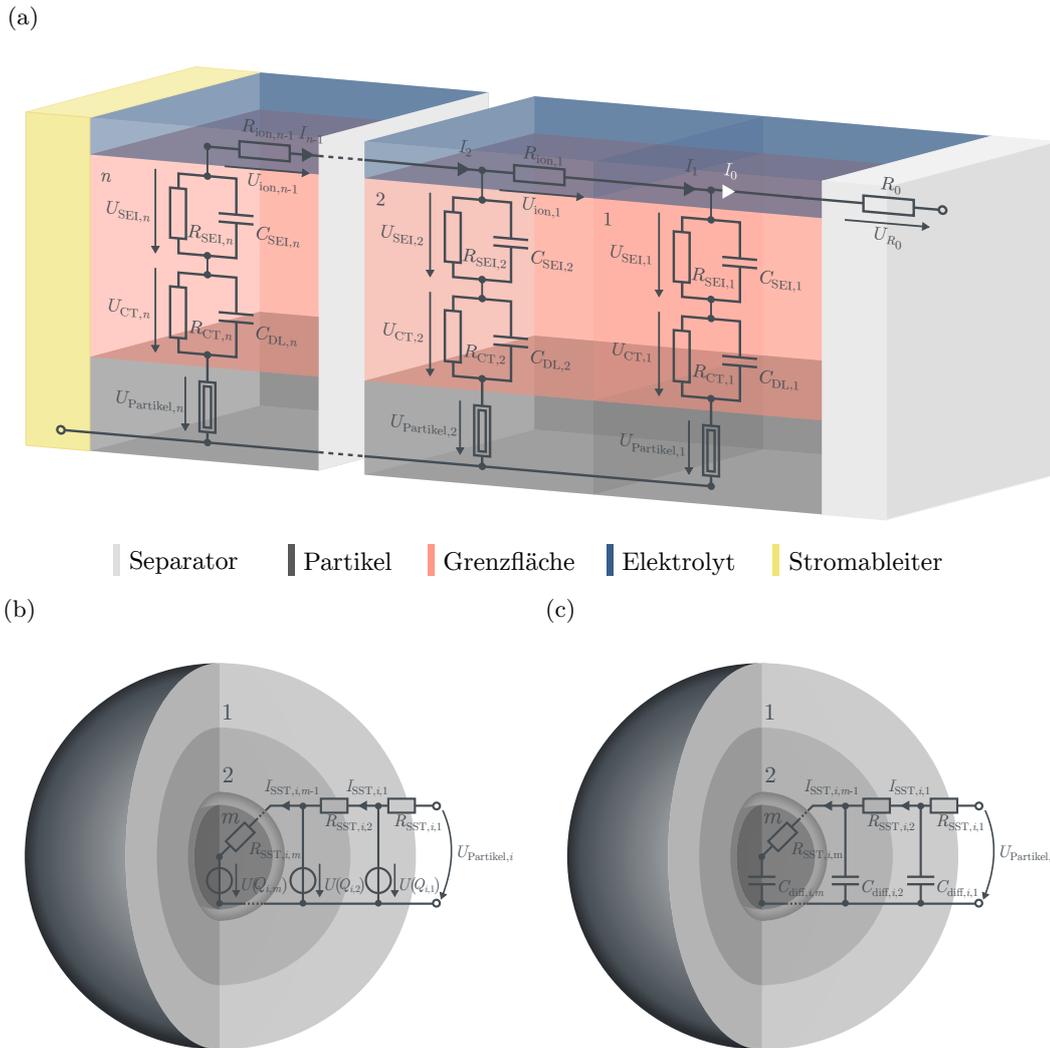


Abbildung 5.5: Veranschaulichung des diskreten Leiterbahnmodells für eine LIB-Anode: x -Dimension mit ionischem, widerstandsbehaftetem Pfad in der flüssigen Phase, SEI und CT der Grenzfläche sowie die Spannung des Partikels als Repräsentation der festen Phase (a), Partikelmodell mit SST-Widerstand und Ruhespannung im Zeitbereich (b) sowie mit differentieller Kapazität im Frequenzbereich (c).

5.2 Modellierung im Frequenzbereich

Das Frequenzbereichsmodell wird, analog zum ESB, mithilfe einer Übertragungs- bzw. Impedanzfunktion charakterisiert, welche alle Elemente aus Abbildung 5.5 (a) und (c) enthält. Da das TLM im Gegensatz zum ESB nicht ausschließlich aus der Serienschaltung von einfachen Elementen besteht, ist die Berechnung der Übertragungsfunktion nicht trivial und wird im Folgenden anschaulich hergeleitet.

5.2.1 Modellentwicklung

Abbildung 5.6 zeigt eine graphische Umstrukturierung des TLM beispielhaft für $n = 1$ (a) bis $n = 4$ (d) für eine vollständig relaxierte Elektrode, deren Ladezustand und somit deren Parameter über der Elektrodendicke konstant sind. Die elektrotechnische Schaltung bleibt durch diese alternative Darstel-

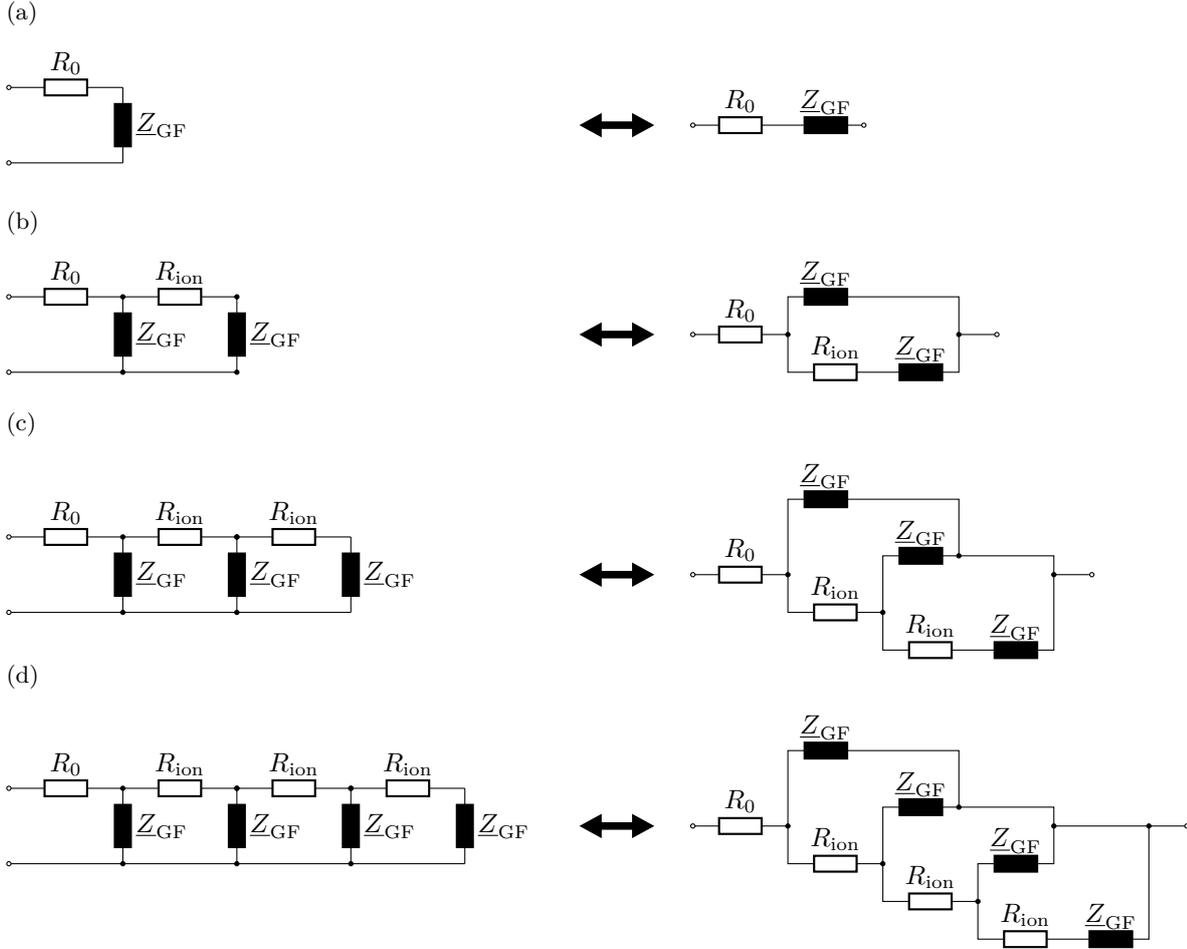


Abbildung 5.6: Graphische Umstrukturierung des TLM für $n = 1$ (a) bis $n = 4$ (d) zur iterativen Entwicklung der Übertragungsfunktion.

lungsform unverändert, erlaubt jedoch eine Berechnung der Übertragungsfunktion in Abhängigkeit der vorab gewählten Ableiterdiskretisierung n . Es gilt für die Impedanz der in Abbildung 5.6 dargestellten Modelle:

$$\underline{Z}_{(a)} = R_0 + \underline{Z}_{GF} \quad (5.1)$$

$$\underline{Z}_{(b)} = R_0 + (\underline{Z}_{GF} \parallel (R_{ion} + \underline{Z}_{GF})) \quad (5.2)$$

$$\underline{Z}_{(c)} = R_0 + (\underline{Z}_{GF} \parallel (R_{ion} + (\underline{Z}_{GF} \parallel (R_{ion} + \underline{Z}_{GF})))) \quad (5.3)$$

$$\underline{Z}_{(d)} = R_0 + (\underline{Z}_{GF} \parallel (R_{ion} + (\underline{Z}_{GF} \parallel (R_{ion} + (\underline{Z}_{GF} \parallel (R_{ion} + \underline{Z}_{GF})))))) \quad (5.4)$$

Zum Nachvollziehen der Gleichungen empfiehlt es sich, von links nach rechts vorzugehen. \underline{Z}_{GF} setzt sich gemäß Abbildung 5.5 wie folgt zusammen:

$$\underline{Z}_{GF} = \underline{Z}_{CT} + \underline{Z}_{SEI} + \underline{Z}_{Partikel} \quad (5.5)$$

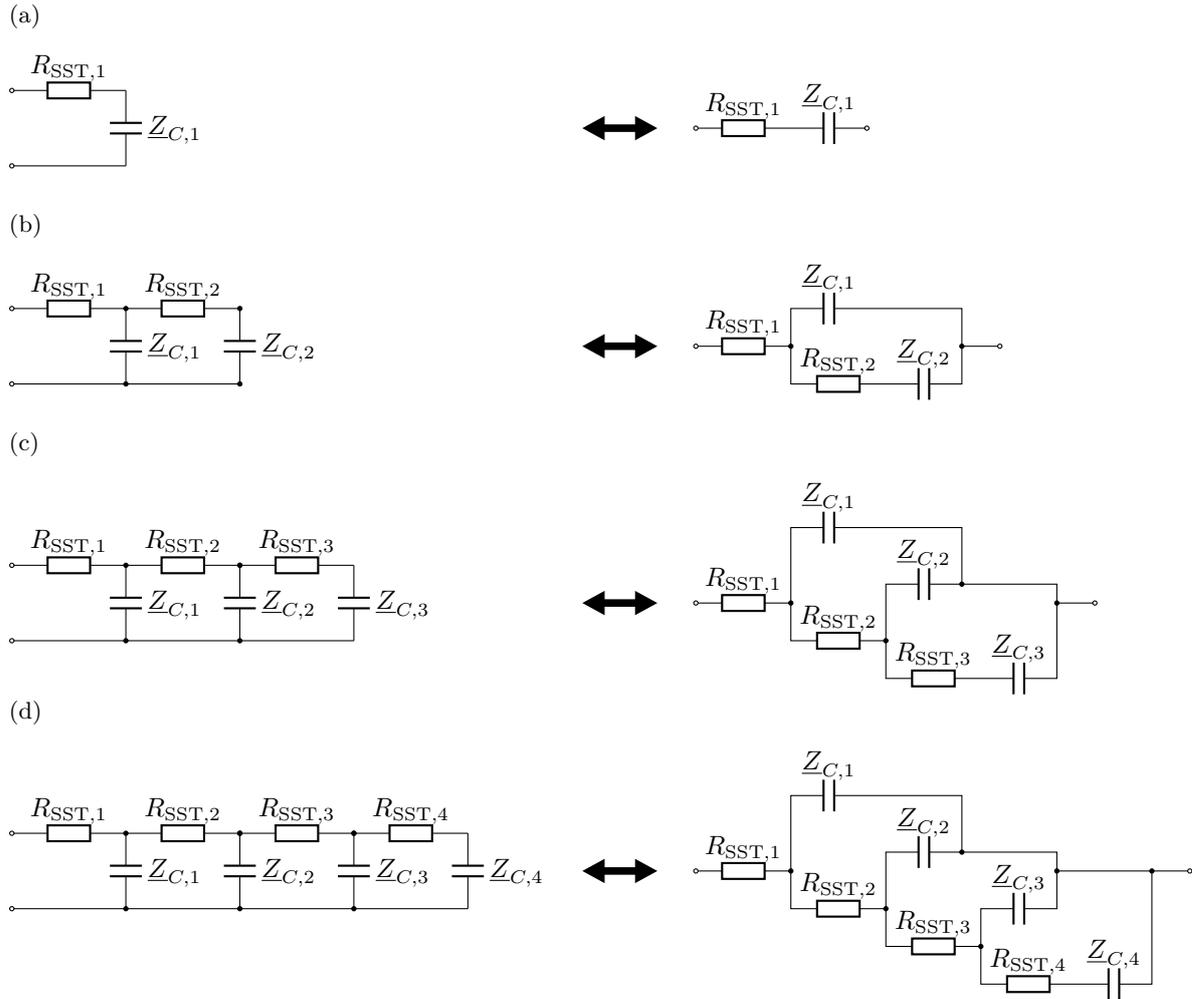


Abbildung 5.7: Graphische Umstrukturierung des TLM-Partikelmodells für $m = 1$ (a) bis $m = 4$ (d) zur iterativen Entwicklung der Übertragungsfunktion.

mit

$$Z_{CT} = R_{CT} \parallel C_{DL} \quad (5.6)$$

$$Z_{SEI} = R_{SEI} \parallel C_{SEI} \quad (5.7)$$

sowie dem unten definierten Z_{Partikel} .

Gleichung (5.1) muss zunächst unabhängig von den weiteren Übertragungsfunktionen betrachtet werden. In diesem einfachen Fall ergibt sich die vom gewöhnlichen ESB bekannte, rein serielle Verschaltung der Elemente. Eine örtliche Verteilung und somit den Einfluss des ionischen Widerstandes gibt es nicht. Für $n > 1$ entsteht in den Gleichungen (5.2) bis (5.4) eine sich wiederholende Logik, nach welcher die Impedanz in Abhängigkeit der Diskretisierung iterativ bestimmt werden kann.

Die Impedanz des Partikels kann analog zu Abbildung 5.6 mithilfe einer veränderten Darstellung, welche in Abbildung 5.7 gezeigt ist, berechnet werden. Für das Partikel können keine konstanten Elementwerte für die verschiedenen Schichten angenommen werden, da aufgrund der angenommenen Kugelgeometrie die inneren Schichten bei konstanter Dicke eine quadratisch geringere Oberfläche und ein kubisch geringeres Volumen besitzen. Durch Transformation in Kugelkoordinaten lassen sich jedoch die Werte relativ zueinander sowie ein effektiver Gesamtwiderstand und -kapazität angeben. Hierzu

sind relative bzw. normierte Radien und Volumina der m Kugelschalen nötig. Der Radius \tilde{r}_i der i -ten Schale bezeichnet deren Außenradius. Der Innenradius der i -ten Schale entspricht dem Außenradius der $i + 1$ -ten Schale \tilde{r}_{i+1} (vgl. Abbildung 5.5). Es resultiert:

$$\tilde{r}_i = \frac{1}{m} \cdot (m + 1 - i) \quad (5.8)$$

$$\tilde{V}_i = \begin{cases} \tilde{r}_i^3 - \tilde{r}_{i+1}^3 & i < m \\ \tilde{r}_m^3 = \frac{1}{m^3} & i = m \end{cases} \quad (5.9)$$

Die m -te Kugelschale besitzt keinen $m + 1$ -ten Nachbarn (d.h. der Innenradius ist 0). Somit ist für dessen Volumenberechnung ein Sonderfall nötig. Da die Volumina normiert und unabhängig von einem tatsächlichen Partikelradius sind, entfällt die Multiplikation mit $4/3\pi$. Es gilt für jedes $m \in \mathbb{N}$

$$\sum_{i=1}^m \tilde{V}_i = 1 \quad (5.10)$$

Dies kann durch Ausformulierung der Summe gezeigt werden:

$$\sum_{i=1}^m \tilde{V}_i = \tilde{V}_1 + \tilde{V}_2 + \dots + \tilde{V}_{m-1} + \tilde{V}_m \quad (5.11)$$

$$= \tilde{r}_1^3 - \tilde{r}_2^3 + \tilde{r}_2^3 - \tilde{r}_3^3 + \dots + \tilde{r}_{m-1}^3 - \tilde{r}_m^3 + \tilde{r}_m^3 = \tilde{r}_1^3 \quad (5.12)$$

Alle Summanden außer \tilde{r}_1^3 heben sich gegenseitig auf. Aus der Normierung des Partikelradius folgt mit Abbildung 5.5 (c) $\tilde{r}_1 = 1$ und somit die Behauptung. Damit kann der Zusammenhang zwischen effektiver Gesamtkapazität des Partikelmodells und den Schichtkapazitäten angegeben und die Impedanz berechnet werden:

$$C_{\text{diff},i} = \tilde{V}_i \cdot C_{\text{diff}} \quad (5.13)$$

$$C_{\text{diff}} = \sum_{i=1}^m C_{\text{diff},i} \quad (5.14)$$

$$\underline{Z}_{C_{\text{diff},i}} = \frac{1}{j\omega C_{\text{diff},i}} \quad (5.15)$$

Gleichung (5.14) ergibt sich direkt aus Gleichung (5.10). Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Einzelkapazitäten der Kugelschalen bei konstanter differentieller Kapazität C_{diff} kleiner werden, wenn die Diskretisierung verfeinert wird. Geometrisch lässt sich dieser Zusammenhang gut veranschaulichen, da mit feinerer Diskretisierung auch das Volumen der entsprechenden Kugelschalen im selben Maße abnimmt.

Für den Widerstand zwischen Kugelschalen hat Witzenhausen [215] die Zusammenhänge bereits ausführlich hergeleitet. Da dort die 1. Schale die innerste und nicht wie in der hier vorliegenden Arbeit die äußerste Schale bezeichnet, ist eine Veränderung der Indizes notwendig. Somit resultiert

$$R_{\text{SST},i} = \left(-\frac{1}{\tilde{r}_i} + \frac{1}{\tilde{r}_{i+1}} \right) \cdot R_{\text{SST}} \quad i < m \quad (5.16)$$

$$R_{\text{SST},m} = \frac{1}{\tilde{r}_m} \cdot R_{\text{SST}} \quad (5.17)$$

für den Widerstand.

In Analogie zur Ableiternormalen kann eine iterative Berechnungsvorschrift für die Impedanz dieses

Teilmodells aufgestellt werden. Damit ist das TLM im Frequenzbereich vollständig beschrieben und die Impedanz kann mithilfe von acht Parametern (R_0 , R_{ion} , R_{CT} , C_{DL} , R_{SEI} , C_{SEI} , R_{SST} , C_{diff}) für beliebige Diskretisierungs-Metaparameter n und m berechnet werden.

5.2.2 Übergang zum Warburg-Element

Rückblickend auf die bekannten und als konzentriert eingeführten ESB-Elemente in Tabelle 4.1 fällt mit Blick auf Abbildung 4.3 auf, dass die Veranschaulichung des Warburg-Elements dem Netzwerk des Partikelmodells im TLM für den Fall des FSW entspricht – mit dem Unterschied der Diskretisierung in eine endliche Zahl an Elementen. Daher ist zu erwarten, dass eine explizite Umrechnungsvorschrift existiert. Es ist zu beachten, dass sich die Übertragungsfunktion in Tabelle 4.1 auf eindimensionalen, planaren Lithium-Feststofftransport bezieht, wohingegen im TLM durch die Berechnungsvorschriften der Parameter in Gleichung (5.8) bis (5.15) sphärischer Transport beschrieben wird. In der Literatur sind verschiedene Gleichungen für das FSW im sphärischen Fall zu finden. Die Mehrzahl davon bezieht sich jedoch auf Diffusionskonstanten und -längen [221], während ein direkter Zusammenhang mit der Netzwerkstruktur nicht hergestellt wird. Barsoukov und Macdonald [106] geben folgende Formel an:

$$\underline{Z}_{\text{FSW, sphärisch}} = \frac{\tanh(\sqrt{3 \cdot C_d \cdot R_d} \cdot j\omega)}{\sqrt{\frac{3 \cdot C_d \cdot j\omega}{R_d}} - \frac{1}{R}} \tanh(\sqrt{3 \cdot C_d \cdot R_d} \cdot j\omega) \quad (5.18)$$

Die Bedeutung der Parameter R , R_d und C_d ist in der Literatur nur unzureichend beschrieben. Auf Basis dieser Gleichung kann jedoch mithilfe einer mathematischen Optimierung der Bezug zu den Modellparametern R_{SST} und C_{diff} hergestellt werden. Aus dieser ergibt sich

$$\underline{Z}_{\text{FSW, sphärisch}} = R_{\text{SST}} \cdot \frac{\tanh(\sqrt{3 \cdot C_{\text{diff}} \cdot R_{\text{SST}}} \cdot j\omega)}{\sqrt{3 \cdot C_{\text{diff}} \cdot R_{\text{SST}}} \cdot j\omega - \tanh(\sqrt{3 \cdot C_{\text{diff}} \cdot R_{\text{SST}}} \cdot j\omega)} \quad (5.19)$$

und damit eine andere Darstellung als Gleichung (5.18). Mangels eines mathematischen Beweises für die Gültigkeit von Gleichung (5.19) ist in Abbildung 5.8 die Impedanz des Partikel-TLM für ein

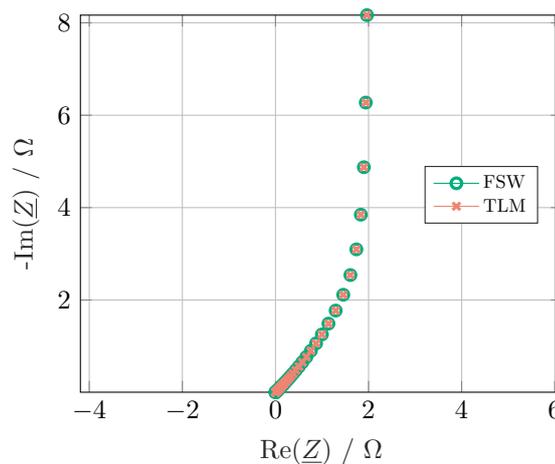


Abbildung 5.8: Gegenüberstellung des Partikelmodells des TLM und der geschlossenen Übertragungsfunktion eines sphärischen FSW. Es gilt hier $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$, $m = 10^7$. Es wurden 100 logarithmisch gleichverteilte Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$ verwendet.

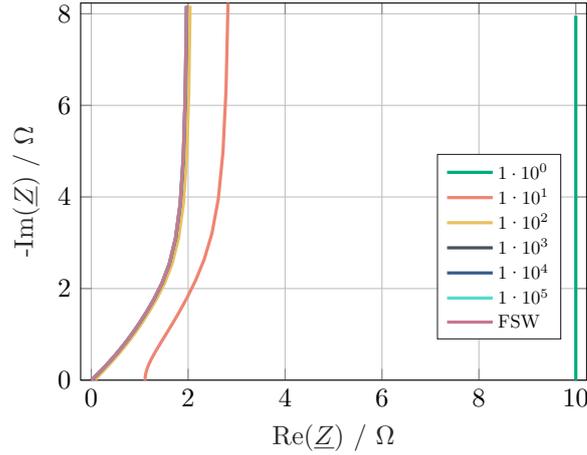


Abbildung 5.9: Partikelmodell des TLM mit $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$ und 100 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$. m wird von 1 bis 100 000 variiert. Als Referenz ist das FSW aus Abbildung 5.8 dargestellt.

sehr großes $m = 10^7$ sowie Gleichung (5.19) für beispielhafte Parameterwerte von $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$ und $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$ dargestellt. In Abbildung B.1 im Anhang sind zudem weitere Parameterkombinationen inklusive Extremfällen dargestellt. Alle Abbildungen zeigen keine sichtbare Abweichung zwischen geschlossener Darstellung und dem TLM, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die gefundene Gleichung korrekt ist. Abbildung 5.9 stellt dasselbe Modell wie Abbildung 5.8 mit variiertem, kleinerer Diskretisierung zwischen $m = 1$ und $m = 100\,000$ dar. Der Extrem- und Sonderfall $m = 1$ zeigt das Verhalten einer Serienschaltung von Widerstand und Kondensator, wie es anhand von Abbildung 5.7 (a) zu erwarten ist. Der Widerstand und somit ohmsche Offset beträgt genau 10Ω und entspricht damit genau R_{SST} , die beobachtete Kapazität entspricht C_{diff} . Für $m = 1$ tritt somit kein verteiltes, sondern ein konzentriertes Verhalten auf. Mit wachsendem m nähert sich das Modell dem Warburg-Element immer weiter an. Für $m = 10$ zeigt sich noch eine deutliche Abweichung vom FSW mit zwei bemerkenswerten Charakteristika:

- Für große Frequenzen strebt das Modell nicht im 45° -Winkel dem Ursprung entgegen, sondern besitzt einen Wendepunkt und konvergiert gegen $R_{\text{SST},1} = 1,111 \Omega$.
- Für kleine Frequenzen entsteht ein Offset von $\text{Re}(\underline{Z})$ zum FSW. Dieser ist ebenso durch $R_{\text{SST},1}$ begründet, welches aufgrund der vergleichsweise großen Dicke der oberflächennahen Partikelschale bei kleinem m groß ist.

Bereits ab $m = 100$ ist in Abbildung 5.9 kaum noch ein Unterschied zum FSW erkennbar. Abbildung 5.10 (a), welche den Ausschnitt für den kleinsten Frequenzpunkt vergrößert darstellt, verdeutlicht die zunehmende Konvergenz mit weiter steigendem m . Auch hier nimmt insbesondere der Realteil, in geringem Maße aber auch der Imaginärteil des Datenpunkts, bei 1 mHz mit feinerer Diskretisierung ab und nähert sich weiter dem FSW an. Die Widerstands- und Kapazitätswerte aller, aber insbesondere der oberflächennächsten Schichten werden immer kleiner und nähern sich somit dem idealisierten Fall unendlich vieler, differentieller Werte an. Eine weitere Vergrößerung ergäbe dasselbe Bild für $m = 1 \cdot 10^4$ bzw. $m = 1 \cdot 10^5$, welche in dieser Zoomstufe vom FSW nicht zu unterscheiden sind, mit entsprechend verringerter Abweichung. In Abbildung 5.10 (b), welches analog zu (a) die Vergrößerung für die höchsten Frequenzpunkte darstellt, setzt sich die Beobachtung von kleinen m ebenso fort. Auch für $m = 1 \cdot 10^2$ bzw. $m = 1 \cdot 10^3$ knicken die Verläufe ab und konvergieren gegen $R_{\text{SST},1}$, welches mit

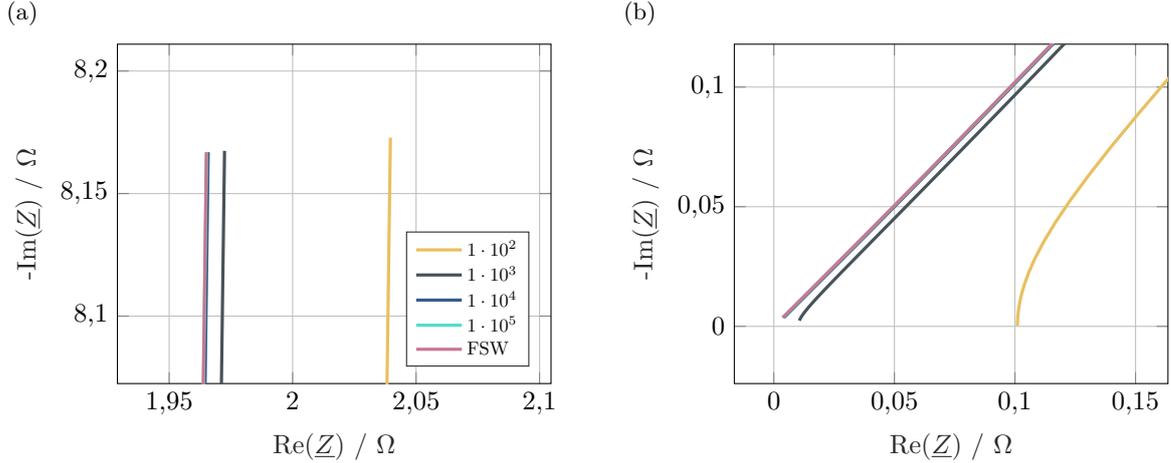


Abbildung 5.10: Vergrößerte Ausschnitte von Abbildung 5.9: (a) niedrigster Frequenzpunkt, (b) höchste Frequenzpunkte. Die Legende in (a) gilt gleichermaßen für (b).

feiner Diskretisierung kleiner wird. Im Grenzfall $m \rightarrow \infty$ ergibt sich der vom FSW bekannte, ideale Verlauf mit 45° im Ursprung. Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies

$$\lim_{m \rightarrow \infty} R_{\text{SST},1} = 0 \Omega \quad (5.20)$$

Die Diskretisierung $m = 1\,000$ zeigt deutlich, dass sich das TLM mit abnehmender Frequenz dem FSW annähert, wobei der Verlauf im Nyquist-Diagramm stets unterhalb des FSW liegt.

Alle diese Aussagen gelten für die oben gezeigten Modellgleichungen, insbesondere Gleichung (5.13) und Gleichung (5.16). Diese folgen aus der üblichen Beschreibung des TLM. Abbildung 5.11 veranschaulicht die zugrundeliegende Modellvorstellung vom im Elektrolyt bzw. der SEI befindlichen Ion ① über die Interkalation ② hin zur Einlagerung im Gitter des Aktivmaterials ③, wobei bei der Abbildung der Fokus auf der Einlagerung in der Oberflächenschicht liegen soll. Die folgende Betrachtung analysiert den Interkalationsfall. Für die Deinterkalation ist das Verhalten analog und wird daher nicht explizit erwähnt. Fall a) entspricht dem bisher betrachteten: Nach der Interkalation wird das Lithium zunächst von der Oberfläche transportiert und anschließend eingelagert. Durch den verlustbehafteten Transport entsteht eine Überspannung, repräsentiert durch $R_{\text{SST},1}$. Gleichung (5.16) beinhaltet die gesamte Dicke der Oberflächenschicht. Anschaulich wird also davon ausgegangen, dass das Ion bis zum inneren Rand der Oberflächenschicht gelangt und somit die gesamte Dicke der Schicht durchläuft. Motiviert wird diese Vorstellung dadurch, dass bei feiner Diskretisierung der überwiegende Teil des Lithiums nicht in der oberflächennahen Schicht verbleibt, sondern mit der Zeit weiter in Richtung Partikelzentrum transportiert wird. Obwohl diese Betrachtung zulässig ist und dem TLM genau entspricht, wird aus Abbildung 5.9 deutlich, dass hierdurch das Verhalten durch die Diskretisierung maßgeblich beeinflusst wird: Je grober die Diskretisierung und somit größer der Widerstand jeder einzelnen Schicht und damit auch an der Oberfläche, desto stärker weicht das Modell vom FSW ab.

Im Gegensatz dazu veranschaulicht b) den Gedanken, dass das Lithium im Mittel näherungsweise³ die halbe Distanz der Schalendicke zurücklegt, da manche Teilchen direkt an der Oberfläche und andere am Übergang zur zweiten Schale eingelagert werden. In diesem Fall wird der Widerstand $R_{\text{SST},1}$ halbiert. $R_{\text{SST},2}$ beschreibt dann die Verluste auf der Strecke vom Mittelpunkt der ersten zum Mittelpunkt der zweiten Schicht, für weiter innen gelegene Schalen gilt dies analog. Aus physikalisch-chemischer

³ Wenn davon ausgegangen wird, dass die Diskretisierung fein genug ist, dass sich das Volumen der äußeren Hälfte der Kugelschale nicht signifikant von dem der inneren Hälfte unterscheidet

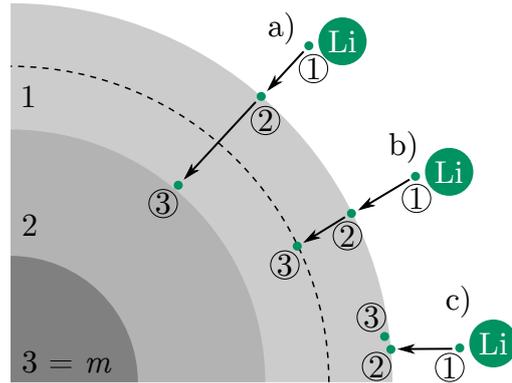


Abbildung 5.11: Modellvorstellung der Interkalation und Einlagerung des Lithiums im Partikel: 1. Lithium als Ion im Elektrolyt bzw. der SEI, 2. Ladungsdurchtritt des Lithiums, 3. Einlagerung des Lithiums in der Gitterstruktur der Elektrode. Die Pfeile repräsentieren die Bewegung des Teilchens, welche aufgrund der endlichen Leitfähigkeit mit Verlusten bzw. Überspannungen einhergeht. Variante a) mit Einlagerung im Inneren der Oberflächenschicht, b) Einlagerung im Mittel bei Hälfte der Oberflächenschicht und c) Einlagerung direkt an der Oberfläche ohne weiteren Ionentransport. Die gestrichelte Linie halbiert die Dicke der Oberflächenschicht. Der Übersichtlichkeit halber ist o.B.d.A. $m = 3$ gewählt. Nach [222].

Sicht ist dieser Ansatz realistischer als a). Hier hat jedoch die Diskretisierung ebenfalls Einfluss auf die Impedanz, wenn auch mit halbiertes Amplitude.

Fall c) in Abbildung 5.11 betrachtet die dritte Möglichkeit: Das Lithium interkaliert und bleibt direkt an der Oberfläche, ohne Verluste aufgrund von Ladungstransport zu verursachen. Auch diese Konstellation kann elektrochemisch-physikalisch begründet werden: Es gibt Gitterplätze an der Partikeloberfläche, in die das Lithium nach der Interkalation direkt gelangt, bevor es weiter ins Partikelinnere transportiert wird. Demzufolge kann makroskopisch auch das Verhalten der Teilchen direkt an der Oberfläche betrachtet werden; für die Charakterisierung des Transports von der Oberfläche ins Partikelinnere sind die Widerstände $R_{SST,2}$ bis $R_{SST,m}$ geeignet. Zudem ist die Ruhespannung der Elektrode (vgl. Abschnitt 1.2) vom DOL der direkten Oberfläche, nicht vom gemittelten DOL einer oberflächennahen Schicht abhängig. Die im Lastfall auftretende Diffusionsüberspannung macht sich auch ohne $R_{SST,1}$ bemerkbar, da sich die Ruhespannungen der Schichten unterscheiden. Im Abschnitt 5.3, in welchem die Modellierung im Zeitbereich betrachtet wird, ist dies verdeutlicht.

Abbildung 5.12 zeigt die Impedanz der drei Varianten für grobe Diskretisierungen, bei denen mit bloßem Auge eine Abweichung ausgemacht werden kann. Erwartungsgemäß ist der größte Unterschied für $m = 1$ zu beobachten. Während Variante a) mit vollem $R_{SST,1}$ wie auch schon in Abbildung 5.9 kapazitives Verhalten mit $10\ \Omega$ Offset im Realteil zeigt, ist der Offset für b) mit $R_{SST,1}/2$ halbiert und Variante c) ohne $R_{SST,1}$ besitzt keinen ohmschen Offset und verhält sich wie ein idealer Kondensator. Mit einer Diskretisierung von $m = 10$ zeigen die Varianten ebenfalls deutliche Unterschiede. Die Halbierung des Oberflächen-Transportwiderstands führt zu einer Reduzierung des ohmschen Offsets, wieder um genau 50 % von $1,111\ \Omega$ auf $0,556\ \Omega$. Gegensätzlich dazu gibt es ohne $R_{SST,1}$ keinen Offset, mit abnehmender Frequenz nimmt die Abweichung vom FSW zu, ist jedoch kleiner als für den vollen Widerstand. Mit weiter steigender Diskretisierung ($m = 100$) verändert sich das qualitative Verhalten nicht. Die Abweichung zum FSW nimmt analog zum Modell mit vollem $R_{SST,1}$ ab. Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 5.13 zeigt den Kurvenverlauf für hohe Frequenzen nochmals deutlicher. Die Auswirkung der Varianten auf die Modellgüte und -parameter wird in Abschnitt 5.4 und Abschnitt 5.5

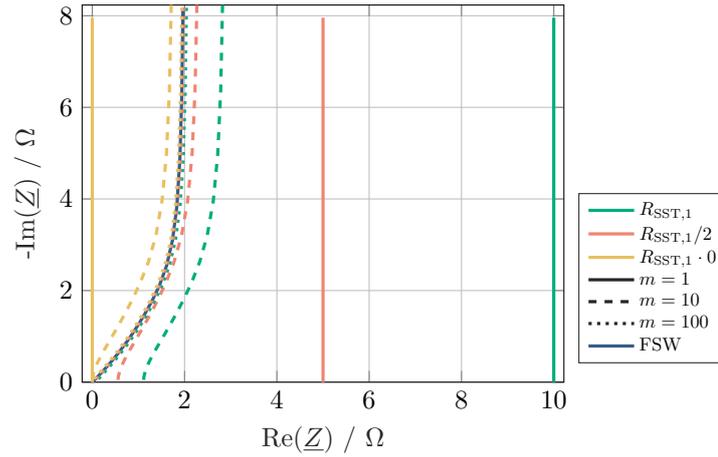


Abbildung 5.12: Partikelmodell des TLM mit $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$ und 100 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$. m wird von 1 bis 100, der Widerstand $R_{\text{SST},1}$ ist in voller Höhe, halbiert sowie zu Null gesetzt variiert. Als Referenz ist das FSW aus Abbildung 5.8 dargestellt.

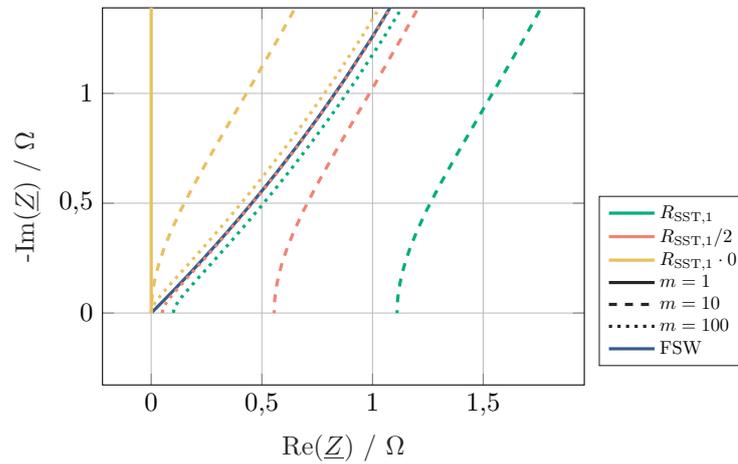


Abbildung 5.13: Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 5.12 für hohe Frequenzen.

detailliert untersucht.

Im Frequenzbereich ist das Modell damit vollständig beschrieben: Die Impedanz der in n Elemente diskretisierte Elektrode wird durch einen iterativen Aufruf berechnet. In jedem dieser Aufrufe wird neben Ladungsdurchtritts- und SEI-Impedanz auch ein Beitrag für den Feststofftransport hinzugefügt. Dieser wird selbst wiederum als TLM betrachtet und kann daher ebenso iterativ durch Diskretisierung in m Kugelschalen oder mittels einer geschlossenen, analytischen Darstellung für die FSW dargestellt werden.

5.3 Modellierung im Zeitbereich

Für die Beschreibung des diskreten, elektrochemischen Modells im Zeitbereich ist die zweite Spalte aus Tabelle 4.1 in Verbindung mit den Kirchhoff'schen Gesetzen ausreichend. Dennoch ist die Entwicklung des entstehenden Gleichungssystems nicht trivial. Dies gilt umso mehr, als n und m entscheidenden Einfluss auf dessen Größe und Struktur haben. Daher wird im Folgenden ausführlich die Herleitung des Gleichungssystems allgemein für beliebige Diskretisierung gezeigt.

5.3.1 Herleitung der Modellgleichungen

Zunächst müssen die benötigten Zustandsgrößen ermittelt bzw. definiert werden. Alle Zustandsgrößen sind zur verbesserten Übersichtlichkeit in rot gehalten. In Analogie zum ESB müssen die Spannungen an allen Kondensatoren hierzu gezählt werden, da diese nur mittels einer DGL ermittelt werden können. Mit Tabelle 4.1 und unter Einbeziehung von Abbildung 5.14, in welcher die Grenzfläche eines beliebigen

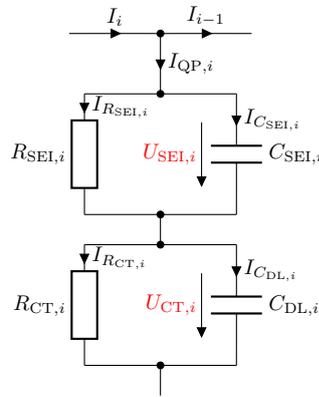


Abbildung 5.14: Darstellung des n -ten Querpfads (QP) mit zur Herleitung der beschreibenden Gleichung notwendigen Hilfsgrößen sowie den zu berechnenden Zustandsgrößen in rot.

Querpfads dargestellt ist, gilt für die SEI:

$$\dot{U}_{\text{SEI},i}(t) = -\frac{1}{R_{\text{SEI},i} C_{\text{SEI},i}} U_{\text{SEI},i}(t) + \frac{1}{C_{\text{SEI},i}} I_{\text{QP},i}(t) \quad (5.21)$$

$$\dot{U}_{\text{SEI},i}(t) = -\frac{1}{R_{\text{SEI},i} C_{\text{SEI},i}} U_{\text{SEI},i}(t) + \frac{1}{C_{\text{SEI},i}} [I_i(t) - I_{i-1}(t)] \quad (5.22)$$

Mit einem Blick in Abbildung 5.5 wird klar, dass Gleichung (5.22) für das letzte und somit n -te Element abgewandelt werden muss, da ein Strom I_n nicht existiert. Der physikalisch nicht existierende Strom kann zu 0 A gesetzt werden, sodass

$$\dot{U}_{\text{SEI},n}(t) = -\frac{1}{R_{\text{SEI},n} C_{\text{SEI},n}} U_{\text{SEI},n}(t) + \frac{1}{C_{\text{SEI},n}} [-I_{n-1}(t)] \quad (5.23)$$

resultiert. Die Darstellung der Durchtrittsüberspannung folgt analog:

$$\dot{U}_{\text{CT},i}(t) = -\frac{1}{R_{\text{CT},i} C_{\text{DL},i}} U_{\text{CT},i}(t) + \frac{1}{C_{\text{DL},i}} [I_i(t) - I_{i-1}(t)] \quad \text{für } i < n \quad (5.24)$$

$$\dot{U}_{\text{CT},n}(t) = -\frac{1}{R_{\text{CT},n} C_{\text{DL},n}} U_{\text{CT},n}(t) + \frac{1}{C_{\text{DL},n}} [-I_{n-1}(t)] \quad \text{für } i = n \quad (5.25)$$

Für das erste Element ist zudem zu beachten, dass der Strom I_0 keine modellinterne Größe, sondern der Klemmenstrom und damit der Systemeingang ist.

Des Weiteren werden die ionischen Ströme als Zustandsgröße festgelegt, welche in obigen Gleichungen zunächst unbekannt sind. Mathematisch ist dies nicht zwingend notwendig, jedoch ist die Stromverteilung entlang der Ableiternormalen häufig von Interesse, welche auf diesem Weg direkt aus den Simulationsergebnissen abgelesen werden kann. Und schließlich sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass die unten aufgezeigte Lösung des Gleichungssystems hierdurch deutlich vereinfacht wird und die Recheneffizienz steigt. Die Ströme können zudem so direkt in Gleichung (5.22), (5.23), (5.24) und (5.25) eingesetzt werden. In Abbildung 5.15 ist die Masche zwischen i -tem und $i + 1$ -tem Querschnitt dargestellt, in welcher

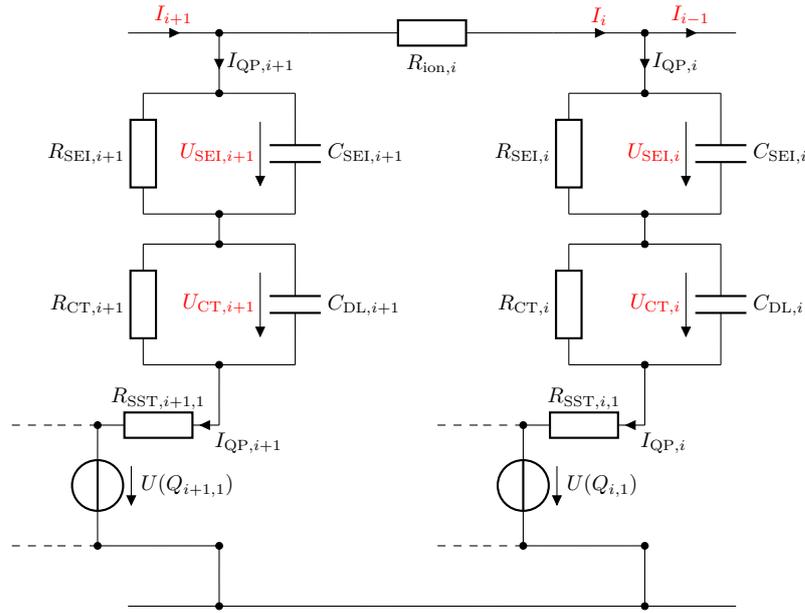


Abbildung 5.15: Darstellung der zur Berechnung der ionischen Ströme im Elektrolyten verwendeten Masche mit den zu berechnenden Zustandsgrößen in rot.

$$\begin{aligned}
 0 = & R_{\text{ion}} I_i + U_{\text{SEL},i}(t) + U_{\text{CT},i}(t) + R_{\text{SST},i,1} I_{\text{QP},i} + U(Q_{i,1}) \\
 & - U_{\text{SEL},i+1}(t) - U_{\text{CT},i+1}(t) - R_{\text{SST},i+1,1} I_{\text{QP},i+1} - U(Q_{i+1,1})
 \end{aligned} \quad (5.26)$$

gilt. Hieraus folgt eine analytische, algebraische Gleichung für I_i :

$$\begin{aligned}
 I_i = & \frac{1}{R_{\text{ion}}} \cdot [-U_{\text{SEL},i}(t) - U_{\text{CT},i}(t) - R_{\text{SST},i} I_{\text{QP},i} - U(Q_{i,1}) \\
 & + U_{\text{SEL},i+1}(t) + U_{\text{CT},i+1}(t) + R_{\text{SST},i+1} I_{\text{QP},i+1} + U(Q_{i+1,1})]
 \end{aligned} \quad (5.27)$$

Mit $I_{\text{QP},i} = I_i - I_{i-1}$ und $I_{\text{QP},i+1} = I_{i+1} - I_i$ folgt schließlich

$$\begin{aligned}
 I_i = & \frac{1}{R_{\text{ion}}} \cdot [-U_{\text{SEL},i}(t) - U_{\text{CT},i}(t) - R_{\text{SST},i}(I_i - I_{i-1}) - U(Q_{i,1}) \\
 & + U_{\text{SEL},i+1}(t) + U_{\text{CT},i+1}(t) + R_{\text{SST},i+1}(I_{i+1} - I_i) + U(Q_{i+1,1})]
 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Gleichung (5.28) gilt für alle $i \in [1, n - 1]$. Es ist zu beachten, dass auch hier für $i - 1 = 0$ der Klemmenstrom zu verwenden ist.

In Gleichung (5.26) und (5.28) sind die DOL- bzw. ladungsabhängigen Spannungsquellen unbekannt. Die Ladungen können durch Stromintegration berechnet werden. Differenziell ausgedrückt resultiert für die ι -te Ladung im i -ten Querschnitt

$$\dot{Q}_{i,\iota} = -I_{\text{SST},i,\iota-1} + I_{\text{SST},i,\iota} \quad (5.29)$$

mit den in Abbildung 5.16 vermerkten Strömen. Das invertierte Vorzeichen ist an dieser Stelle willkürlich gewählt und entspricht bei in Abbildung 5.5 gegebener Richtung des Klemmenstroms dem Verständnis, dass die Delithierung des Graphits mit einer Reduzierung der Ladung in der Partikelschicht einhergeht.

Analog zu den RC-Elementen müssen auch hier für die erste und letzte Ladung Fallunterscheidungen getroffen werden. Für $\iota = 1$ an der Partikeloberfläche kann der negativ gezählte Strom, welcher dem nicht als Zustandsgröße vorhandenen $I_{\text{SST},i,0}$ entspräche, aus der Differenz der ionischen Ströme des zugehörigen Pfads $I_i - I_{i-1}$ berechnet werden:

$$\dot{Q}_{i,1} = -(-I_{i-1} + I_i) + I_{\text{SST},i,1} = I_{i-1} - I_i + I_{\text{SST},i,1} \quad (5.30)$$

Für $\iota = m$ im Partikelzentrum resultiert

$$\dot{Q}_{i,m} = -I_{\text{SST},i,m-1} \quad (5.31)$$

da, analog zur Überlegung zum n -ten RC-Element, $I_{\text{SST},i,m}$ nicht existiert. Zudem sei an dieser Stelle erneut angemerkt, dass für $i = 1$ der Strom I_{i-1} dem Klemmenstrom entspricht und somit in diesem

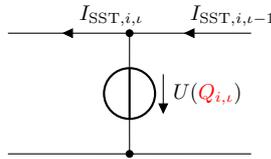


Abbildung 5.16: ι -te Spannungsquelle im i -ten Querschnitt mit zur Berechnung der Ladung erforderlichen Ströme.

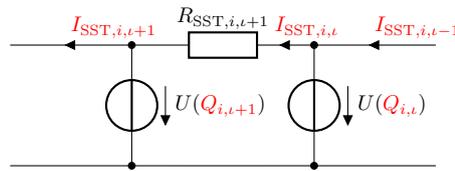


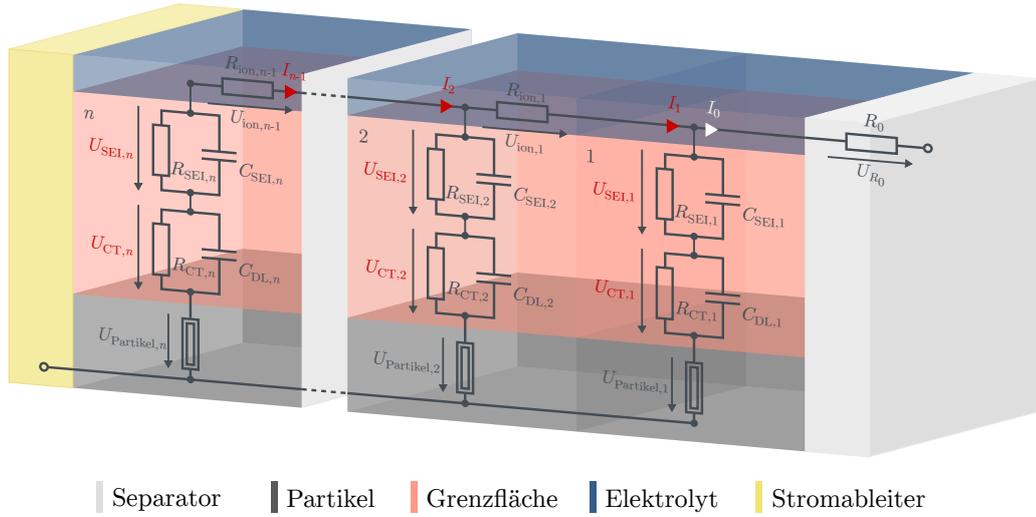
Abbildung 5.17: Zur Berechnung von $I_{\text{SST},i,\iota}$ notwendige Masche.

Sonderfall keine Zustands-, sondern Eingangsgröße ist.

Schließlich bleiben die Ströme $I_{\text{SST},i,\iota}$ als Unbekannte. Analog zu den ionischen Strömen I_i werden auch diese als Zustandsgrößen behandelt. Abbildung 5.17 sowie die Kirchhoff'sche Maschenregel helfen bei der Herleitung. Es gilt

$$0 = R_{\text{SST},i,\iota+1} I_{\text{SST},i,\iota} - U(Q_{i,\iota}) + U(Q_{i,\iota+1}) \quad (5.32)$$

(a)



(b)

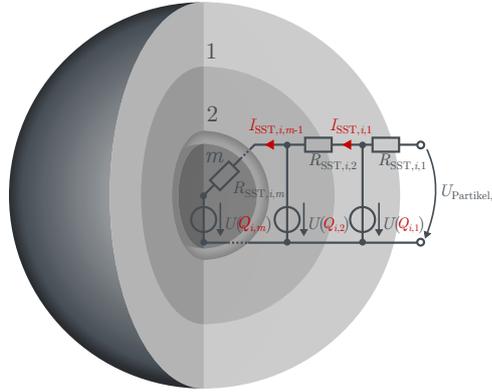


Abbildung 5.18: Veranschaulichung des Leiterbahnmodells in der Elektroden- (a) und Partikeldimension (b). Zustandsgrößen sind rot und die Eingangsgröße weiß beschriftet.

Somit lassen sich auch diese Ströme explizit mittels einer algebraischen Gleichung angeben:

$$I_{SST,i,\iota} = \frac{1}{R_{SST,i,\iota+1}} [U(Q_{i,\iota}) - U(Q_{i,\iota+1})] \quad (5.33)$$

Gleichung (5.33) gilt ohne Einschränkung z.B. durch Randbereiche $\forall i \in [1, n]$ sowie $\iota \in [1, m - 1]$. Damit sind alle für die Lösung des Modells notwendigen Gleichungen zusammengetragen. Abbildung 5.5 ist für den Zeitbereich in Abbildung 5.18 mit allen Zustandsgrößen in rot und der Eingangsgröße in weiß dargestellt.

Für die Überführung in die Zustandsraumdarstellung werden alle Zustandsgrößen in einem Zustandsvektor \mathbf{x} gesammelt. Die Reihenfolge der Zustandsgrößen ist willkürlich und im Laufe der Modellentwicklung gewachsen.

$$\mathbf{x} = \left[U_{CT,1} \dots U_{CT,n} \ I_1 \dots I_{n-1} \ Q_{1,1} \dots Q_{1,m} \right. \\ \left. I_{SST1,1} \dots I_{SST1,m-1} \ Q_{2,1} \dots I_{SSTn,m-1} \ U_{SEL,1} \dots U_{SEL,n} \right]^T \quad (5.34)$$

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der das TLM vollständig beschreibenden DAE mit roten Zustands- und blauer Eingangsgröße, aufgeteilt nach Zustandsgrößen und sortiert nach ihrem Auftreten in \mathbf{x} .

$\dot{\mathbf{x}}$	\mathbf{f}	für
$\dot{U}_{CT,1}$	$-\frac{1}{R_{CT,1} C_{DL,1}} U_{CT,1}(t) + \frac{1}{C_{DL,1}} I_1 - \frac{1}{C_{DL,1}} I_0$	$i = 1$
$\dot{U}_{CT,i}$	$-\frac{1}{R_{CT,i} C_{DL,i}} U_{CT,i}(t) - \frac{1}{C_{DL,i}} I_{i-1} + \frac{1}{C_{DL,i}} I_i$	$1 < i < n$
$\dot{U}_{CT,n}$	$-\frac{1}{R_{CT,n} C_{DL,n}} U_{CT,n}(t) - \frac{1}{C_{DL,n}} I_{n-1}$	$i = n$
$0 \cdot \dot{I}_1$	$-U_{CT,1}(t) + U_{CT,2}(t) - (R_{SST,1,1} + R_{SST,2,1} + R_{ion,1}) I_1 + R_{SST,2,1} I_2 - U(Q_{1,1}) + U(Q_{2,1}) - U_{SEI,1}(t) + U_{SEI,2}(t) + R_{SST,1,1} I_0$	$i = 1$
$0 \cdot \dot{I}_i$	$-U_{CT,i}(t) + U_{CT,i+1}(t) + R_{SST,i,1} I_{i-1} - (R_{SST,i,1} + R_{SST,i+1,1} + R_{ion,i}) I_i + R_{SST,i+1,1} I_{i+1} - U(Q_{i,1}) + U(Q_{i+1,1}) - U_{SEI,i}(t) + U_{SEI,i+1}(t)$	$1 < i < n$
$\dot{Q}_{1,1}$	$-I_1 + I_{SST,1,1} + I_0$	$i = 1, \ell = 1$
$\dot{Q}_{i,1}$	$I_{i-1} - I_i + I_{SST,i,1}$	$i < n, \ell = 1$
$\dot{Q}_{i,\ell}$	$-I_{SST,i,\ell-1} + I_{SST,i,\ell}$	$1 \leq i \leq n, 1 < \ell < m$
$\dot{Q}_{n,1}$	$I_{m-1} + I_{SST,m,1}$	$i < n, \ell = 1$
$\dot{Q}_{i,m}$	$-I_{SST,i,m-1}$	$1 \leq i \leq n, \ell = m$
$0 \cdot \dot{I}_{SST,i,\ell}$	$-U(Q_{i,\ell}) + U(Q_{i,\ell}) + R_{SST,i,\ell+1} I_{SST,i,\ell}$	$1 \leq i \leq n, 1 \leq \ell < m$

Eine allgemeine Darstellung als DGL der Form

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (5.35)$$

wie sie auch für ESB verwendet werden, ist für das TLM aufgrund der auftretenden algebraischen Gleichungen nicht möglich. Stattdessen entsteht eine differentiell-algebraische Gleichung, *engl. differential-algebraic equation* (DAE) der Form

$$\mathbf{M}\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (5.36)$$

mit singulärer Massematrix \mathbf{M} , bei welcher es sich im Fall einer DGL um eine Einheitsmatrix derselben Dimension wie der des Zustandsvektors handelt. Für eine DAE werden diejenigen Diagonaleinträge zu Null gesetzt, in deren Zeilen sich algebraische Gleichungen befinden. Dies wird in Tabelle 5.1 deutlich, in welcher die vollständige und diskretisierungsabhängige Zusammenstellung des Gleichungssystems dargestellt ist. Es handelt sich, anders als beim ESB, um ein gekoppeltes Gleichungssystem. Zudem ist es durch den Zusammenhang zwischen Ruhespannung und Ladung $U(Q_{i,\ell})$ über die Ruhespannungskennlinie des jeweiligen Aktivmaterials in Teilen nichtlinear. Die Dimension beträgt

$$2n(m+1) - 1, \quad (5.37)$$

und setzt sich zusammen aus

- n Gleichungen für die RC-Elemente des Ladungsdurchtritts $U_{CT,1} \dots U_{CT,n}$
- n Gleichungen für die RC-Elemente der SEI $U_{SEI,1} \dots U_{SEI,n}$
- $n - 1$ Gleichungen für die ionischen Ströme $I_1 \dots I_{n-1}$
- $n \cdot m$ Gleichungen für die Ladungen der Partikelschalen $Q_1 \dots Q_{n,m}$
- $n \cdot (m - 1)$ Gleichungen für die Ströme der festen Phase $I_{SST,1} \dots Q_{n,m-1}$

und ist somit allein abhängig von den frei wählbaren Diskretisierungsparametern n und m .

Da die DAE aus linearen und nichtlinearen Teilen besteht, lässt sie sich in Matrix-Vektor-Schreibweise effizient darstellen:

$$M\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b}u + \boldsymbol{\nu}(\mathbf{x}) \quad (5.38)$$

Die Eingangsgröße u entspricht dem Klemmenstrom I_0 und die nichtlinearen Anteile werden im Vektor $\boldsymbol{\nu}$ gesammelt zur linearen Zustandsraumdarstellung addiert.

Bis dato beinhaltet das TLM konstante Parameter. Wie in Abschnitt 1.2 erläutert und auch bei der Modellierung mittels ESB üblich, sind die Parameter jedoch DOL-abhängig. Der DOL kann im TLM für jede Partikelschicht getrennt gemäß dem Zusammenhang

$$DOL_{i,t} = \frac{Q_{i,t}}{Q_{\max,i,t}} \quad (5.39)$$

bestimmt werden und ist somit direkt, linear und ausschließlich von den Ladungen der jeweiligen Partikelschalen abhängig. Wird die Ladungsabhängigkeit in Gleichung (5.38) berücksichtigt, folgt

$$M\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{A}(\mathbf{x})\mathbf{x} + \mathbf{b}(\mathbf{x})u + \boldsymbol{\nu}(\mathbf{x}) \quad (5.40)$$

und somit eine nichtlineare Gleichung. Im Anhang, Abbildung C.1, ist das DOL-abhängige Gleichungssystem beispielhaft für $n = 4$ und $m = 3$ dargestellt. In diesem Fall beträgt die Dimension somit nach Gleichung (5.37) 31 und es ist zu erkennen, dass sowohl \mathbf{A} als auch \mathbf{b} und $\boldsymbol{\nu}$ dünn besetzt sind.

Der letzte Schritt zur Vervollständigung der beschreibenden Modellgleichung ist schließlich die Definition der Ausgangsgröße. Da bei Batterien, sei es in Voll- oder Halbzellkonfiguration, nur Klemmenstrom und -spannung als elektrische Größen gemessen werden können und ersterer als Eingangsgröße verwendet wird, ist es zweckmäßig, die Klemmenspannung als Ausgangsgröße y zu verwenden. In allgemeiner Zustandsraumdarstellung ist diese als

$$y = \mathbf{c}\mathbf{x} + du + \xi \quad (5.41)$$

definiert. Im Speziellen kann die in grün dargestellte Ausgangsgröße $y = U_{kl}$ mithilfe des in Abbildung 5.19 gezeigten Ausschnitts des TLM leicht berechnet werden.

$$U_{kl} = U_{CT,1} + U_{SEI,1} + R_{SST,1,1}I_1 - (R_0 + R_{SST,1,1})I_0 + U(Q_{1,1}) \quad (5.42)$$

An dieser Stelle ist zu beachten, dass die Klemmenspannung hinsichtlich der Pfeilrichtung vom Separator zum Stromableiter zeigt und positiv ist. Damit ist das Vorzeichen gegenüber der tatsächlichen Zelle invertiert. Ursache ist die Definition der Stromrichtung und die damit einhergehende Gleichung (5.30). Diese Definition ist mit der Modellentwicklung entstanden und hat keinen weiteren Einfluss auf das Simulationsergebnis.

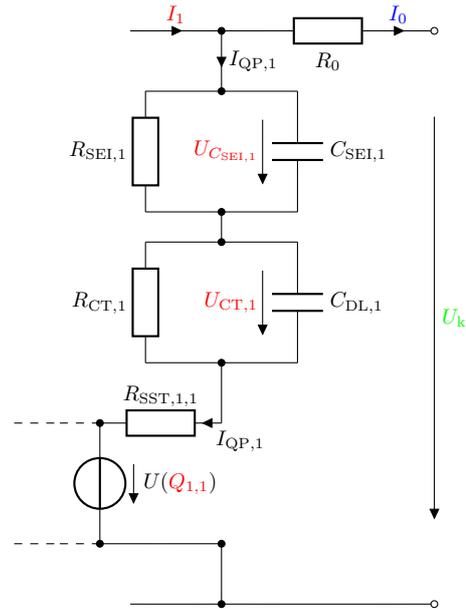


Abbildung 5.19: Masche zur Berechnung der Ausgangsspannung des TLM über den separatornahen Querschnitt.

Zur Simulation von Lastströmen und der Berechnung der modellierten Klemmenspannung sind aufgrund der Natur der in diesem Abschnitt entwickelten Modellgleichungen Verfahren zur Lösung des Gleichungssystems nötig, die sowohl mit DAE als auch mit Nichtlinearitäten umgehen können.

5.3.2 Lösen der Modellgleichungen

Mathematisch betrachtet existieren zwei grundsätzlich verschiedene Lösungsmethoden: Analytisch, d.h. durch Finden einer geschlossenen, exakten Lösung für jedes t oder numerisch, d.h. durch geeignete Approximation der tatsächlichen Lösung [223]. Im vorliegenden Fall ist eine analytische Lösung für beliebige Klemmenströme gemäß Stand der Wissenschaft nicht möglich, sodass numerische Methoden gewählt werden müssen.

DAE müssen hierbei wie steife Differentialgleichungen behandelt werden [214; 224]. Ein einfacher Vorversuch mit dem expliziten Euler-Verfahren [223], welches iterativ mit definierter Schrittweite T_s die Lösung eines Anfangswertproblems gemäß

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \mathbf{f} \cdot T_s \quad (5.43)$$

mit geringem Zeit-, Speicher- und Rechenaufwand löst, bestätigt das: Die Lösung ist selbst für sehr kleine $T_s \ll \tau_{\min}$ nicht immer stabil. Abhängig von den – in der Vorstudie fiktiv gewählten und ladezustandsunabhängigen – Modellparametern divergiert die Lösung bereits nach wenigen Zeitschritten gegen $\pm\infty$.

MATLAB bietet hierfür den Löser ODE23t. Dieser löst mäßig steife DGL und DAE mittels einer erweiterten Trapezregel [225; 226]. Das genaue Lösungsverfahren wird von Hosea et al. [225] und Shampine et al. [226] beschrieben und an dieser Stelle nicht im Detail diskutiert, da die mathematischen Details des Verfahrens für die vorliegende Arbeit von keiner herausragenden Relevanz sind. Die DAE wird von dem Algorithmus unter Kenntnis von \mathbf{f} , \mathbf{M} und einem Vektor der Anfangswerte \mathbf{x}_0 selbstständig gelöst. Abhängig von nutzerdefinierten Einstellungen wie absoluter oder relativer Toleranz, der Dyna-

mik des Systems sowie der Anregung bestimmt der Algorithmus die Schrittweite T_s selbstständig; eine maximale Schrittweite $T_{s,\max}$ ist einstellbar. Hierdurch kann das Übergehen dynamischer Anregungen in einem weitgehend statischen Profil verhindert werden, aufgrund der fehlenden Option hinsichtlich einer minimalen Schrittweite ist hierdurch die Echtzeitfähigkeit jedoch nicht gewährleistet. Zudem ist, aufgrund der Anwendbarkeit auf eine große Zahl an mathematischen Problemen, die Recheneffizienz nicht optimal. Schließlich ist die Verwendung von kommerzieller Software in der Regel intransparent und die Lösung nicht bis ins Detail nachvollziehbar. Aus diesem Grund ist die Verwendung eines eigenen Lösungsalgorithmus, welcher die Vorteile hinsichtlich Adaptivität, Transparenz und Schnelligkeit des einfachen Euler-Verfahrens mit der Stabilität des kommerziell verfügbaren Algorithmus vereint, geboten.

Da, wie oben erwähnt, DAE wie steife DGL behandelt werden müssen, sind grundsätzlich implizite Verfahren zu bevorzugen [223; 224]. Aufgrund der Natur impliziter Gleichungen und Verfahren ist die Lösung eines Gleichungssystems notwendig. Diese Lösung ist aufwendig und erfordert, im Fall von nichtlinearen Gleichungen, in der Regel die Verwendung numerischer Verfahren, was sich negativ auf die Rechenzeit auswirkt. In dieser Arbeit findet daher ein modifiziertes, implizites Verfahren Anwendung. Dieses linear-implizite Euler-Verfahren [224] löst die implizite Gleichung nicht vollständig auf, sondern nähert die Lösung geschickt an.

Das implizite Euler-Verfahren berechnet die Lösung eines im Allgemeinen nichtlinearen Differentialgleichungssystems nach der Rechenvorschrift

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}_{k+1}) \quad (5.44)$$

welche als Nullstellenproblem umformuliert werden kann:

$$\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k - T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}_{k+1}) = 0 \quad (5.45)$$

Dieses Nullstellenproblem $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$ kann beispielsweise mit dem Newton-Verfahren [223] iterativ gelöst werden. In jedem Schritt wird hierzu

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}^{(\iota)}) \Delta \mathbf{x}^{(\iota)} + \mathbf{F}(\mathbf{x}^{(\iota)}) = 0 \quad (5.46)$$

$$\mathbf{x}^{(\iota+1)} = \mathbf{x}^{(\iota)} + \Delta \mathbf{x}^{(\iota)} \quad (5.47)$$

berechnet, bis das Abbruchkriterium erreicht und somit \mathbf{x}_{k+1} bestimmt ist. Dieses kann unter anderem eine minimale Änderung des Wertes je Iterationsschritt oder eine maximale Zahl Iterationen sein.

Im hier betrachteten Fall ist somit

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}^{(\iota)}) = \mathbf{x}^{(\iota)} - T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}^{(\iota)}) - \mathbf{x}_k \quad (5.48)$$

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}^{(\iota)}) = \mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}^{(\iota)}) \quad (5.49)$$

Als Startwert $\mathbf{x}^{(0)}$ der Iteration wird geschickterweise \mathbf{x}_k eingesetzt. Im Fall des linear-impliziten Euler-Verfahrens wird die Iteration zudem nach dem ersten Durchlauf ($\iota = 1$) abgebrochen [224]. Der mathematische Hintergrund sowie zugehörige Beweise können [224] entnommen werden und sind an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt.

Somit folgt $\mathbf{x}_{k+1} \approx \mathbf{x}^{(1)}$ und durch Gleichsetzen dieser Näherung

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}_k) = \mathbf{F}(\mathbf{x}^{(0)}) = \mathbf{x}^{(0)} - T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}^{(0)}) - \mathbf{x}_k = -T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (5.50)$$

$$\mathbf{F}'(\mathbf{x}_k) = \mathbf{F}'(\mathbf{x}^{(0)}) = \mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}^{(0)}) = \mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}_k) \quad (5.51)$$

Eingesetzt in Gleichung (5.46) ergibt sich

$$[\mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}_k)] \Delta \mathbf{x} - T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) = 0 \quad (5.52)$$

und damit ein lineares Gleichungssystem in Matrix-Vektor-Darstellung für $\Delta \mathbf{x}$:

$$[\mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}_k)] \Delta \mathbf{x} = T_s \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (5.53)$$

Dieses kann theoretisch durch Invertierung von $[\mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}_k)]$ gelöst werden. Da die Invertierung der Matrix mit großem Aufwand verbunden ist, wird stattdessen die LR-Zerlegung [223] der Matrix mittels Vorwärtssubstitution berechnet und damit $\Delta \mathbf{x}$ durch Anwendung der Rückwärtssubstitution bestimmt. In Matlab lassen sich diese Schritte mit

$$\mathbf{L}\mathbf{R} = \mathbf{I} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}_k) \quad (5.54)$$

$$\mathbf{f}'(\mathbf{x}_k) = \mathbf{J}(\mathbf{x}_k) \quad (5.55)$$

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \Delta \mathbf{x} \quad (5.56)$$

einfach und effizient durchführen. Die Speichernutzung und Rechengeschwindigkeit kann durch das Anlegen der Matrizen und Vektoren als dünn besetzte Variablen zusätzlich erhöht werden.

Die obigen Gleichungen gelten für DGL-Systeme und müssen für DAE leicht abgewandelt werden: Da die Ableitung von \mathbf{x}

$$\mathbf{x}' = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_i} \quad (5.57)$$

welche der Jacobimatrix von \mathbf{x} , abgeleitet nach \mathbf{x} , entspricht und für eine DGL die Einheitsmatrix ergibt, für ein DAE-System aufgrund der Nulleinträge jedoch die Massematrix \mathbf{M} resultiert, wird Gleichung (5.54) zu

$$\mathbf{L}\mathbf{R} = \mathbf{M} - T_s \mathbf{f}'(\mathbf{x}_k) \quad (5.58)$$

umformuliert.

Die Jacobimatrix $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ entsteht aus der Ableitung der Systemfunktion \mathbf{f} nach dem Zustandsvektor \mathbf{x} und berücksichtigt somit die Ladezustandsabhängigkeit der Parameter und der Ruhespannungen. Während letztere durch ihr Auftreten in ν leicht abgeleitet werden können, erfordert die Ableitung $[\mathbf{A}(\mathbf{x})\mathbf{x}]'$ einen erheblichen Aufwand durch die Anwendung von Quotienten- und Kettenregel. Zudem führt die Ableitung nach den jeweiligen Ladungen zu einer großen Zahl zusätzlicher Einträge in $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ verglichen mit $\mathbf{A}(\mathbf{x})$. Hierdurch wird die Effizienz der dünn besetzten Matrix-Vektor-Operationen verringert. Unter der Annahme, dass sich physikalisch sinnvolle Parameter über dem Ladezustand nur langsam verändern (vgl. Abschnitt 5.4), werden daher aus Effizienzgründen die Ladezustandsabhängigkeiten der Modellparameter bei der Berechnung der Jacobimatrix vernachlässigt. Diese Vereinfachung wird im Weiteren, insbesondere zur Modellvalidierung in Abschnitt 5.5, bei der Bewertung der Stabilität berücksichtigt.

5.4 Modellparametrierung

Damit das vorgestellte Modell auch elektrochemisch-physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefern kann, muss es, wie jedes andere (Batterie-)Modell auch, parametrieren werden. Während das Newman-Modell eine Vielzahl an geometrischen Parametern und physikalischen Materialkonstanten benötigt, welche teilweise nur schwer bestimmbar sind (vgl. Abschnitt 4.3), ist die Parameterzahl beim TLM überschaubar. Mit acht Parametern (R_{ion} , R_{CT} , C_{DL} , R_{SEI} , C_{SEI} , R_{SST} , C_{diff} im Frequenzbereich bzw. OCV im Zeitbereich als verteilte und R_0 als konzentrierten Parameter) ist die Zahl genauso groß wie bei einem Ersatzschaltbild, welches aus einer Serienschaltung von einem Widerstand mit drei RC-Elementen und der Ruhespannung besteht. Eine Überparametrierung ist somit nicht zu erwarten. Zudem ist unwahrscheinlich, dass verschiedene Parameterkombinationen zu einem identischen Verhalten für bestimmte Lastfälle führt, wie es beim Newman-Modell häufig beobachtet werden kann. Hinzu kommen die beiden Metaparameter n und m , welche für jede Simulation vordefiniert werden und somit keine Parameter im eigentlichen Sinne sind.

Die Parametrierung des TLM erfolgt im Frequenzbereich. In diesem Abschnitt wird die Anodenhalbzelle ausführlich betrachtet. Hierzu sollen mithilfe einer mathematischen Optimierung die Modellparameter so angepasst werden, dass die Impedanz des Modells der gemessenen und in Abbildung 3.4 dargestellten Impedanz der Experimental-Halbzelle mit geringstmöglicher Abweichung entspricht. Als Optimierungsfunktion wird die relative Abweichung zwischen Messung und Modell verwendet:

$$e = \begin{bmatrix} \frac{\text{Re}(\underline{Z}_{\text{mess}}) - \text{Re}(\underline{Z}_{\text{mod}})}{\text{Re}(\underline{Z}_{\text{mess}})} \\ \frac{\text{Im}(\underline{Z}_{\text{mess}}) - \text{Im}(\underline{Z}_{\text{mod}})}{\text{Im}(\underline{Z}_{\text{mess}})} \end{bmatrix} \quad (5.59)$$

\underline{Z} bezeichnet den Zeilenvektor von $Z(j\omega)$ mit den eingesetzten Frequenzwerten, welche den Frequenzpunkten der Impedanzmessung entsprechen. Da das TLM kein induktives Element besitzt, werden zudem vor der Optimierung alle Datenpunkte mit $\text{Im}(\underline{Z}) > 0 \Omega$ aus dem Impedanzspektrum entfernt. Als Lösungsalgorithmus kommt der Matlab-Solver `lsqnonlin` zum Einsatz, welcher mithilfe eines Trust-Region-Verfahrens [227; 228] das Fehlerquadrat minimiert:

$$\min ||e^2|| = \min \sum_i^{n_f} e_i^2 \quad (5.60)$$

Zudem wurden die in Tabelle 5.2 dargestellten Parameter verwendet. Durch die deutliche Erhöhung der Iterations- und Evaluationsschritte sowie der Reduktion der Toleranzen wird auf Kosten der Rechenzeit ein genaueres Ergebnis erzielt.

Die Parameteranpassung wurde für jeden Ladezustand separat durchgeführt. Aufgrund der Diskussion in Unterabschnitt 5.2.2 hinsichtlich des Umgangs mit dem Oberflächen-Diffusionswiderstand wurden die Parameteroptimierungen in den vier Varianten

Tabelle 5.2: Solver-Parameter für die Parameteranpassung.

Option	Wert	Standardwert [229]
maximale Zahl Iterationen	1 000	400
maximale Zahl Funktionsevaluationen	$1 \cdot 10^9$	800
Toleranz Funktionswert	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Toleranz Parameter	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-6}$

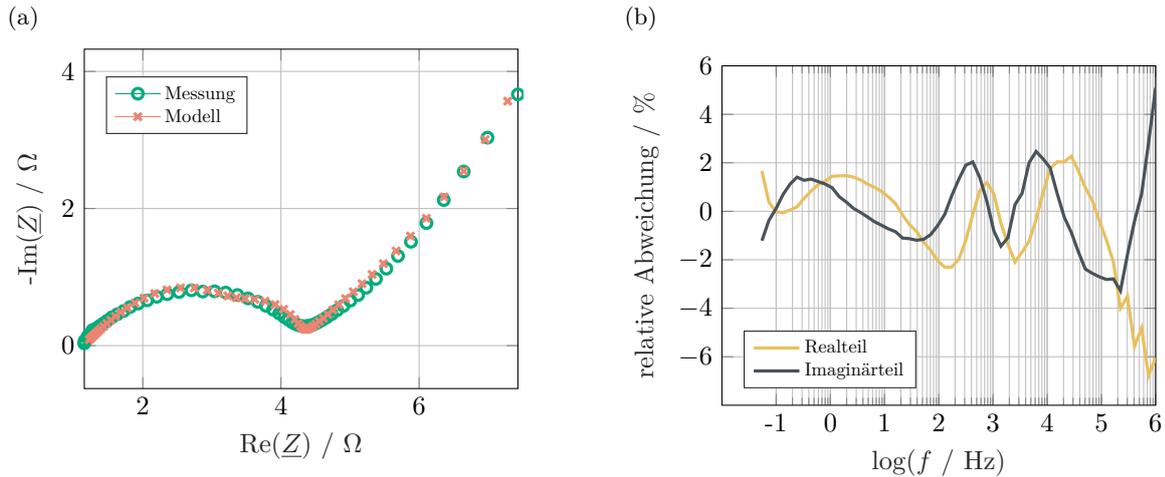


Abbildung 5.20: Gemessenes und nach Optimierung (Version ohne $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 4000$, $m_{Fit} = 3000$) modelliertes Impedanzspektrum der Anode (a) sowie die relative Abweichung zwischen Messung und Modell (b), getrennt nach Real- und Imaginärteil. $DOL = 50\%$.

- voller R_{SST1}
- halbierter R_{SST1}
- ohne R_{SST1}
- analytisches, sphärisches FSW

durchgeführt, um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können. Zudem wird mithilfe einer Parameterstudie der Einfluss der Diskretisierung auf die Übereinstimmung zwischen Messung und Optimierung sowie auf die Parameter untersucht. Beispielhaft wurden hierzu folgende Diskretisierungen ausgewählt:

- $n_{Fit} \in \{4; 40; 400; 4000; 40000; 400000\}$
- $m_{Fit} \in \{3; 30; 300; 3000; 30000; 300000\}$

Für alle 114 Kombinationen der Diskretisierungen und Oberflächen-Transportwiderstände ($3 \cdot 6^2$) inklusive aller Werte für n_{Fit} mit dem FSW (6 Varianten), bei welchen weder die Diskretisierung des Partikels noch der Oberflächenwiderstand Teil der Variation ist, wurden die Parameteranpassungen für alle 11 Ladezustände durchgeführt. Beispielhaft ist in Abbildung 5.20 für $n_{Fit} = 4000$, $m_{Fit} = 3000$, $DOL = 50\%$ ohne Oberflächenwiderstand das gemessene Spektrum, die Impedanz des parametrisierten Modells sowie die relative Abweichung getrennt nach Real- und Imaginärteil dargestellt. Messung und parametrisiertes Modell zeigen in Abbildung 5.20 (a) über den gesamten Frequenzbereich nur geringe Abweichungen. Abbildung 5.20 (b) bestätigt dies: Abgesehen von den höchsten Frequenzen ist die Abweichung stets im Bereich von $\pm 2\%$ und damit als ausreichend klein zu bewerten. Da für 114 Varianten mit je 11 Ladezuständen die vollständige Darstellung aller modellierter Impedanzen bzw. deren Abweichungen von der Messung nicht sinnvoll ist, wird zur Diskussion der Qualität der gemittelte

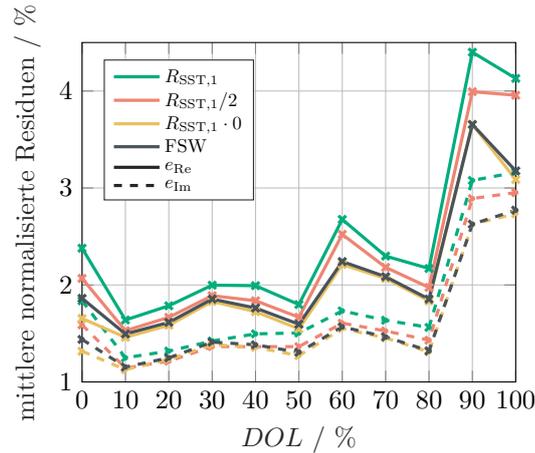


Abbildung 5.21: Gemittelter Fehler in Abhängigkeit des Ladezustands für die vier Modellvarianten getrennt nach Real- und Imaginärteil für $n_{\text{Fit}} = 4000$, $m_{\text{Fit}} = 3000$.

Fehler eingeführt.

$$e_{\text{avg,Re}} = \frac{1}{n_f} \sum_{i=1}^{n_f} |(e_{i,\text{Re}})| \quad (5.61)$$

$$e_{\text{avg,Im}} = \frac{1}{n_f} \sum_{i=1}^{n_f} |(e_{i,\text{Im}})| \quad (5.62)$$

Abbildung 5.21 zeigt diesen Fehler beispielhaft für $n_{\text{Fit}} = 4000$, $m_{\text{Fit}} = 3000$ und die vier Modellvarianten. In allen Fällen ist die Abweichung des Imaginärteils kleiner als die des Realteils. Im Vergleich der Modellvarianten sind das mit geschlossener Darstellung des FSW sowie die Variante ohne Oberflächenwiderstand am genauesten, gefolgt von halbiertem und vollem Oberflächenwiderstand. Der Unterschied beträgt in den meisten Fällen jedoch weniger als 0,5%. Eine größere Differenz gibt es nur bei sehr hohen DOL. Dort steigt auch der Fehler von $< 3\%$ für niedrige und mittlere DOL auf etwa 4% (Realteil) bzw. von ca. 1,5% auf etwa 3% (Imaginärteil).

Im Anhang, Abbildung D.1 bis Abbildung D.6, sind dieselben Abbildungen für alle 36 Diskretisierungsvarianten dargestellt. Bis auf wenige, im Detail nicht relevante Abweichungen verhalten sich die Modellvarianten für alle Diskretisierungen gleich. Für $n_{\text{Fit}} < 40$ liefert das Modell bei 0% DOL deutlich größere Abweichungen als für die weiteren Ladezustände. Hier reicht die Diskretisierung offenbar nicht aus, um die örtliche Verteilung der Prozesse in diesem, sich von den anderen DOL deutlich unterscheidenden Impedanzspektrum (vgl. Abbildung 3.4) nachzubilden. Der Optimierungsalgorithmus konvergiert in diesen Fällen zu keiner sinnvollen Lösung. Für jede Diskretisierung der Ableiternormalen ist zu erkennen, dass mit zunehmender Partikeldiskretisierung der Fehler abnimmt. Dasselbe gilt auch für zunehmende Diskretisierung der Ableiternormalen bei konstanter Zahl der Partikelschichten bis $n_{\text{Fit}} = 40000$ und beträgt weniger als 4% für alle DOL und Modellvarianten. Für $n_{\text{Fit}} = 400000$ nimmt die Abweichung wieder zu. Insbesondere für große DOL übersteigt die Abweichung bei sehr großen n_{Fit} die für $n_{\text{Fit}} = 4$ um das Dreifache, wobei sich die Modellvarianten nicht sichtbar unterscheiden. Die Ursache hierfür ist mutmaßlich mathematisch bedingt. Eine weitere Verfeinerung der Diskretisierung erscheint daher nicht sinnvoll, da neben dem anwachsenden Fehler auch die Rechenzeit der Optimierung deutlich steigt.

Im Folgenden sind einige weitere Beobachtungen angeführt und diskutiert:

- Mit steigender Zahl der Partikelschichten nimmt die Abweichung zwischen den Modellvarianten ab und ist für $m_{\text{Fit}} = 300\,000$ für nahezu alle Ableiterdiskretisierungen vernachlässigbar. Durch die große Zahl an Schichten und die damit einhergehende kleine Dicke dieser nimmt der Wert der einzelnen Transportwiderstände und somit der des Oberflächenwiderstandes immer weiter ab. Damit hat die Variation dieses Widerstands in der Modellgleichung einen immer kleineren Einfluss auf das Modellverhalten, bis theoretisch für $m_{\text{Fit}} \rightarrow \infty$ der Unterschied null wird. Das Verhalten des Modells nach der Optimierung entspricht diesbezüglich somit der Erwartung und zeigt dasselbe Verhalten wie die Betrachtung mit synthetischen Parameterwerten in Abbildung 5.12 bzw. Abbildung 5.13.
- Die Abweichungen von Real- und Imaginärteil verhalten sich für $300 \leq m_{\text{Fit}} < 300\,000$ (mit geringer Abweichung) identisch, d.h. der DOL-abhängige Verlauf ist qualitativ gleich. Dies deutet auf eine geeignete Modell- und Diskretisierungswahl hin, da das Modell offensichtlich keine systematischen Abweichungen der über die Kramers-Kronig-Beziehung verbundenen Anteile der Impedanz zeigt.
- Abbildung D.6 (b) zeigt bei einem DOL von 70 % bzw. 80 % bemerkenswerte Ausreißer für die Variante mit vollem Oberflächen-Transportwiderstand, welcher hier signifikant kleiner ist als bei anderen DOL derselben Konstellation. Dies unterstützt die These, dass für $n_{\text{Fit}} = 400\,000$ der Optimierungsalgorithmus in den meisten Fällen nur ein Nebenminimum der Kostenfunktion findet.
- Einzelne Datenpunkte der Abbildungen zeigen einen unsystematischen, aber deutlich erkennbar größeren Fehler als die angrenzenden DOL bzw. derselbe DOL bei anderer Diskretisierung. Beispielfhaft seien Abbildung D.1 (e) (60 %), Abbildung D.2 (a) (50 %) und Abbildung D.5 (b) (40 %) genannt. Diese Ausreißer sind ein Symptom der grundsätzlichen Beobachtung, dass das Ergebnis der Optimierung äußerst sensitiv hinsichtlich ihrer Startwerte ist. Mathematisch bedeutet dies, dass es Nebenminima gibt, welche mit nur leicht variierten Startwerten erreicht werden. Diese führen jedoch gleichzeitig zu einem deutlich schlechteren Ergebnis der Optimierung. Aufgrund des verwendeten Optimierungsalgorithmus kann nicht ausgeschlossen werden, dass ausschließlich Nebenminima gefunden wurden. Die sorgsame Wahl der Startwerte nach ausgiebiger, nicht dargestellter Voruntersuchung macht dies jedoch unwahrscheinlich. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die gefundenen Optima (abgesehen von benannten Ausreißern) tatsächlich das globale Optimum darstellen oder diesem zumindest sehr nahe kommen.

Neben der Beurteilung der Güte der modellierten Impedanz hinsichtlich der Abweichung zur Messung sind insbesondere die erhaltenen Modellparameter von Interesse. Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Diskretisierungsstufen herzustellen, werden die erhaltenen Modellparameter zu effektiven Parametern in Abhängigkeit von n_{Fit} zusammengefasst [145]. Aufgrund der Modellstruktur ergeben sich für die jeweiligen Werte gemäß den bekannten Gesetzmäßigkeiten der Parallel- und Serienschaltung

für Widerstände und Kondensatoren

$$R_{\text{ion}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} R_{\text{ion},i} = n_{\text{Fit}} \cdot R_{\text{ion},i} \quad (5.63)$$

$$C_{\text{DL}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} C_{\text{DL},i} = n_{\text{Fit}} \cdot C_{\text{DL},i} \quad (5.64)$$

$$C_{\text{SEI}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} C_{\text{SEI},i} = n_{\text{Fit}} \cdot C_{\text{SEI},i} \quad (5.65)$$

$$C_{\text{diff}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} C_{\text{diff},i} = n_{\text{Fit}} \cdot C_{\text{diff},i} \quad (5.66)$$

für die parallel verschalteten Kapazitäten und dem seriellen ohmschen Widerstand. Analog folgt für die parallelen Widerstände

$$\frac{1}{R_{\text{CT}}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} \frac{1}{R_{\text{CT},i}} = n_{\text{Fit}} \cdot \frac{1}{R_{\text{CT},i}} \quad (5.67)$$

$$\frac{1}{R_{\text{SEI}}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} \frac{1}{R_{\text{SEI},i}} = n_{\text{Fit}} \cdot \frac{1}{R_{\text{SEI},i}} \quad (5.68)$$

$$\frac{1}{R_{\text{SST}}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{Fit}}} \frac{1}{R_{\text{SST},i}} = n_{\text{Fit}} \cdot \frac{1}{R_{\text{SST},i}} \quad (5.69)$$

Die Vereinfachung der Summe zur Multiplikation mit n_{Fit} folgt direkt aus der Bedingung der Gleichverteilung der Elementgrößen. Da ausschließlich diese effektiven Parameter für die weitere Betrachtung relevant sind, werden diese im Folgenden vereinfacht als (Modell-)Parameter bezeichnet.

Abbildung 5.22 zeigt beispielhaft die Parameter für $n_{\text{Fit}} = 4000$ und $m_{\text{Fit}} = 3000$. Die weiteren Diskretisierungsvarianten sind im Anhang in Abbildung D.7 bis D.12 dargestellt. Jede Abbildung beinhaltet die Parameter in Abhängigkeit des DOL für die vier Modellvarianten. In Abbildung 5.22 wird ersichtlich, dass für einen weiten DOL-Bereich der ionische Widerstand R_{ion} nahezu konstant ist. Dies entspricht der Erwartung, da bei relaxierter Zelle die Ionenkonzentration im Elektrolyt als maßgeblicher Einflussfaktor auf die Leitfähigkeit ladezustandsunabhängig ist und auch die Morphologieänderung bei einer maximalen Volumenänderung von 10 % [35; 230–232] im Graphit gering ist. Einzig für große DOL nimmt R_{ion} zu. Da sich auch hier weder Konzentration noch Morphologie maßgeblich ändern, ist der Grund für die Parameteränderung im elektrochemischen Verhalten zu suchen. Während bei mittleren Ladezuständen aufgrund des geringsten Gesamtwiderstandes die Reaktion bevorzugt separatornah abläuft, wird bei fast vollständiger Lithierung die Interkalation dort gehindert, sodass der mittlere Weg der Ionen im Elektrolyt länger wird, da die Elektrode homogener ausgenutzt wird. Dieser Zusammenhang folgt direkt aus der Butler-Volmer-Gleichung und kann auch mit dem Newman-Modell leicht gezeigt werden. In geringerem Maße tritt dieser Effekt auch bei einem DOL von 0 % auf, hier schwächt jedoch die deutlich steilere Ruhespannungskennlinie diesen Effekt mutmaßlich ab. Der Separatorwiderstand R_0 ist ebenfalls zwischen 10 % und 80 % erwartungsgemäß konstant, unterscheidet sich jedoch leicht zwischen den Modellvarianten. Ein Blick auf die Modellstruktur in Abbildung 5.5 (a) bzw. (c) verdeutlicht, dass sowohl R_0 als auch $R_{\text{SST},1}$ direkten, linearen und frequenzunabhängigen Einfluss auf die Klemmenimpedanz haben. Der ohmsche Offset des Impedanzspektrums teilt sich demzufolge zwischen den beiden Widerständen auf. Ist $R_{\text{SST},1}$ halbiert oder nicht vorhanden, muss der Widerstand R_0 anwachsen, um den Offset gleichwertig nachzubilden. Der Anstieg des Widerstandes bei 0 % DOL ist auch im Impedanzspektrum in Abbildung 3.4 zu erkennen, die Veränderung bei 90 % bzw. 100 %

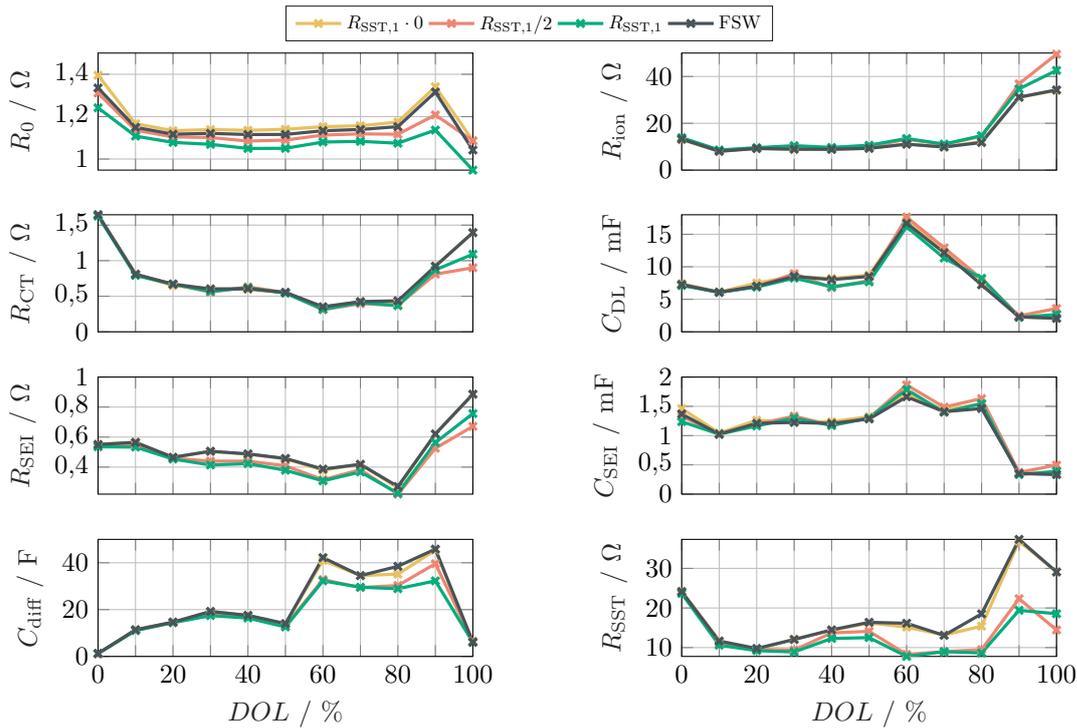


Abbildung 5.22: Parameterwerte für die vier Modellvarianten mit einer Diskretisierung von $n_{\text{Fit}} = 4000$, $m_{\text{Fit}} = 3000$.

jedoch nicht. Diese scheint aus einer Wechselwirkung der anderen Widerstandsparameter während der Optimierung zu entstehen, da sich für große DOL alle Widerstände signifikant verändern.

R_{CT} folgt der Butler-Volmer-Kinetik-bedingten, als badewannenförmig bezeichneten Kurve mit einem annähernd konstanten Plateau für mittlere und Anstiege für hohe und niedrige DOL. Der Grund hierfür ist die sich mit großer wie kleiner Ionenkonzentration auf der Aktivmaterialoberfläche gleichermaßen verringere Austauschstromdichte i_0 , wodurch bei gleichem Strom die Überspannung und damit der Ladungsdurchtrittswiderstand ansteigt. Der SEI-Widerstand R_{SEI} bewegt sich zwischen 0% und 70% im Bereich von $0,4 \Omega$ bis $0,6 \Omega$, sinkt bei 80% leicht und nimmt dann für hohe DOL zu. Dieses Verhalten kann weder aus dem Impedanzspektrum noch aus der DRT direkt ersichtlich begründet werden. Aufgrund des vergleichsweise kleinen Betrags des Widerstands wirkt sich die Veränderung nicht merklich auf das Modellverhalten aus. C_{DL} und C_{SEI} zeigen leicht schwankendes Verhalten, wodurch die Veränderung der charakteristischen Zeitkonstante in Abhängigkeit des DOL im Modell charakterisiert wird. Elektrochemisch-physikalisch sollten beide Werte über den gesamten DOL-Bereich weitgehend konstant sein; Parameter von ESB-Modellen zeigen jedoch ein ähnliches Verhalten [171; 180; 182].

Die differentielle Partikel-Kapazität C_{diff} ist für einen DOL von 0% fast 0F. Dies korreliert mit der großen Steigung der OCV in diesem Bereich: Eine kleine Änderung der Ladungsmenge führt genau dann zu einer großen Änderung der Spannung, wenn die elektrische Kapazität klein ist. Bis 40% wird die Kennlinie immer flacher und C_{diff} nimmt zu, bevor bei 50% im Bereich von IS 2 die OCV steiler und die differentielle Kapazität kleiner wird. Im weiteren Verlauf ist die Kennlinie fast horizontal, was sich in einer großen differentiellen Kapazität widerspiegelt, bis bei 100% wiederum die Spannung und auch C_{diff} schnell abnimmt. Anzumerken ist, dass für eine quantitative Auswertung der differentiellen Kapazität der verwendete Frequenzbereich bis 5 mHz nicht ausreicht. Daher wird für die Zeitbereichssimulation die Ruhespannung im folgenden Abschnitt 5.5 als eigener Schritt der Parametrierung betrachtet. Der Ladungstransportwiderstand R_{SST} schließlich ist ebenfalls bei hohen

und niedrigen DOL erhöht, da nur dann Teilchen im Aktivmaterial transportiert werden können, wenn diese in ausreichender Menge vorhanden sind, gleichzeitig aber nicht nahezu alle Gitterplätze bereits belegt sind. An dieser Stelle sei angemerkt, dass somit die Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten, wie sie im Newman-Modell in der Regel gemacht wird [67; 191; 199; 218; 233; 234], infrage gestellt werden muss.

Quantitativ fällt bei der Betrachtung der erhaltenen Parameter in Abbildung 5.22 auf, dass R_{CT} und R_{SEI} beispielhaft für einen DOL von 50 % in Summe etwa 1Ω ergeben. Abbildung 5.20, welche das Impedanzspektrum für ebenjenen DOL zeigt, weist jedoch einen Gesamtdurchmesser der korrespondierenden Halbkreise von $3,1 \Omega$ auf. Der modellierte Impedanzverlauf in dieser Abbildung zeigt ebenfalls CT- und SEI-Bögen mit deutlich größeren Werten als die erhaltenen Parameter vermuten lassen. Auch für die anderen DOL kann etwa das Verhältnis 3:1 zwischen Durchmesser des Impedanzbogens und erhaltenem Parameter beobachtet werden [145]. Gleichzeitig ist der gemessene, aber auch die modellierten Bögen deutlich gestaucht im Vergleich zur idealen Halbkreisform, welche sich theoretisch aus der Verwendung der RC-Elemente ergeben: Stattdessen wird ZARC-Verhalten erzielt, ohne solche Elemente im Modell zu verwenden. Beide Beobachtungen resultieren aus der örtlichen Verteilung der Parameter: Durch die Verknüpfung der parallelen Pfade mit den ionischen Widerständen entsteht ein resultierender Gesamtwert der Widerstände von Ladungsdurchtritt und SEI, welcher größer als der in Abbildung 5.22 dargestellte ist. Gleichzeitig liegt in diesen beiden Beobachtungen die einzige Auswirkung des ionischen Widerstands auf den Verlauf des Impedanzspektrums – ein charakteristischer Ast oder Bereich kann R_{ion} nicht zugewiesen werden. In der in Abbildung 3.5 gezeigten DRT führt der ionische Widerstand somit zur Verbreiterung der CT- und SEI-Peaks und hat damit denselben Effekt wie das ZARC-Element. Somit ist die Motivation der Einführung des ZARC-Elements, welche in der Charakterisierung von inhomogenen und verteilten Prozessen liegt, durch das TLM bestätigt. Das ZARC-Element liefert jedoch, anders als das TLM, nur besagten Gesamtwert und nicht den Effektivwert des Widerstandsparameters. Dies bedeutet gleichzeitig, dass für Untersuchungen, welche den Fokus auf die Charakterisierung der Material- und Grenzflächeneigenschaften poröser Elektroden legen, die aus 0D-ESB gewonnenen Parameter nur äußerst begrenzt Aussagen über die eigentlichen Materialeigenschaften zulassen. Selbst Vergleichsdarstellungen mit identischen Modellen können sich unterscheiden, falls Elektrolyte mit unterschiedlicher Leitfähigkeit genutzt werden. Dasselbe gilt für Studien, welche den Temperatureinfluss untersuchen: Durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Elektrodenprozesse und der Leitfähigkeit des Elektrolyten können sich auch hierdurch scheinbare Abweichungen und Veränderungen ergeben, welche tatsächlich nicht auf das Material an sich oder dessen Morphologie, sondern auf die begrenzte Leitfähigkeit des Elektrolyten und die örtliche Verteilung der Vorgänge zurückzuführen sind.

Die Optimierungen mit variierten Diskretisierungen zeigen verschiedene Effekte ebenjener Diskretisierung auf die erhaltenen Parameter:

- Mit zunehmender Partikeldiskretisierung nehmen die Unterschiede zwischen den Modellvarianten ab, die Parameter nähern sich einander stark an. Diese Beobachtung gilt für alle betrachteten n_{Fit} .
- Für $n_{Fit} < 400$ erscheinen die Parameter in den meisten Fällen physikalisch nicht sinnvoll. Insbesondere bei einem DOL von 0 % ist $R_0 \approx 0 \Omega$, während R_{CT} deutlich zu groß ist. Andere Parameter verändern sich sehr stark und in physikalisch nicht erklärbarem Maße über den DOL. Da dieses Verhalten für größere n_{Fit} nicht auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um einen Effekt unzureichender Diskretisierung handelt.

- Mit zunehmendem n_{Fit} werden die Parameterverläufe über den DOL glatter und damit physikalisch besser interpretierbar, ehe dieser Trend bei $n_{\text{Fit}} = 400\,000$ umgekehrt wird. Diese Beobachtung kongruiert mit der Abweichung zwischen Modell und Messung, welche bis $n_{\text{Fit}} = 40\,000$ monoton abnimmt, um bei $400\,000$ signifikant anzusteigen.
- Die erhaltenen Parameter ähneln sich für $400 \leq n_{\text{Fit}} \leq 40\,000$ und $m_{\text{Fit}} \geq 3\,000$ stark, während für noch größere oder kleinere Diskretisierungen quantitativ andere Werte und größere Abweichungen ermittelt werden. Somit wird dieser Wertebereich der Diskretisierung für verlässlich und die entsprechenden Parametersätze als elektrochemisch-physikalisch sinnvoll befunden.

5.5 Modellvalidierung und Parameterevaluation

Zur Validierung und Verifikation des Modells und zur Evaluation der Parametergüte in Abhängigkeit der gewählten Modellvariante und -diskretisierung werden diese ins Zeitbereichsmodell übertragen und Simulationen mit einem Zeitschritt von $T_s = 1\text{ s}$ durchgeführt, welcher mit dem Zeitschritt des Lastprofils übereinstimmt. Die Gegenüberstellung von Simulationen und Messungen von je einem Konstantstrom- und UDDS-Profil, welche in Abschnitt 2.1 und Unterabschnitt 3.2.3 beschrieben sind, liefern Aussagen zur Modellpräzision und -genauigkeit. Ziel ist neben der grundsätzlichen Validierung des Modellansatzes, den optimalen Parametersatz aus den im Frequenzbereich erhaltenen Varianten zu identifizieren, um diesen für weiterführende Untersuchungen und Simulationen zu nutzen. Das Modell gilt als gültig und damit verifiziert, wenn die Simulation die Messung mit geringer Abweichung nachbilden kann und sich dynamische Vorgänge, welche an den Klemmen nicht messbar sind, innerhalb des Modells ausbilden. Im Anhang in Abbildung E.1 bis Abbildung E.19 sind die sich ergebenden, mittleren Abweichungen (Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers, *engl. root-mean-square error* (RMSE)) in Abhängigkeit der Modellvariante sowie der Diskretisierung im Frequenzbereich für variierte Diskretisierungen im Zeitbereich von n bzw. m im Wertebereich zwischen 2 und 100 für den UDDS-Zyklus dargestellt. Jeder Schnittpunkt der Netzlينien entspricht einem simulierten Diskretisierungs-Tupel, ggf. fehlende Datenpunkte resultieren aus Simulationen, deren Fehler im nicht darstellbaren Maße groß ist. Analog sind in Abbildung E.20 bis Abbildung E.38 die Abweichungen für das Konstantstrom-Belastung, *engl. constant current* (CC)-Profil dargestellt. Jede der Abbildungen enthält das Ergebnis von $14^2 = 196$ individuellen Simulationen. Die Parameter werden durch die inverse Verwendung von Gleichung (5.63) - (5.69) für die jeweilige Zeitbereichsdiskretisierung ($n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}}$) rückgerechnet. In Anhang E sind die Beobachtungen ausführlich dargestellt und erläutert, im Folgenden wird beispielhaft auf typische Verläufe sowie aufgetretene Sonderfälle eingegangen und die Gesamtheit der Ergebnisse evaluiert und diskutiert.

5.5.1 Beobachtungen der Validierungssimulationen

Abbildung 5.23 zeigt exemplarische Verläufe des RMSE für $n_{\text{Fit}} = 4\,000$, $m_{\text{Fit}} = 3\,000$ für die Modellkonfigurationen mit FSW-Partikel, ohne $R_{\text{SST},1}$ und mit vollem $R_{\text{SST},1}$. Die Variante mit halbiertem Oberflächenwiderstand entspricht hinsichtlich des RMSE qualitativ größtenteils der Version mit vollem Oberflächenwiderstand und ist daher an dieser Stelle nicht gezeigt. Die in einigen Fällen auftretenden Unterschiede sind im Detail in Anhang E erläutert. Es fällt zunächst auf, dass alle Varianten für beide Lastprofile ein Plateau im RMSE ab ausreichend großer, je nach Variante leicht unterschiedlicher Diskretisierung im Zeitbereich ausbilden.

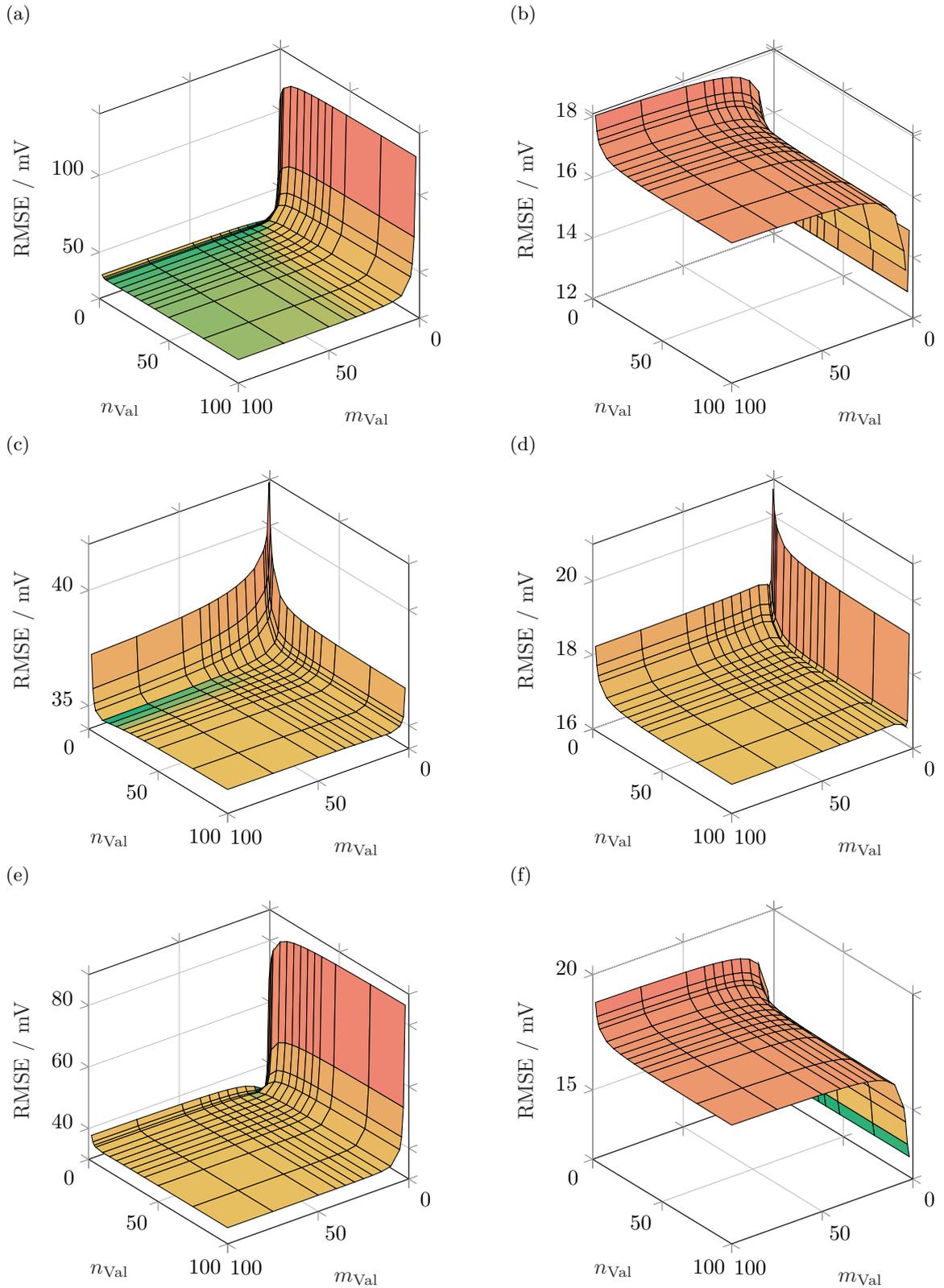


Abbildung 5.23: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen in (a), (c), (e). CC-Lithierung in (b), (d), (f). Parameter aus Optimierung mit $n_{\text{Fit}} = 4000$, $m_{\text{Fit}} = 3000$ und FSW in (a), (b), ohne Oberflächen-Transportwiderstand in (c), (d) sowie mit vollem Oberflächen-Transportwiderstand in (e), (f).

Die Höhe des Plateaus unterscheidet sich abhängig von Modellvariante und -diskretisierung der Parameteroptimierung und ist abhängig vom Lastszenario. Das CC-Profil weist bei den in Abbildung 5.23 gezeigten Graphen ein Niveau zwischen 16 mV und 18 mV auf, wohingegen der UDDS zu größeren Abweichungen im Bereich von 35 mV führt. Ursächlich hierfür ist einerseits die Stromamplitude: Während das CC-Profil mit $C/10$ nur einen geringen Strom mit einhergehend geringen Überspannungen besitzt, erreicht das UDDS-Profil bis zu $3C$. Somit sind auch die Überspannungen um ein Vielfaches größer – ungenaue Parameter wirken sich entsprechend stärker auf die Differenz zwischen Messung und Simulation aus. Zudem berücksichtigt das vorgestellte Modell den aus der Butler-Volmer-Gleichung (1.10) resultierenden, stromabhängigen Ladungsdurchtrittswiderstand nicht, welcher für hohe Ströme eine logarithmisch und damit langsamer wachsende Überspannung bewirkt, jedoch durch den konstanten R_{CT} nicht abgebildet ist. Da diese Limitierung jedoch auf alle Modell- und Parametervarianten gleichermaßen zutrifft, ist die Vergleich- und Bewertbarkeit dennoch gegeben.

Für Zeitbereichsdiskretisierungen (n_{Val} , m_{Val}), welche kleiner als die des Plateaubereichs sind, ergeben sich abhängig von Modellvariante und Lastprofil verschiedene Verläufe. Im UDDS-Profil führt eine grobe Diskretisierung im gezeigten Beispiel (Abbildung 5.23 (a), (c),(e)) zu einem Anstieg des RMSE für kleine (n_{Val} , m_{Val}). Die Steilheit des Anstiegs ist in Richtung kleiner m_{Val} für die Variante ohne Oberflächenwiderstand deutlich kleiner als für die anderen dargestellten Varianten. In Richtung kleiner n_{Val} ist das Verhalten dagegen genau umgekehrt: Hier weist insbesondere die Variante ohne Oberflächenwiderstand (Abbildung 5.23 (c)) einen signifikanten Anstieg des RMSE auf, während diese Sensitivität mit vollem $R_{SST,1}$ wesentlich weniger stark und mit FSW nur minimal ausgeprägt ist. Eine definitive Aussage zur grundlegenden, mathematisch-modelltheoretischen Ursache ist ohne vertiefte Untersuchung nicht möglich und gleichzeitig auch nicht nötig, da derart grobe Diskretisierungen ohnehin keine zufriedenstellende Ortsauflösung und Nachbildung des Elektrodenverhaltens auf μm -Ebene bieten können. Makroskopisch ist die Ursache in der Modellstruktur und dem damit einhergehenden effektiven Gesamtwiderstand zu suchen, welcher sich abhängig von der Diskretisierung und Modellvariante verändert.

In den Ergebnissen der UDDS-Simulation fallen einige Abweichungen auf. Zum einen fehlen, insbesondere für kleine n_{Fit} , einzelne Datenpunkte. Dies rührt daher, dass die Zeitbereichssimulation für die entsprechenden n_{Val} bzw. m_{Val} , deren Datenpunkte fehlen, keine stabile Lösung erreichen konnte, sondern als Systemantwort „NaN“ (*engl. Not a Number*, keine [gültige, darstellbare] Zahl) ausgegeben wurde. Dies kann entweder an völlig unbrauchbaren Parametern, an numerischer Instabilität der Lösung oder einer Kombination aus beidem liegen. Bereits in Abschnitt 5.4 wurde den Parametersätzen mit kleinen m_{Fit} die elektrochemisch-physikalische Sinnhaftigkeit abgesprochen. Gleichzeitig können die beobachteten, physikalisch nicht sinnvollen, stark ladezustandsabhängigen Veränderungen über den DOL zu numerischer Instabilität führen, da zur Lösung des Modells angenommen wird, dass die DOL-Abhängigkeit der Parameter klein ist und diese somit in der Jacobi-Matrix zur linear impliziten Lösung unberücksichtigt bleiben kann (vgl. Unterabschnitt 5.3.2).

Zudem treten bei scheinbar zufälligen Modellkonstellationen und -diskretisierungen einzelne Werte des RMSE als Ausreißer hervor. Exemplarisch zeigt Abbildung 5.24 (a) Messung und Simulation mit FSW-Modellvariante und $n_{Fit} = 4 \cdot 10^5$, welche eine einzige, kurze, aber starke Abweichung nach wenigen Sekunden aufweist. In Abbildung 5.24 (b) ist die Abweichung zwischen Messung und Simulation dargestellt, welche zeigt, dass es sich bei diesem Peak der Abweichung um einen Fehler in der Simulation handelt, welcher einmalig über die mehr als 4 h Mess- bzw. Simulationszeit auftritt. Abbildung 5.24 (c) bzw. (d) zeigen eine Vergrößerung zwischen 150 s und 240 s von (a) und (b). Hier ist zu erkennen, dass die große Abweichung nach 194 s plötzlich erscheint und innerhalb weniger Sekunden mit PT_1 -Verhalten

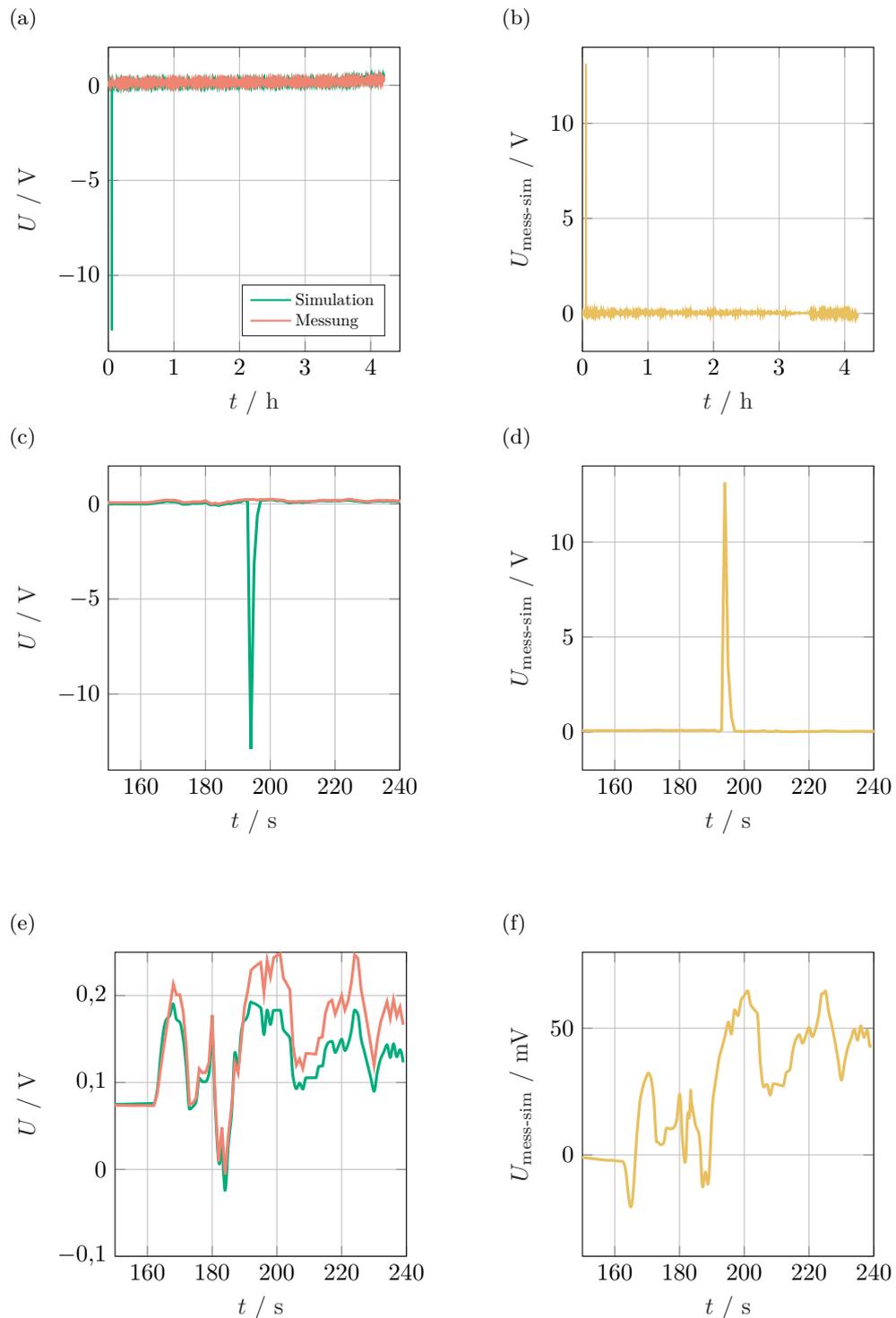


Abbildung 5.24: Zeitverlauf der UDDS-Messung und -Simulation mit FSW-Modellvariante und $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$ (a) sowie die zugehörige Differenz (b). (c) und (d) zeigen die ersten 240 Sekunden vergrößert, genauso (e) und (f), bei welchen T_s auf 10 ms verringert ist. Die Legende in (a) gilt gleichermaßen in (c) und (e).

wieder exponentiell abklingt. Bereits nach etwa 5 s verhält sich die Simulation wieder als wäre dieser Ausreißer nicht aufgetreten. Die genaue Analyse der Zustandsgrößen und Parameter offenbart eine numerische Instabilität, welche aus der Kombination aus T_s , den sich stark verändernden Parametern und der Vernachlässigung der DOL-Abhängigkeit der Parameter in der Jacobi-Matrix resultiert. In dieser Kombination stößt der Lösungsalgorithmus somit kurzzeitig an seine Stabilitätsgrenze. Zur Bestätigung dieser These wurde der Zeitschritt T_s von 1 s auf 0,01 s reduziert und der betroffene Zeitabschnitt in Abbildung 5.24 (e) bzw. (f) dargestellt. Mit dieser Schrittweite tritt die Instabilität nicht mehr auf, obwohl auch in diesem Fall $T_s \gg \tau_{\min}$ ist und somit einfachere numerische Verfahren scheitern. Diese Beobachtung unterstreicht die Fähigkeit des verwendeten Lösungsalgorithmus, das DAE-System stabil, wenn auch mit leichten Einschränkungen, und effizient zu lösen. Da diese Instabilität hauptsächlich bei aus physikalischer Sicht nicht sinnvollen und damit im Weiteren unbrauchbaren Parametersätzen auftritt, ist dieser Effekt nicht erheblich. Gleichzeitig ergibt sich für die betroffenen Parametersätze neben der fehlenden Sinnhaftigkeit mit der numerischen Stabilität ein weiteres Ausschlusskriterium, welches bei der finalen Parameterwahl zu berücksichtigen ist.

Um die große Menge an Abbildungen, welche den RMSE in Abhängigkeit der Diskretisierung und Modellvariante darstellen (Abbildung E.1-E.38) zusammenzufassen, werden je Abbildung drei charakteristische Werte berechnet: Der mittlere und minimale RMSE sowie der sich ergebende Median. Somit entsteht für jedes Tupel $(n_{\text{Fit}}, m_{\text{Fit}})$ und jedes der vier Modelle ein Mittel-, Minimal- und Medianwert für das UDDS- und CC-Profil. Diese Werte sind, aufgeteilt nach Modellvariante, in Tabelle 5.3-5.6 dargestellt und zur besseren Übersicht farblich hinterlegt. Die Farbskala ist zur bestmöglichen Vergleichbarkeit zwischen den Tabellen identisch, aufgrund des stark unterschiedlichen Wertebereichs zwischen UDDS und CC besitzen die beiden Profile eine getrennte Skalierung. Beide orientieren sich an den jeweils minimal (grün) und maximal (rot) auftretenden Werten.

Tabelle 5.3 zeigt diese Werte für das FSW-Partikelmodell, daher entfällt die Aufteilung für verschiedene m_{Fit} . Für $n_{\text{Fit}} = 4$ resultieren große Fehler, wodurch die Erwartung aus der modellierten Impedanz bestätigt wird, dass dieser Parametersatz ungeeignet ist. Im UDDS liegt der Minimalwert des RMSE bei über 50 V und damit hundertfach über der eigentlichen Halbzellspannung, das Mittel und der Median sind aufgrund vieler fehlender Datenpunkte nicht bestimmbar (NaN). $n_{\text{Fit}} = 40$ verringert die Abweichungen signifikant, liegt aber dennoch auf insgesamt überdurchschnittlichem Niveau. Der extreme Mittelwert des UDDS resultiert aus mehreren Ausreißern. Dies wird durch den Median verdeutlicht, welcher in der Größenordnung des Minimums liegt. Weiter gesteigertes $n_{\text{Fit}} = 400$ zeigt insbesondere für das CC-Profil gute Werte, der UDDS-Zyklus ist im globalen Vergleich im Mittelfeld anzusiedeln. Mit weiter steigendem n_{Fit} nehmen Minimal- und Mittelwert des CC-Profils auf insgesamt dennoch niedrigen Niveau zu, der UDDS zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von weiter verfeinerter Diskretisierung bei nur kleinen Unterschieden bis hin zu $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$.

Obwohl die Angabe von Mittelwert und Median einer Doppelung gleichzukommen scheint, lassen sich

Tabelle 5.3: Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierter Diskretisierung auf Basis der FSW-Modellversion wie in Abbildung E.1 bzw. Abbildung E.20 dargestellt. Alle Werte in V.

n_{Fit}		$4 \cdot 10^0$	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$
CC	Minimum	0,1616	0,0229	0,0114	0,0129	0,0144	0,0152
	Durchschnitt	1,2083	0,0858	0,0149	0,0159	0,0163	0,0205
	Median	0,3089	0,0291	0,0156	0,0164	0,0164	0,0209
UDDS	Minimum	54,23	0,1037	0,0323	0,0340	0,0355	0,0327
	Durchschnitt	NaN	$5 \cdot 10^{11}$	0,0467	0,0461	0,0490	0,0440
	Median	NaN	0,1672	0,0353	0,0355	0,0366	0,0337

hieraus einige zusätzliche Schlüsse ziehen. So liegt der Median aufgrund der Form der RMSE-Plots mit hoher Wahrscheinlichkeit im Bereich des Plateaus, da dieses in der Regel mehr als die Hälfte der Punkte enthält. Somit lässt sich durch den Median die Plateauhöhe in sehr guter Näherung angeben. Der Mittelwert hingegen ist sensitiv gegenüber Ausreißern und steilen Flanken für kleine n_{Val} bzw. m_{Val} . Somit über- (bei steilem Anstieg des RMSE für grobe Diskretisierung) bzw. unterschätzt (bei steilem Abfall) der Mittelwert die mittlere Plateauhöhe stärker als der Median. Damit ist der Median zur Gesamtbeurteilung der aussagekräftigere Wert. Die gleichzeitige Berücksichtigung des Mittelwerts und insbesondere die Betrachtung der Differenz aus Mittelwert und Median gibt jedoch zusätzliche Hinweise hinsichtlich des Verhaltens des RMSE und damit einhergehend der Eignung der zugrundeliegenden Parameter. So ist der Mittelwert des UDDS-Profiles in Tabelle 5.3 größer als der Median und der des CC-Profiles kleiner. Zudem sind die Werte für die CC-Belastung für ausreichend große $n_{\text{Fit}} \geq 400$

Tabelle 5.4: Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierteter Diskretisierung auf Basis der Modellversion ohne $R_{\text{SST},1}$ wie in Abbildung E.2-E.7 bzw. Abbildung E.21-E.26 dargestellt. Alle Werte in V.

m_{Fit}	n_{Fit}		$4 \cdot 10^0$	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$
$3 \cdot 10^0$	CC	Minimum	0,0222	0,0164	0,0165	0,0157	0,0152	0,0197
		Durchschnitt	$8 \cdot 10^{10}$	0,0172	0,0171	0,0164	0,0160	0,0218
		Median	0,0509	0,0170	0,0167	0,0159	0,0155	0,0211
	UDDS	Minimum	$2 \cdot 10^4$	0,0345	0,0364	0,0354	0,0341	0,0312
		Durchschnitt	NaN	0,0355	0,0375	0,0366	0,6898	0,0330
		Median	NaN	0,0349	0,0372	0,0361	0,0367	0,0322
$3 \cdot 10^1$	CC	Minimum	0,0217	0,0159	0,0149	0,0161	0,0171	0,0212
		Durchschnitt	0,0502	0,0168	0,0158	0,0169	0,0176	0,0234
		Median	0,0562	0,0165	0,0153	0,0164	0,0172	0,0233
	UDDS	Minimum	0,0391	0,0338	0,0350	0,0365	0,0378	0,0328
		Durchschnitt	0,0664	0,0352	0,0368	0,0377	0,0390	0,0371
		Median	0,0534	0,0344	0,0364	0,0373	0,0390	0,0339
$3 \cdot 10^2$	CC	Minimum	0,0259	0,0137	0,0161	0,0169	0,0164	0,0201
		Durchschnitt	0,0605	0,0146	0,0167	0,0175	0,0171	0,0214
		Median	0,0669	0,0142	0,0164	0,0171	0,0167	0,0213
	UDDS	Minimum	0,0373	0,0333	0,0337	0,0349	0,0354	0,0326
		Durchschnitt	0,0667	0,0341	0,0350	0,0359	0,0363	0,0610
		Median	0,0525	0,0338	0,0346	0,0354	0,0357	0,0338
$3 \cdot 10^3$	CC	Minimum	0,0273	0,0136	0,0160	0,0167	0,0163	0,0200
		Durchschnitt	0,0640	0,0142	0,0166	0,0173	0,0170	0,0213
		Median	0,0698	0,0138	0,0163	0,0169	0,0166	0,0212
	UDDS	Minimum	0,1295	0,0382	0,0343	0,0347	0,0352	0,0323
		Durchschnitt	0,1794	0,0411	0,0352	0,0356	0,0360	0,0341
		Median	0,1795	0,0403	0,0348	0,0350	0,0354	0,0336
$3 \cdot 10^4$	CC	Minimum	0,0485	0,0133	0,0156	0,0166	0,0163	0,0201
		Durchschnitt	0,0837	0,0140	0,0164	0,0172	0,0170	0,0214
		Median	0,0812	0,0136	0,0160	0,0168	0,0167	0,0213
	UDDS	Minimum	0,1951	0,0410	0,0349	0,0346	0,0354	0,0329
		Durchschnitt	NaN	0,0466	0,0361	0,0355	0,0363	0,0352
		Median	NaN	0,0450	0,0358	0,0350	0,0357	0,0340
$3 \cdot 10^5$	CC	Minimum	0,0559	0,0120	0,0157	0,0166	0,0162	0,0201
		Durchschnitt	0,0998	0,0162	0,0165	0,0172	0,0170	0,0214
		Median	0,0942	0,0169	0,0161	0,0169	0,0166	0,0213
	UDDS	Minimum	0,2117	0,0516	0,0346	0,0347	0,0353	0,0329
		Durchschnitt	NaN	0,0867	0,0356	0,0356	0,0362	0,0348
		Median	NaN	0,0771	0,0353	0,0350	0,0355	0,0341

bis auf den Bruchteil eines Millivolts identisch, während die Differenz beim UDDS deutlich größer ist. Tabelle 5.4 zeigt analog zu Tabelle 5.3 die Minimal- und Mittel- und Medianwerte der erhaltenen RMSE für die Validierungssimulationen ohne $R_{SST,1}$. Aufgrund des zusätzlichen Metaparameters m_{Fit} resultiert eine entsprechend größere Tabelle. Auch hier liefert $n_{Fit} = 4$ große Abweichungen und einige NaN-Einträge aufgrund der inkonsistenten und physikalisch nicht sinnvollen Parameter. $n_{Fit} = 40$ zeigt überdurchschnittlich gute RMSE-Werte für das Konstantstromprofil, jedoch deutlich größere Abweichungen für den UDDS-Zyklus. In einem weiten Bereich von $n_{Fit} \in \{4 \cdot 10^2, 4 \cdot 10^3, 4 \cdot 10^4\}$ und $m_{Fit} \in \{3 \cdot 10^2, 3 \cdot 10^3, 3 \cdot 10^4\}$ verhalten sich die RMSE nahezu identisch mit nur wenigen mV Abweichung zueinander, zudem sind Mittelwert und Median sowohl für die UDDS- als auch die CC-Validierungssimulationen nahezu identisch. Diese Beobachtung korreliert mit den erhaltenen, in diesem Diskretisierungsbereich konsistenten und nur wenig von der Diskretisierung abhängigen Pa-

Tabelle 5.5: Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierter Diskretisierung auf Basis der Modellversion mit halbiertem $R_{SST,1}$ wie in Abbildung E.8-E.13 bzw. Abbildung E.27-E.32 dargestellt. Alle Werte in V.

m_{Fit}	n_{Fit}		$4 \cdot 10^0$	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$
$3 \cdot 10^0$	CC	Minimum	0,0452	0,0175	0,0192	0,0192	0,0174	0,0145
		Durchschnitt	0,0518	0,0183	0,0199	0,0198	0,0182	0,0161
		Median	0,0462	0,0182	0,0198	0,0197	0,0180	0,0159
	UDDS	Minimum	0,0433	0,0381	0,0375	0,0352	0,0357	0,0330
		Durchschnitt	0,1282	0,0412	0,0391	0,0365	0,0373	0,0493
		Median	0,0618	0,0391	0,0384	0,0357	0,0367	0,0337
$3 \cdot 10^1$	CC	Minimum	0,0504	0,0130	0,0125	0,0151	0,0155	0,0164
		Durchschnitt	0,0563	0,0148	0,0140	0,0167	0,0171	0,0238
		Median	0,0508	0,0143	0,0132	0,0163	0,0169	0,0244
	UDDS	Minimum	0,0393	0,0288	0,0223	0,0314	0,0334	0,0316
		Durchschnitt	0,1273	0,0345	1,5148	0,0339	0,0355	0,0357
		Median	0,0599	0,0310	0,0264	0,0323	0,0342	0,0332
$3 \cdot 10^2$	CC	Minimum	0,0716	0,0144	0,0142	0,0158	0,0148	0,0161
		Durchschnitt	0,0786	0,0157	0,0158	0,0175	0,0165	0,0216
		Median	0,0719	0,0157	0,0154	0,0175	0,0165	0,0220
	UDDS	Minimum	0,0377	0,0353	0,0317	0,0346	0,0356	0,0325
		Durchschnitt	0,1282	0,0392	0,0344	0,0366	0,0395	0,0365
		Median	0,0587	0,0357	0,0330	0,0349	0,0365	0,0337
$3 \cdot 10^3$	CC	Minimum	0,0748	0,0130	0,0144	0,0151	0,0145	0,0159
		Durchschnitt	0,0840	0,0140	0,0163	0,0169	0,0164	0,0208
		Median	0,0754	0,0141	0,0167	0,0171	0,0165	0,0211
	UDDS	Minimum	0,0675	0,0340	0,0309	0,0333	0,0349	0,0321
		Durchschnitt	0,1642	0,0395	0,0375	0,0374	0,0387	0,0571
		Median	0,0887	0,0346	0,0368	0,0359	0,0353	0,0333
$3 \cdot 10^4$	CC	Minimum	0,0779	0,0130	0,0128	0,0142	0,0148	0,0159
		Durchschnitt	0,0972	0,0134	0,0153	0,0163	0,0165	0,0208
		Median	0,0794	0,0133	0,0158	0,0166	0,0165	0,0211
	UDDS	Minimum	0,2740	0,0349	0,0312	0,0341	0,0358	0,0328
		Durchschnitt	$1 \cdot 10^{16}$	0,0469	0,0374	0,0385	0,0406	0,0544
		Median	0,3331	0,0371	0,0345	0,0350	0,0363	0,0337
$3 \cdot 10^5$	CC	Minimum	0,0830	0,0147	0,0130	0,0143	0,0146	0,0159
		Durchschnitt	0,1274	0,0172	0,0154	0,0164	0,0164	0,0208
		Median	0,0905	0,0149	0,0159	0,0166	0,0164	0,0211
	UDDS	Minimum	1,4089	0,0483	0,0324	0,0343	0,0355	0,0328
		Durchschnitt	NaN	0,0885	0,0385	0,0387	0,0404	0,0367
		Median	NaN	0,0569	0,0350	0,0352	0,0359	0,0337

parametern. Die nahe beieinanderliegenden Werte deuten zudem darauf hin, dass es weder Ausreißer noch stark ausgeprägte Effekte bei kleinen n_{Val} bzw. m_{Val} gibt. Mit weiter steigender Diskretisierung $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$ nehmen die Abweichungen wieder zu. Dies korreliert mit den zugrundeliegenden Parametern, welche ein deutlich weniger konsistentes Bild zeichnen als die für mittelgroße n_{Fit} . Zudem entfällt hier der Plateaubereich im RMSE (vgl. die ausführliche Beschreibung in Abschnitt E), sodass diese Parametersätze nicht geeignet erscheinen. Quantitativ ergeben sich in Tabelle 5.4 ähnliche Werte wie in Tabelle 5.3 ohne eindeutige Tendenz, welche Variante insgesamt kleinere Abweichungen erzeugt. Die gemittelten und minimalen RMSE der Modellvariante mit halbiertem Oberflächen-Transportwiderstand sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass $n_{\text{Fit}} = 4$ keine brauchbaren Ergebnisse liefert. Die Anzahl der NaN-Werte ist jedoch geringer als bei der Variante ohne Oberflächenwiderstand. Im Gegenzug steigen die ohnehin großen Werte im Mittel an. Die weiteren Tabellenbereiche

Tabelle 5.6: Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierteter Diskretisierung auf Basis der Modellversion mit vollem $R_{\text{SST},1}$ wie in Abbildung E.14-E.19 bzw. Abbildung E.33-E.38 dargestellt. Alle Werte in V.

m_{Fit}	n_{Fit}		$4 \cdot 10^0$	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$
$3 \cdot 10^0$	CC	Minimum	0,0482	0,0178	0,0188	0,0186	0,0186	0,0166
		Durchschnitt	0,0680	0,0186	0,0206	0,0202	0,0202	0,0189
		Median	0,0525	0,0188	0,0209	0,0204	0,0204	0,0188
	UDDS	Minimum	0,0455	0,0413	0,0368	0,0373	0,0376	0,0349
		Durchschnitt	0,1875	0,0468	0,0404	0,0397	0,0397	0,0372
		Median	0,0669	0,0415	0,0411	0,0402	0,0401	0,0368
$3 \cdot 10^1$	CC	Minimum	0,0512	0,0143	0,0140	0,0148	0,0152	0,0161
		Durchschnitt	0,0718	0,0158	0,0174	0,0179	0,0175	0,0204
		Median	0,0558	0,0160	0,0181	0,0184	0,0175	0,0207
	UDDS	Minimum	0,0384	0,0357	0,0351	0,0355	0,0330	0,0321
		Durchschnitt	0,1871	0,0455	0,0403	0,0404	0,0363	0,0407
		Median	0,0652	0,0366	0,0364	0,0368	0,0340	0,0337
$3 \cdot 10^2$	CC	Minimum	0,0727	0,0140	0,0135	0,0146	0,0139	0,0154
		Durchschnitt	0,0985	0,0150	0,0154	0,0168	0,0161	0,0217
		Median	0,0780	0,0148	0,0152	0,0169	0,0162	0,0223
	UDDS	Minimum	0,0387	0,0337	0,0383	0,0347	0,0345	0,0326
		Durchschnitt	0,1906	0,0443	0,0748	0,0400	0,0446	0,0436
		Median	0,0655	0,0350	0,0448	0,0357	0,0354	0,0337
$3 \cdot 10^3$	CC	Minimum	0,0761	0,0135	0,0117	0,0130	0,0140	0,0151
		Durchschnitt	0,1056	0,0143	0,0159	0,0164	0,0162	0,0206
		Median	0,0822	0,0142	0,0166	0,0170	0,0164	0,0211
	UDDS	Minimum	0,0557	0,0340	0,0323	0,0334	0,0349	0,0320
		Durchschnitt	0,2225	0,0468	0,0396	0,0404	0,0453	0,0507
		Median	0,0849	0,0348	0,0352	0,0353	0,0356	0,0333
$3 \cdot 10^4$	CC	Minimum	0,0789	0,0130	0,0103	0,0129	0,0147	0,0152
		Durchschnitt	0,1195	0,0144	0,0147	0,0159	0,0165	0,0205
		Median	0,0863	0,0134	0,0157	0,0165	0,0165	0,0210
	UDDS	Minimum	0,2219	0,0339	0,0314	0,0339	0,0360	0,0328
		Durchschnitt	0,4531	0,0575	0,0429	0,0454	0,0488	0,0447
		Median	0,2566	0,0367	0,0344	0,0354	0,0371	0,0337
$3 \cdot 10^5$	CC	Minimum	0,0835	0,0140	0,0112	0,0130	0,0144	0,0152
		Durchschnitt	0,1607	0,0186	0,0148	0,0159	0,0163	0,0205
		Median	0,0959	0,0142	0,0156	0,0165	0,0164	0,0210
	UDDS	Minimum	1,2363	0,0424	0,0320	0,0341	0,0355	0,0328
		Durchschnitt	NaN	0,1003	0,0458	0,0460	0,0489	0,0436
		Median	NaN	0,0525	0,0351	0,0356	0,0365	0,0338

verhalten sich ebenfalls ähnlich zur vorher diskutierten Variante: $n_{\text{Fit}} = 40$ zeigt kleine RMSE für das CC-Profil und überdurchschnittlich große für den UDDS-Zyklus. Auch der Bereich konsistenter Parameter ($n_{\text{Fit}} \in \{4 \cdot 10^2, 4 \cdot 10^3, 4 \cdot 10^4\}$, $m_{\text{Fit}} \in \{3 \cdot 10^2, 3 \cdot 10^3, 3 \cdot 10^4\}$) ist sichtbar. Im Detail ist zu erkennen, dass der Mittelwert stärker vom Median abweicht als in Tabelle 5.4. Zudem ist im Gegensatz zu oben der Median in nahezu allen Fällen der UDDS-Simulation kleiner als der Mittelwert. Ursache hierfür ist die deutlich stärker ausgeprägte Sensitivität des RMSE hin zu kleinen m_{Val} . Zudem verhält sich auch $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$ wie bei der oben diskutierten Version ohne Oberflächenwiderstand bei im quantitativen Vergleich kleineren Werten. Gesamtheitlich betrachtet sind die Medianwerte im Bereich der konsistenten Parameter mit 16 mV bis 17 mV (CC) bzw. 35 mV bis 37 mV (UDDS) auf identischem Niveau mit den bisher betrachteten Varianten.

Mit vollem Oberflächenwiderstand unterscheidet sich der qualitative Verlauf der Minimal-, Mittel- und Medianwerte (Tabelle 5.6) nicht von den anderen. $n_{\text{Fit}} = 4$ führt zu großen Abweichungen und auch $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$ liefert überdurchschnittliche RMSE. Dazwischen befindet sich ein Bereich mit sich nur leicht unterscheidenden Werten, in welchem auch die Parameter annähernd gleich sind. Die Differenz zwischen UDDS- Mittelwert und Median ist größer als mit halbem Oberflächenwiderstand, resultierend aus einem noch steileren Anstieg für kleine m_{Val} .

Der Zusammenhang aus diesem stärkeren Anstieg und der Zunahme des Oberflächenwiderstandes ergibt sich direkt aus dem Aufbau der Modellstruktur und der daraus resultierenden Gleichung (5.16). Je grober die Diskretisierung im Zeitbereich gewählt ist, desto größer ist die Differenz aus

$$\tilde{r}_{i+1} - \tilde{r}_i \quad (5.70)$$

und somit der Oberflächenwiderstand $R_{\text{SST},1}$. Unzureichend kleine m_{Val} führen somit zu sehr großen $R_{\text{SST},1}$ und diese wiederum zu großen, die tatsächliche Spannungsantwort deutlich überschätzenden Klemmenspannungen der Simulation, da der Widerstand an der separaternahen Elektrodensicht direkt in die Berechnung der Klemmenspannung (Gleichung (5.42)) eingeht. Obwohl dieser Effekt für kleine $m_{\text{Val}} < 10$ eine große Rolle spielt, ist er für feinere Diskretisierungen nicht von Belang. Dies ist an den nahezu identischen Niveaus der Plateaus (bzw. der Mediane) der jeweiligen Modellvarianten zu erkennen.

Im Bereich von $n_{\text{Fit}} = 400$, $m_{\text{Fit}} \in \{3 \cdot 10^3, 3 \cdot 10^4, 3 \cdot 10^5\}$ fallen insbesondere für das CC-Profil kleine RMSE auf, zudem ist das Minimum der UDDS-RMSE klein und der Median ebenfalls unter den kleinsten Werten. Der quantitative Vergleich mit den drei weiteren Modellvarianten ergibt nur geringe Veränderungen. 13 mV bis 17 mV (CC) bzw. 34 mV bis 37 mV (UDDS) sind um wenige mV weniger als bei den Modellalternativen.

5.5.2 Einordnung und Bewertung der Validierungssimulationen

Aus den Informationen in Tabelle 5.3-5.6 und Abbildung E.1-E.38 muss schließlich der beste Parametersatz sowie die optimale Diskretisierung ($n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}}$) ermittelt werden. Hierzu ist zunächst der Begriff „bester Parametersatz“ im Gesamtzusammenhang dieser Arbeit zu definieren.

Mit Blick auf die Abbildungen des RMSE und den teilweise steil ansteigenden und abfallenden Rändern für kleine n_{Val} und m_{Val} sollte die gewählte Parameter-Diskretisierungs-Kombination im Bereich des Plateaus liegen. Obwohl bei der CC-Validierung häufig die Minima für sehr kleine m_{Val} auftreten, ist dieser Bereich aus mehreren Gründen für die Auswahl ungeeignet.

- Die UDDS-Profile zeigen hier durchweg einen (teilweise stark) ansteigenden RMSE, sodass keine fundierte Abwägung aus der Güte der unterschiedlichen Profile gezogen werden kann
- Die starke Abnahme deutet auf sich stark veränderte Modelleigenschaften hin, welche nicht gewünscht sind und sich für veränderte Parametersätze (anderes Material, gealterte Elektrode, veränderte Temperatur etc.) unterschiedlich verhalten können. Somit ist hier keine universell optimale Lösung zu erwarten.
- Der Anstieg für kleine m_{Val} im UDDS resultiert aus derselben starken Erhöhung von $R_{\text{SST},1}$ wie die Abnahme im CC-Profil. Hier wird durch den größeren Oberflächenwiderstand und der damit einhergehenden größeren Überspannung die nicht berücksichtigte Spannungshysterese zum Teil kompensiert. Details hierzu sind in Unterabschnitt 5.5.4 zu finden.

Somit liegt der Fokus auf dem Plateaubereich, welcher über einen großen Bereich der Zeitbereichsdiskretisierungen ein nahezu konstantes Niveau des RMSE bietet. Hier ist das Ergebnis bezüglich der Diskretisierung stabil und es sind keine starken Veränderungen durch gänzlich geänderte Parameter, wie sie beispielsweise durch die Modellierung einer anderen Elektrode entstehen würden, zu erwarten. Zudem gibt es hier keine unterschiedlichen Tendenzen zwischen UDDS- und CC-Profil, sodass die Abwägung zwischen Anstieg und Abfall obsolet wird. Wie oben erwähnt, ist zur Bestimmung der optimalen Parameter der Median das geeignetste Kriterium. Gleichzeitig sind weitere Faktoren mit einzubeziehen, welche Modellvariante mit welcher Diskretisierung im Frequenzbereich optimal ist.

- **Die Güte des Modells im Frequenzbereich.** Es ist nicht auszuschließen, dass zufällig ein Parametersatz, welcher im Frequenzbereich große Abweichungen verursacht, eine hohe Übereinstimmung im Zeitbereich bewirkt. In diesem Fall muss jedoch die elektrochemisch-physikalische Richtigkeit der Parameter infrage gestellt werden.
- **Die elektrochemisch-physikalische Sinnhaftigkeit der Parameter.** Auch unsinnvolle, sich elektrochemisch nicht erklärbar stark über den DOL verändernde Parameter können insgesamt in der Zeitbereichssimulation zu geringen Abweichungen der Klemmenspannung führen. Dadurch ist jedoch keinerlei Interpretierbarkeit oder Aussagekraft über die internen, lokalen (Lade-)Zustände möglich.
- **Die numerische Stabilität der Simulation in Abhängigkeit der Parameter.** Die wenigen auftretenden Ausreißer haben, wie oben gezeigt, numerische Ursachen und deuten auf ein in diesen Fällen wenig stabiles Verhalten hin. Obwohl zumeist nur eine Zeitbereichsdiskretisierung von dieser Instabilität betroffen ist, ist davon auszugehen, dass auch die restlichen Diskretisierungen in der Simulation mit demselben Parametersatz weniger stabil sind als dieselbe Diskretisierung mit einem anderen Parametersatz, welcher nicht zu Ausreißern führt.
- **Die Stabilität der optimierten Modellparameter im Bezug auf die Diskretisierung.** Einzelne $(n_{\text{Fit}}, m_{\text{Fit}})$ zeigen für bestimmte Modellvarianten einen sehr kleinen RMSE, während nur leicht veränderte Diskretisierungen eine überdurchschnittlich große Abweichung zur Folge hat. Beispielhaft hierfür ist $n_{\text{Fit}} = 400$, $m_{\text{Fit}} = 30$ mit halbiertem $R_{\text{SST},1}$ zu nennen. Auch diese starke Abhängigkeit von der Diskretisierung deutet auf eine geringe Stabilität gegenüber Änderungen hin, sodass beispielsweise eine andere oder gealterte Elektrode in diesem Fall mutmaßlich zu gänzlich anderen RMSE führt.
- **Die in Unterabschnitt 5.2.2 diskutierte, elektrochemisch-physikalische Interpretierbarkeit der Modellvariante.**

Somit ließe sich die Suche nach den optimalen Parametern als Optimierungsproblem formulieren, welches in der Optimierungsfunktion den Median, die Güte des Modells, die Sinnhaftigkeit der Parameter sowie die numerische Stabilität beinhaltet. Während der Median leicht zu quantifizieren ist und mithilfe der Ausreißer sich auch für die Stabilität ein analytischer Ausdruck finden lässt, fällt dies für die weiteren Kriterien weitaus schwieriger. Die Veränderung der Güte mit veränderter Frequenzbereichsdiskretisierung und die Sinnhaftigkeit der Parameter sind nicht mathematisch darstellbar. Zudem müssten alle Kriterien mit wohlbegründeten Gewichtungsfaktoren versehen werden.

Aus diesem Grund ist es zielführender, die Kriterien zu priorisieren und manuell statt mathematisch das Optimum zu bestimmen. Hierzu findet die folgende Reihenfolge Anwendung:

1. **Stabilität.** Für die gewählte Diskretisierung sollen keine Ausreißer auftreten.
2. **Sinnhaftigkeit der Parameter.** Die Parameter sollen sich nicht signifikant von denen anderer Varianten mit ähnlichem RMSE unterscheiden und kein sprunghaftes Verhalten über dem DOL aufweisen.
3. **Stabilität gegenüber der Diskretisierung** des Frequenzbereichsmodells. Eine Veränderung der Diskretisierung soll keinen signifikanten Einfluss auf die Güte von Frequenzbereichsmodell und Ergebnis der Zeitbereichssimulation sowie die Parameter haben.
4. **Median des RMSE** der Validierungssimulation. Dieser soll möglichst klein sein.
5. **Güte des Frequenzbereichsmodells.** Die Abweichung zwischen Frequenzbereichsmodell und Messung soll möglichst klein sein.
6. **Mittelwert des RMSE** der Validierungssimulation. Dieser soll möglichst identisch zum Median sein.

Das letzte Kriterium soll bei ansonsten gleichen Voraussetzungen die Spanne verwendbarer, im Plateaubereich liegender $(n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}})$ erhöhen, da dieses Kriterium Parametersätze mit weniger ausgeprägten Extrema an den Rändern bevorzugt. Die höhere Priorisierung der Plausibilität gegenüber der Genauigkeit resultiert aus der großen Bedeutung der Interpretierbarkeit und Aussagekraft der lokalen internen Zustände. Zudem sind die ersten beiden Punkte harte Ausschlusskriterien, die ungeeignete Parametersätze aus der Auswahl entfernen. Nach Anwendung dieser verbleiben für alle Modellvarianten die Diskretisierungen $400 \leq n_{\text{Fit}} \leq 4 \cdot 10^4$, $300 \leq m_{\text{Fit}}$, auf welche Punkt 3 und 4 angewendet werden.

Die Mediane unterscheiden sich in diesem Bereich nur minimal. Zwei der in Unterabschnitt 5.5.1 diskutierten Beobachtungen fallen jedoch auf: Erstens ist der RMSE für die Modellvariante ohne $R_{\text{SST},1}$ im Mittel gegenüber den anderen Varianten erhöht. Somit scheint diese Art der Charakterisierung des Lithiumtransports an der Elektrodenoberfläche die Realität am wenigsten präzise abzubilden. Sie scheidet daher aus. Zweitens ist bei den verbleibenden Varianten der Median für $n_{\text{Fit}} = 400$, $m_{\text{Fit}} = 3 \cdot 10^4$ insbesondere für das CC-Profil, aber auch für den UDDS-Zyklus kleiner als bei den umgebenden Werten. Das letzte Kriterium führt schließlich zur Variante mit halbiertem $R_{\text{SST},1}$.

Im Folgenden wird somit der Parametersatz, welcher aus der Optimierung mit $n_{\text{Fit}} = 400$, $m_{\text{Fit}} = 3 \cdot 10^4$ und halbiertem Oberflächen-Transportwiderstand hervorgeht, für die Zeitbereichssimulation genutzt. Es ist hierbei zwingend anzumerken, dass diese Auswahl für die hier getroffenen Kriterien das bestmögliche Ergebnis der Verifikation ergibt. Durch Veränderung der Optimalitätskriterien oder der Gewichtung derselben können auch andere Parametersätze als ideal angesehen werden. Gleichwohl ist anzunehmen, dass sich durch die Wahl eines anderen Parametersatzes, dessen RMSE in einem ähnlichen Bereich liegen, die Ergebnisse nicht nennenswert von den im Folgenden vorgestellten und diskutierten unterscheiden würden.

5.5.3 Rechenzeit und Echtzeitfähigkeit

Für die Wahl der Diskretisierung im Zeitbereich ist neben der hohen Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung auch der Berechnungsaufwand und die damit einhergehende Rechenzeit von Interesse. Da im Bereich des Plateaus die Güte der Simulation nicht signifikant von der genauen Diskretisierung abhängt, ist ein Wert zu bevorzugen, welcher eine kurze Rechenzeit aufweist. Zur möglichst genauen Bestimmung dieser wurde das Modell auf einer dSPACE MicroLabBox, einer leistungsstarken echtzeitfähigen Labor-Berechnungsumgebung (2 GHz dual-core, 1 GB DRAM), einer Metaparameterstudie unterzogen. Aufgrund der spezifischen Einschränkungen und Limitierungen hinsichtlich der Konvertierung der Software auf das gerätespezifische Format kommen hier keine optimierten dünn besetzten Matrizen, sondern normale Matrizen mit vielen Nulleinträgen zum Einsatz. Dies verschlechtert mutmaßlich die Performance um einen nicht bestimmbar Wert, der jedoch auf die qualitativen Zusammenhänge keinen Einfluss hat, da alle Varianten gleichermaßen betroffen sind. Dieser Unterabschnitt ist auch in [145] veröffentlicht.

Da die Dimension des DAE-Systems gemäß Gleichung (5.37) sowohl mit n_{Val} als auch mit m_{Val} ansteigt, ist eine Erhöhung der Rechenzeit mit steigender Diskretisierung zu erwarten. Gleichzeitig nimmt die Präzision und Ortsauflösung zu. Dies wirkt sich ab Erreichen des Plateaubereichs nicht merklich auf das Klemmenverhalten aus, erhöht jedoch die elektrochemisch-physikalische Interpretierbarkeit.

Für die Rechenzeitstudie wurde eine Simulation mit einem Stromprofil, bestehend aus fünf Strompulsen (10 s, -10 mA) und je 10 s Relaxation zwischen diesen in einer Gesamtdauer von 100 s, durchgeführt. Die Taktzeit der Echtzeitumgebung wurde zu 10 ms, 100 ms, 500 ms, 1 s bzw. 2 s gewählt. Jeder Diskretisierung wurde hierbei empirisch die kleinstmögliche Taktzeit zugewiesen, in welcher die MicroLabBox in der Lage ist, einen Zeitschritt zu berechnen. Abbildung 5.25 (a) zeigt die Simulationszeit beispielhaft für $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 5$ während der ersten fünf Sekunden der Simulation. Nach 3 s beginnt der erste Puls, bis dahin ist das Modell im Ruhezustand bei $DOL = 0$. Zum Zeitpunkt des Stromsprungs erhöht sich auch die Rechenzeit von etwa 162 μs auf 171 μs . Mutmaßlicher Grund hierfür ist, dass zu Beginn das Modell im Ruhezustand bei genau definiertem Ladezustand, für welchen ein exakter Datenpunkt der Modellparameter besteht, liegt und somit der Aufwand zur Parameterinterpolation in Abhängigkeit

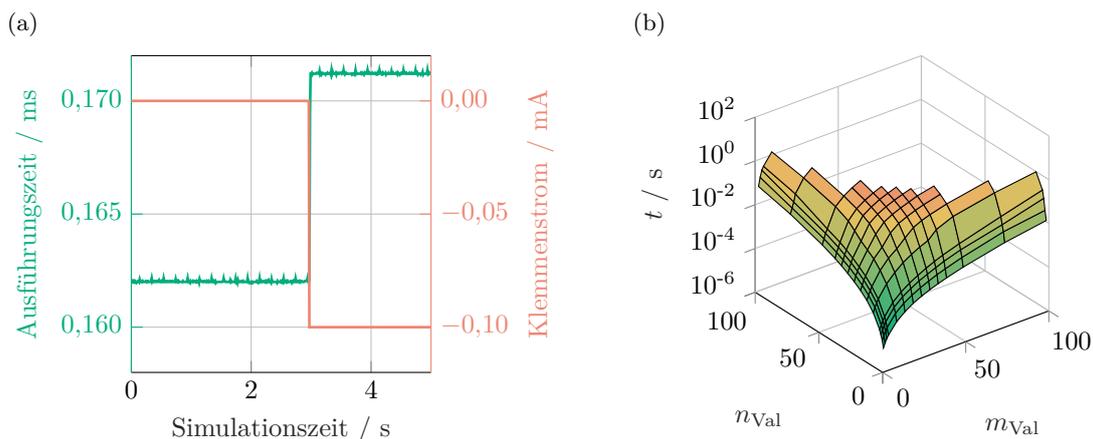


Abbildung 5.25: Ausführungszeit eines einzelnen Zeitschritts der Zeitbereichssimulation auf der MicroLabBox (a) innerhalb der ersten fünf Sekunden für $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 5$ sowie (b) gemittelt über die 100 s Gesamtdauer der Simulation für variierte n_{Val} und m_{Val} , je $\in \{2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 75, 100\}$. Nicht dargestellte Datenpunkte konnten aufgrund nicht ausreichendem Speichers nicht simuliert werden. Nach [145].

des Ladezustands klein ist. Sobald das Modell diesen Zustand verlässt, steigt der Aufwand zur Bestimmung der Parameter und damit die Ausführungszeit. Während der weiteren Simulation verändert sich die Ausführungszeit nur in geringem Maße ($< 2\%$).

Da die Rechenzeit zudem einer leichten, rauschähnlichen Schwankung unterliegt, ist in Abbildung 5.25 (b) der Mittelwert der Rechenzeit über die gesamten 100 s Simulationsdauer, beginnend mit der steigenden Flanke des ersten Strompulses, in Abhängigkeit der diskretisierung ($n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}}$) dargestellt. Die fehlenden Datenpunkte für große ($n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}}$) liegen im Speicherbedarf begründet, welcher für ebenjene Diskretisierungen den verfügbaren Arbeitsspeicher übersteigt, sodass die Simulation nicht durchgeführt werden kann. Wie Gleichung (5.37) vermuten lässt, hat n_{Val} einen stärkeren Einfluss auf die Rechenzeit als m_{Val} . Für die sehr grobe Diskretisierung $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 2$ beträgt die Rechenzeit im Mittel $10 \mu\text{s}$, für $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 10$ steigt sie auf $2,6 \text{ ms}$. Am größten erreichten symmetrischen Punkt, $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 35$, benötigt die Ausführung eines Zeitschritts $1,58 \text{ s}$ und liegt damit auf einem Niveau mit allen ($n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}}$) am oberen Rand des darstellbaren Bereichs. Die Rechenzeit nimmt mit zunehmender Diskretisierung stark zu. Eine empirische Untersuchung ergibt ein Wachstum schneller als $(n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}})^4$, jedoch langsamer als exponentiell. Ein expliziter, analytischer Zusammenhang wurde nicht gefunden. Dies liegt insbesondere an der Vielzahl an Matrix-Vektor-Operationen, von welchen der Rechenaufwand (auch aufgrund der unbekanntenen Prozessorarchitektur) nicht genau bekannt ist und nicht ermittelt werden kann [145].

Eine Untersuchung an einem Standard-Windows-Computer ergibt, dass ca. 70% der gesamten Rechenzeit auf die Interpolation der DOL-abhängigen Modellparameter entfällt. Diese erfolgt mittels einer eingebauten Matlab-Funktion. Nach Kompilierung und Implementierung auf der MicroLabBox ist dieser Algorithmus zwar effizienter als am PC, dennoch besteht an dieser Stelle das Potential, zusätzliche Rechenzeit einzusparen. Da die MicroLabBox die Ausgabe der Laufzeit einzelner Unterfunktionen nicht erlaubt, kann eine genaue Analyse der Anteile der verschiedenen Programmfunktionen an der gesamten Rechenzeit auf der Echtzeitumgebung nicht erfolgen.

Typische Anwendungen von Batteriemodellen, beispielsweise in Batteriemanagementsystemen, erlauben Rechenzeiten von maximal 10 ms . Hieraus ergibt sich eine Limitierung von $n_{\text{Val}} = 20$, $m_{\text{Val}} = 10$ oder $n_{\text{Val}} = 50$, $m_{\text{Val}} = 2$ ohne weitere Optimierung der Rechenzeit und mit gegebener Hardware. Typische BMS-Mikrocontroller werden aufgrund geringerer Taktraten und Speicherkapazität stärker limitiert sein, gleichzeitig nimmt deren Leistungsfähigkeit aufgrund der sich verbessernden Hardware mit der Zeit stetig zu.

Gemäß der gängigen Definition von Echtzeitfähigkeit, welche besagt, dass ein Algorithmus genau dann echtzeitfähig ist, wenn die Berechnung eines Zeitschritts weniger Zeit in Anspruch nimmt als die Länge des Zeitschritts [235], ist das in dieser Arbeit vorgestellte Modell echtzeitfähig. Die minimal erreichbare, echtzeitfähige Schrittweite hängt von der gewählten Diskretisierung ab.

Aufgrund des signifikanten Anstiegs der Rechenzeit mit zunehmender Diskretisierung bei sich gleichzeitig nahezu nicht verändernder Modellgüte sollte die Wahl auf ein möglichst kleines, sich im Plateaubereich befindliches ($n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}}$) fallen. Für den ausgewählten Parametersatz ($n_{\text{Fit}} = 400$, $m_{\text{Fit}} = 3 \cdot 10^4$, $1/2 R_{\text{SST},1}$) beginnt das Plateau für beide Lastprofile bei etwa $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 10$. Um einen Sicherheitspuffer zu den, in Richtung kleine m_{Val} steilen, Flanken zu erreichen, wird anstelle des genannten, absolut vertretbaren Minimums $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 15$ gewählt. In diesem Fall beträgt die Ausführungszeit 18 ms , verglichen mit $2,6 \text{ ms}$ für $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 10$. In einer rechenzeitkritischen Anwendung, welche beispielsweise maximal 10 ms erlaubt, kann die Diskretisierung auch auf den geringeren Wert reduziert werden.

5.5.4 Klemmen- und Zustandsverhalten der Validierungssimulation

Für die finale Verifikation der gewählten Modellvarianten-Diskretisierungs-Kombination erfolgt in diesem Abschnitt eine detaillierte Betrachtung der Validierungssimulationen, welche neben Mittelwerten und der Klemmenspannung auch die Verläufe der Zustandsgrößen beinhalten. Die Diskussion ist in ähnlicher Form – mit variierten Parametern – auch in [145] veröffentlicht. Abbildung 5.26 (a) zeigt das Klemmenverhalten von Simulation und Messung während der CC-Lithierung, in (c) ist deren Differenz abgebildet. Die Simulation überschätzt die tatsächliche Zellspannung, abgesehen vom Beginn der Simulation mit steilem Einbruch der OCV, durchweg. Wie Schmalzl [71] im Rahmen einer Abschlussarbeit zeigen konnte und in mehreren Veröffentlichungen gezeigt ist [4; 172; 236], liegt dies insbesondere in der fehlenden Berücksichtigung der Spannungshysterese begründet. Dennoch wird an dieser Stelle darauf verzichtet, das von Schmalzl verwendete, rein mathematische Hysteresemodell zu implementieren, da es die in der vorliegenden Arbeit gesteckten Kriterien hinsichtlich elektrochemisch-physikalischer Interpretierbarkeit nicht erfüllt. Außerdem zeigten sich in der Arbeit von Schmalzl Defizite hinsichtlich der numerischen Stabilität bei der Berechnung des Hysterese Modells, welches auf dem expliziten Euler-Verfahren beruht. Zudem werden durch die Vernachlässigung der Hysterese keinerlei qualitative Aussagen beeinträchtigt. Ein geeignetes Modell ließe sich nach dessen Entwicklung einfach ergänzen. Im Bereich der IS nimmt die Abweichung zu. Es ist zu erkennen, dass das Modell die in der OCV vorhandenen Übergänge zwischen den IS deutlich stärker abbildet als die Messung diese zeigt. Obwohl das TLM durch die ortsaufgelöste Struktur, welche im Folgenden bei der Analyse der Zustandsgrößen sichtbar wird, und damit einhergehende Inhomogenitäten im DOL die Steilheit des Übergangs gegenüber dem Verhalten der OCV deutlich reduziert, ist dieser Effekt an der realen Elektrode deutlich stärker ausgeprägt. Auch hierfür ist zu einem Teil die Spannungshysterese verantwortlich [71]. Darüber hinaus spielen in der realen Elektrode aber auch inhomogen verteilte Partikelgrößen und 2D-Effekte eine Rolle, welche beide im Modell nicht berücksichtigt sind und Quellen weiterer Inhomogenitäten sind. Erhard et al. konnten dies mithilfe eines erweiterten Newman-Modells zeigen [200] und quantifizieren [201]. Abbildung 5.26 (b) verdeutlicht, dass das TLM das dynamische Verhalten der Graphitelektrode präzise nachbildet. Einzig einige Delithierungs-Peaks unterschätzt die Simulation leicht. Über die gesamten 4,2 h des Fahrzyklus verändert sich der Verlauf der Abweichung jedoch, wie Abbildung 5.26 (d) zeigt. Neben der kleinen, dynamischen Abweichung im Bereich von 20 mV ist die Differenz aus Simulation und Messung nicht mittelwertfrei. Die sich einstellende, mittlere Differenz ist ähnlich groß wie die dynamische Abweichung und die in der CC-Simulation beobachtete. Analog zu dieser liegt auch im dynamischen Profil die Ursache in der Spannungshysterese begründet.

Im letzten Teil der Simulation ab etwa 3,5 h, was einem mittleren DOL von ca. 15 % entspricht, nimmt die Abweichung stark zu. Ursächlich hierfür ist eine starke Überschätzung der Überspannung, insbesondere hervorgerufen durch die modellierte Diffusionsüberspannung [145]. In diesem Bereich scheinen die Modellparameter weniger verlässlich als im restlichen DOL-Bereich. Die starke Veränderung des Elektrodenverhaltens wird zwar im Impedanzspektrum (Abbildung 3.4) sichtbar, jedoch nicht gleichermaßen in den Zeitbereich übertragen.

Abbildung 5.27 (a) zeigt den Verlauf der Durchtrittsüberspannung, welche direkt proportional zum Durchtrittsstrom ist, für die ersten 140 s der Validierungssimulation. Mit Beginn des ersten Stromimpulses zeigt sich die inhomogene Aufteilung des Ladungsdurchtritts. Mit steigender Entfernung der Elektrodenschicht von der Separator-Grenzfläche nimmt der Durchtrittsstrom streng monoton ab. Am Stromableiter ist er weniger als halb so groß als im separatornahen Bereich. Die Überspannung, welche an der SEI abfällt und in Abbildung 5.27 (c) dargestellt ist, ist qualitativ identisch und aufgrund des geringeren Widerstandes quantitativ kleiner. In beiden Fällen ist trotz der resistiv-kapazitiven Natur

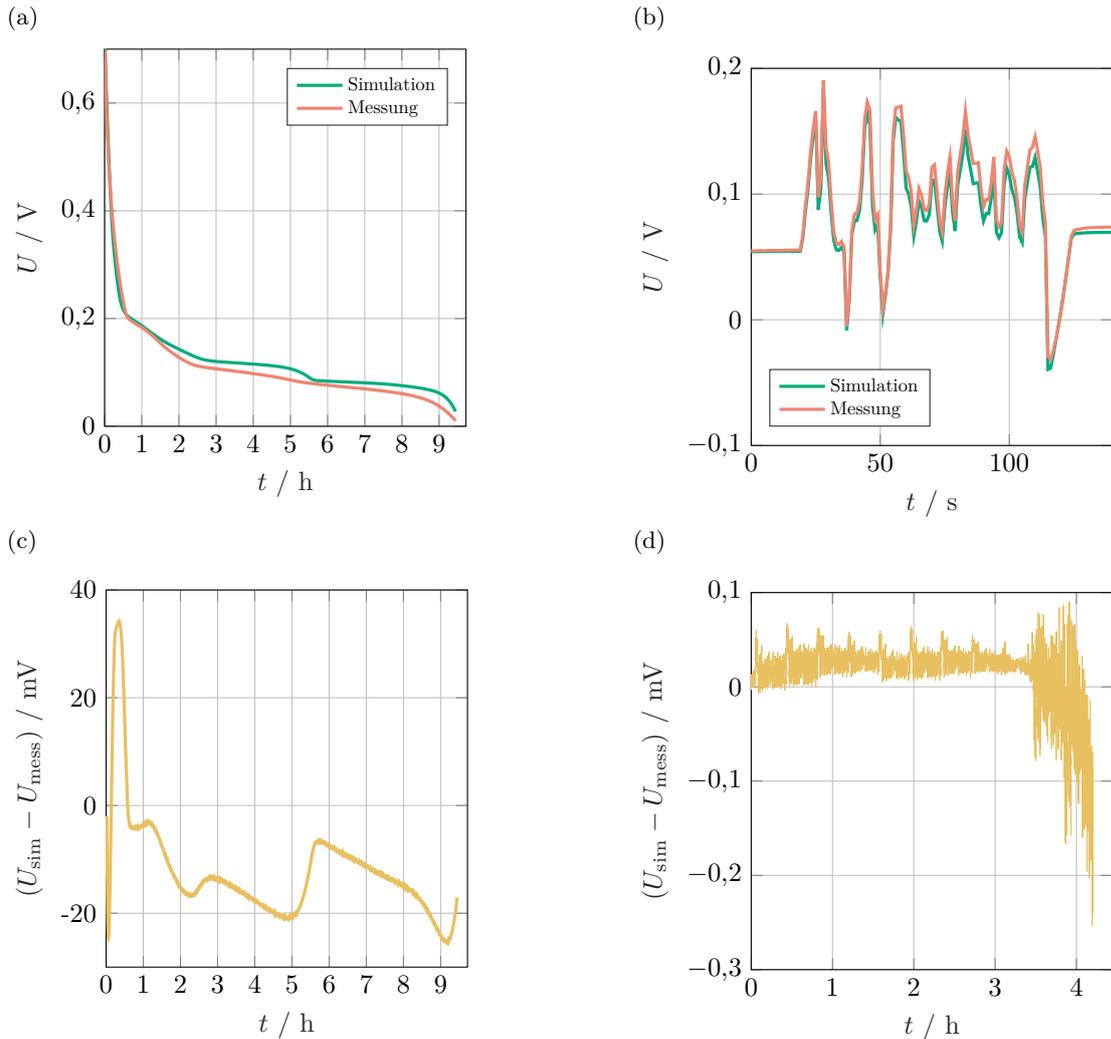


Abbildung 5.26: Klemmenverhalten von Messung und Validierungssimulation der ausgewählten Modell- und Parametervariante. Konstantstrom-Lithierung mit ca. C/10 (a) und die Abweichung zwischen Messung und Simulation (c) sowie der ersten 140 s des UDDS-Zyklus (b) und die Abweichung zwischen Messung und Simulation über dem gesamten Fahrzyklus (d). Nach [145].

der Prozesse und der Charakterisierung mittels RC-Elementen kein dynamisches Verhalten zu erkennen, da die charakteristischen Zeitkonstanten beider Prozesse deutlich kleiner als die Abtastrate von 1 s sind.

Nach etwa 1600 s, wenn sich durch die unterschiedlichen Ladungsdurchtrittsströme bereits inhomogene DOL ausgebildet haben, zeigt der Ladungsdurchtritt kein streng monotonen Verhalten mehr (vgl. Abbildung 5.27 (b)). Während ein solches bei großen Stromamplituden auftritt, sind insbesondere bei kleinen Amplituden oder im Ruhezustand Ausgleichsvorgänge zu beobachten. So wird beispielsweise bei $t = 1600$ s der separatornahe Bereich lithiiert, während die restliche Elektrode eine Delithierung erfährt. Die SEI verhält sich analog (Abbildung 5.27 (d)), da der Strom durch beide Teilmodelle aufgrund der Reihenschaltung derselbe ist.

Die sich ausbildende Inhomogenität des DOL ist in Abbildung 5.27 (e) und (f) zu sehen. Während erstgenanntes den Lithierungsgrad der separatornahen Schicht über dem Partikelradius darstellt, zeigt zweites den DOL an der Partikeloberfläche aller Schichten. Innerhalb des Partikels nimmt die Dyna-

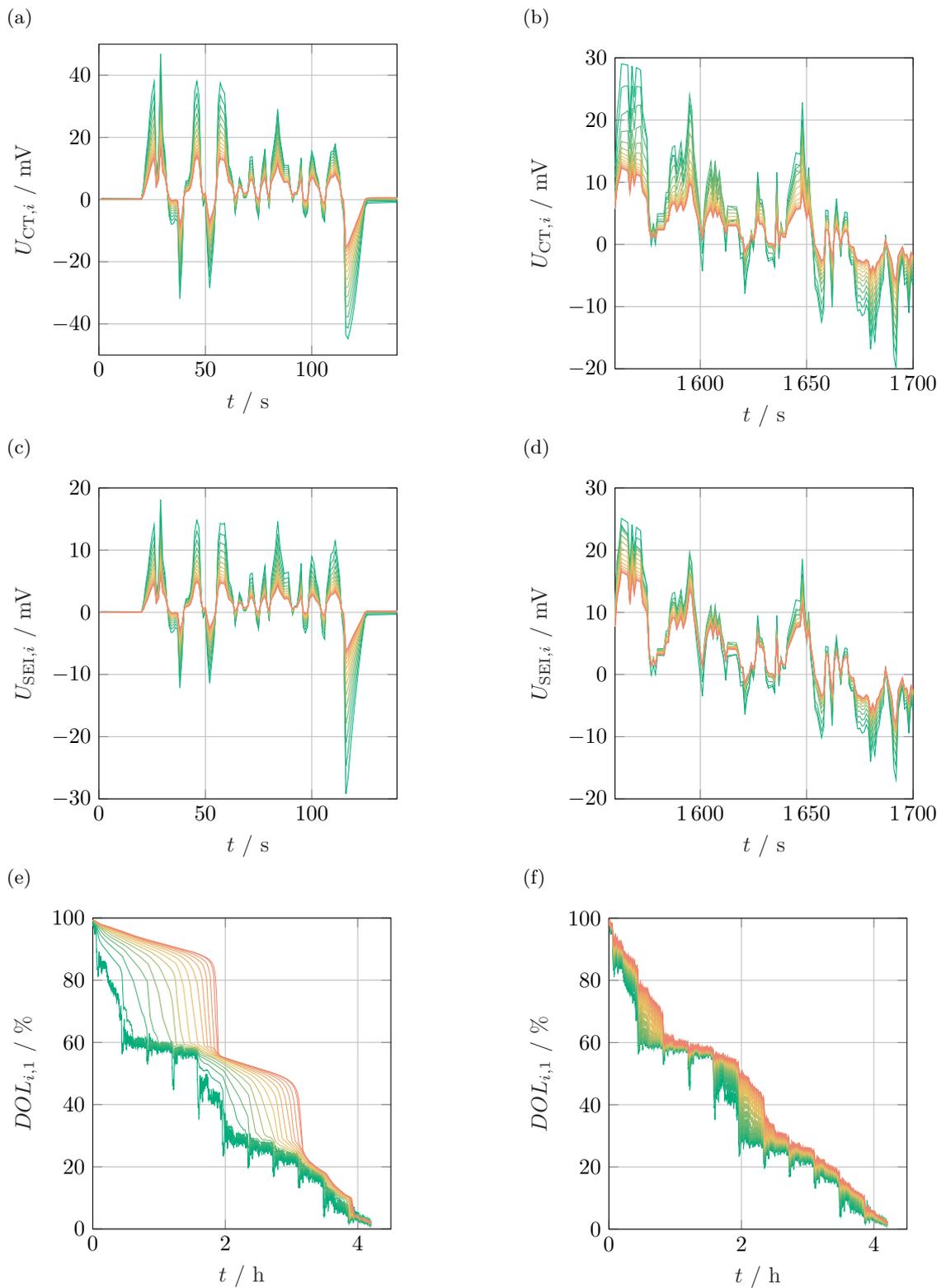


Abbildung 5.27: Detailbetrachtung der Validierungssimulation (UDDS): Ladungstransferüberspannung zu Beginn der Simulation (a) und nach etwa 1600 s (b) sowie SEI-Überspannung zu denselben Zeitschritten (c) bzw. (d). (e) zeigt den DOL der separatornahen Partikelschicht über dem Partikelradius, (f) den DOL der Partikeloberflächen aller 15 Elektrodenschichten. Farbindizierung von grün ($i = 1$) bis rot ($i = 15$). Nach [145].

mik des DOL-Verlaufs stark ab. Bereits ab der dritten Schale ist die Charakteristik des Stromprofils im Sekundentakt nicht mehr zu erkennen. Somit zeigt das Partikel Tiefpassverhalten. Diese Beobachtung korreliert mit der Modellstruktur (Abbildung 5.5 (b) bzw. (c)), welche einer Serienschaltung von Tiefpässen gleichkommt.

Die Verteilung des DOL ist im gesamten Zeitverlauf der Simulation stark inhomogen und regelmäßigen, charakteristischen Änderungen unterworfen. Diese korrelieren direkt mit den IS der OCV des Aktivmaterials: In DOL-Bereichen mit geringer Steigung der OCV driften die DOL um bis zu 30 % auseinander, da die kleine Potentialdifferenz in Verbindung mit dem verhältnismäßig großen R_{SST} nur zu kleinen Ausgleichsprozessen im Partikel führt. Sobald die Partikeloberfläche eine IS durchläuft, wird die Differenz der Ruhespannung innerhalb kurzer Zeit signifikant größer, sodass es zu einer Homogenisierung des DOL kommt, wie es nach 2 h und etwa 3 h zu beobachten ist. Im weiteren Verlauf bis zum Ende der Simulation ist bei den erreichten, kleinen DOL stets ein Gradient der Ruhespannung vorhanden, welcher eine starke Inhomogenität zum Ende der Simulation verhindert.

Hinsichtlich des Verhaltens innerhalb des Aktivmaterials unterscheidet sich das in dieser Arbeit vorgestellte TLM vom bekannten, elektrochemischen Modell nach Newman (vgl. Abschnitt 4.3). Dieses charakterisiert den Lithiumtransport diffusiv und somit basierend auf dem Konzentrationsunterschied. Hierdurch ergibt sich ein nicht durch die IS beeinflusster Verlauf [197], welcher die ebenfalls entstehenden, starken Inhomogenitäten auch bei Phasenübergängen beibehält. Elektrochemisch-physikalisch präziser wäre in beiden Fällen die Verwendung des elektrochemischen Potentials [237].

Abbildung 5.27 (f) verdeutlicht, dass in Richtung der Ableiternormalen die Tiefpasswirkung wesentlich schwächer ausgeprägt ist als in den Partikeln. In allen Elektroden-schichten werden die Partikeloberflächen dynamisch belastet. Je näher am Separator gelegen, desto ausgeprägter ist diese Dynamik aufgrund des geringeren effektiven Gesamt-widerstandes. Auch in der Elektroden-dimension ist zu beobachten, dass Schichten mit höherem Index, welche weiter vom Separator entfernt liegen, früher und stärker belastet werden. Es entstehen ebenfalls Inhomogenitäten, welche im Bereich der IS weitgehend ausgeglichen werden. Die maximale Differenz ist mit etwa 15 % jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt als im Partikel. Somit ist laut Aussage der Simulation mittels TLM die Stromtragfähigkeit der Elektrode durch den Transport im Aktivmaterial limitiert. Diese Beobachtung stützen auch Simulationen mit dem Newman-Modell [66; 67; 197; 199].

Sowohl in Abbildung 5.27 (e) als auch in (f) fällt auf, dass zum Ende der Simulation die Homogenität innerhalb des Partikels bzw. der Elektrodennormalen so groß ist, dass die Veränderung an der Partikeloberfläche am Separator aufgrund des dynamischen Stromeintrags größer als die Inhomogenität ist und somit das dynamische Verhalten während Lithiierungs-Impulsen kurzzeitig das der anderen Schichten übersteigt. Im früheren Verlauf ist die Inhomogenität stets größer als die dynamische Veränderung, sodass sich dort die Kurven nicht schneiden.

Die resultierenden Ströme innerhalb der Elektrode sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Die den Zustandsgrößen $I_1 \dots I_{14}$ entsprechenden, ionischen Ströme sind für die ersten 140 s in (a) und nach etwa 1 600 s in (b) zu sehen. Analog zur SEI und zum CT zu den entsprechenden Zeitpunkten verhält sich der ionische Strom zu Beginn erwartungsgemäß. Je näher am Separator gelegen, desto größer ist der ionische Strom. Die Abnahme zum Ableiter hin ist nicht linear, da die separaturnahen Bereiche einen größeren Strom aufnehmen. Im späteren Verlauf zeigen sich durch unterschiedliche Vorzeichen der Ströme insbesondere bei kleiner Belastung an den Klemmen Ausgleichsvorgänge.

Der Grenzflächen-Strom, welcher in der jeweiligen Elektroden-schicht von der flüssigen Phase in die

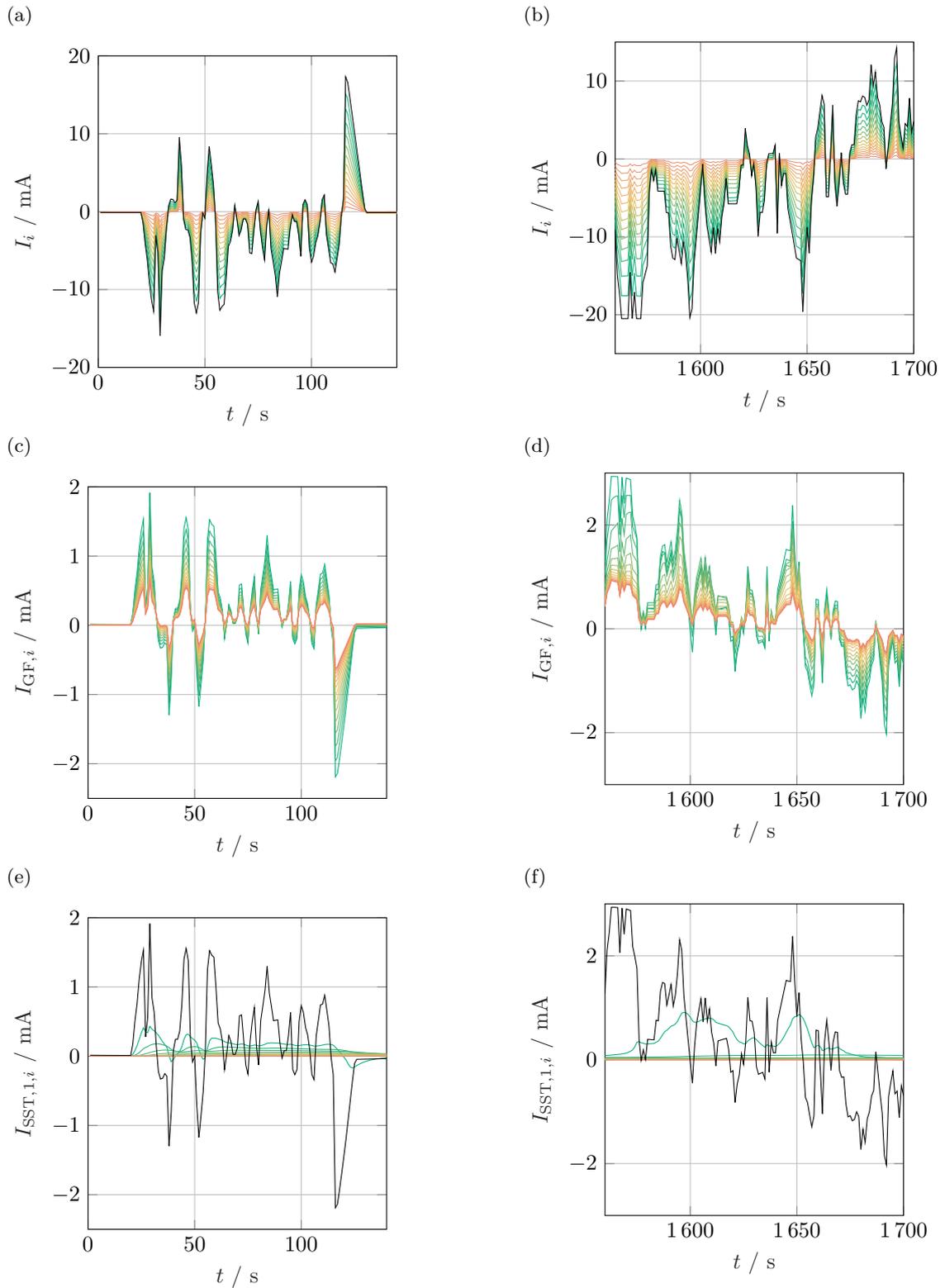


Abbildung 5.28: Detailbetrachtung der Validierungssimulation (UDDS): Ionische Ströme im Elektrolyt innerhalb der Elektrode zu Beginn der Simulation (a) und nach etwa 1600 s (b), jeweils mit Klemmenstrom I_0 (schwarz) sowie dem Grenzflächen-Strom, welcher in der jeweiligen Elektrodenschicht von der flüssigen in die feste Domäne übergeht (c) bzw. (d). (e) und (f) zeigen den durch den Feststofftransport hervorgerufenen Strom im Partikel am Separator über dem Partikelradius sowie den Partikel-Oberflächenstrom $I_{GF,1}$ in schwarz. Farbindizierung von grün ($i = 1$) bis rot ($i = 15$).

festen (oder umgekehrt) übergeht, berechnet sich aus der Differenz

$$I_{\text{GF},i} = I_i - I_{i-1} \quad (5.71)$$

und ist in Abbildung 5.28 (c) und (d) für dieselben Zeiträume wie die bereits diskutierten Größen aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass zu Beginn die Stromaufteilung aufgrund der vorhandenen, hohen Homogenität direkt mit der Entfernung vom Separator korreliert, während nach längerer Belastungsdauer und entstandenen Inhomogenitäten aufgrund von Ausgleichsvorgängen und unterschiedlichen Ruhespannungen diese Monotonie nicht immer gegeben ist.

Schließlich zeigen Abbildung 5.28 (e) und (f) den Verlauf des Stroms, hervorgerufen durch den Transport von Lithium im Aktivmaterial, für die separatornahe Diskretisierungsschicht. Die Verläufe zeigen zu Beginn der Simulation eine gänzlich andere Charakteristik als nach 1 600 s. Während der ersten 140 s folgen die Ströme im Partikelinneren, wenn auch verzögert und geglättet, der Last an der Oberfläche. Aufgrund der in Richtung des Partikelmittelpunkts ansteigenden Transportwiderstände bei gleichzeitig nahezu homogener Lithiierung nimmt der Strom stark ab. Mehr als 75 % des Gesamtstroms verbleiben in der Oberflächenschicht. Lithiierungspulse, welche ein negatives $I_{\text{GF},1}$ verursachen, wirken sich nicht in einer Lithiierung der innen gelegenen Partikelschalen aus ($I_{\text{SST},1,i} > 0 \text{ A}$). Im späteren Verlauf (Abbildung 5.28 (f)) unterscheiden sich $I_{\text{GF},1}$ und $I_{\text{SST},1,i}$ immer stärker. Anstelle des zum jeweiligen Zeitpunkt vorherrschenden, dynamischen Verhaltens dominiert die Vorgeschichte des Verlaufs und die damit einhergehende Inhomogenität im DOL die Verteilung. Der Anteil der Oberflächenschicht an der gesamten Ladungsspeicherung ist jedoch geringer als die zu Beginn beobachteten 75 %.

5.5.5 Vergleich mit Referenzmodell

Für die abschließende Bewertung der Modellgüte wird in diesem Abschnitt das entwickelte Modell mit einem etablierten Ansatz hinsichtlich der Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung verglichen. Diese Analyse ist ebenfalls in [145] enthalten. Als Referenzmodell kommt zur Parameteridentifikation ein Standard-ESB mit einem Widerstand und drei RC-Elementen sowie einer Kapazität zum Einsatz. Im Zeitbereich ist die Kapazität durch die Ruhespannungskennlinie ersetzt, zudem werden die RC-Elemente durch Widerstände (mit identischem Widerstandswert) ersetzt. Das so erhaltene, quasistationäre ESB ist zulässig, da die kleinste Zeitkonstante deutlich unter der Schrittweite der Simulation liegt. Die Parameter wurden aus den identischen EIS-Messungen wie die des TLM gewonnen. Die für die Zeitbereichssimulation relevanten Widerstandswerte sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Die Ruhespannungskennlinie ist identisch zu der im TLM verwendeten. Die Widerstände folgen dem typischen, badewannenförmigen Verlauf. Zudem ergeben R_1 bis R_3 in Summe etwa den Durchmesser des resistiv-kapazitiven Bogens des Impedanzspektrums. Somit unterscheiden sich die Werte erwartungsgemäß quantitativ von denen des TLM, da dort aufgrund von R_{ion} kleinere effektive Widerstände der Elektrodenprozesse entstehen.

Abbildung 5.30 zeigt die gemessene und die simulierten Spannungen des TLM und des ESB für die ersten 140 s des UDDS- (a) und das gesamte CC- (b) Profil. Das TLM bildet insbesondere den UDDS-Zyklus besser nach. Während das ESB trotz größerer effektiver Widerstände die Überspannungen deutlich unterschätzt, ist die Differenz zwischen TLM und Messung hauptsächlich durch die nicht abgebildete Spannungshysterese begründet (vgl. Unterabschnitt 5.5.4). Im CC-Profil kann das ESB die IS des Graphits noch weniger gut nachbilden als das TLM (vgl. ebenfalls Unterabschnitt 5.5.4). Dies liegt daran, dass das ESB keinen lokal unterschiedlichen Ladezustand beinhaltet, sodass sich die volle IS nicht wie beim TLM langsam vom Separator zum Ableiter ausbilden kann, sondern ad hoc

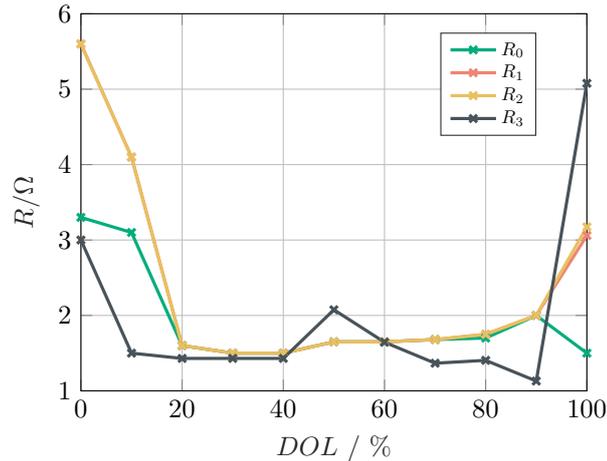


Abbildung 5.29: Widerstände des Referenz-Ersatzschaltbilds in Abhängigkeit des DOL zur Evaluierung der Modellgüte des TLM gegenüber einem Standard-ESB. Nach [145].

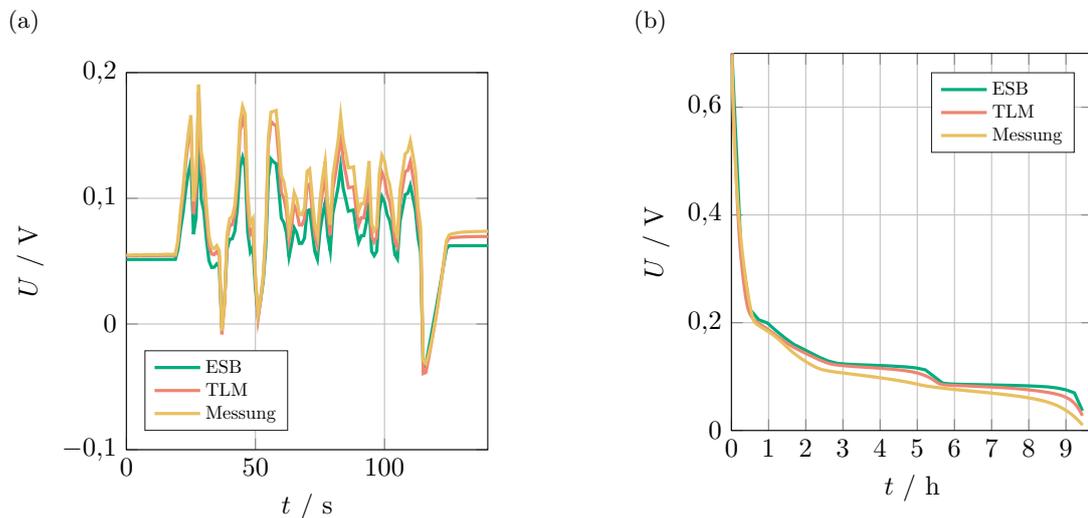


Abbildung 5.30: gemessene und mit ESB und TLM modellierte Spannungsantwort bei Belastung mit UDDS-Fahrzyklus (a) und bei CC-Lithierung (b).

vollzogen wird. Quantitativ ausgedrückt ergibt sich für das ESB ein RMSE von 38,4 mV. Somit zeigt sich das TLM dem Standard-Modell gegenüber sowohl für dynamische als auch quasistationäre Profile überlegen. Ein Vergleich mit dem elektrochemisch-physikalischen Modell nach Newman wird an dieser Stelle nicht gezogen, da der Aufwand für die Parametrierung dieses Modells den Nutzen des Resultats bei weitem übersteigt.

5.5.6 Weitere Bemerkungen zur Modellgüte

Die Genauigkeit der gefundenen Modellparameter und damit einhergehend die quantitative Übereinstimmung von Messung und Simulation könnte durch die Verwendung weiterentwickelter Parametrierungsverfahren weiter optimiert werden. Die Parametrierung allein durch Zeitbereichs-, also Pulsmessungen, hat sich im Rahmen einer Abschlussarbeit als schwierig erwiesen [238], da keine über den DOL konsistenten und damit physikalisch sinnvollen Ergebnisse erreicht werden konnten. Eine vielversprechende Erweiterung hierzu befasst sich mit der Datenfusion aus Zeit- und Frequenzbereich mit Fokus

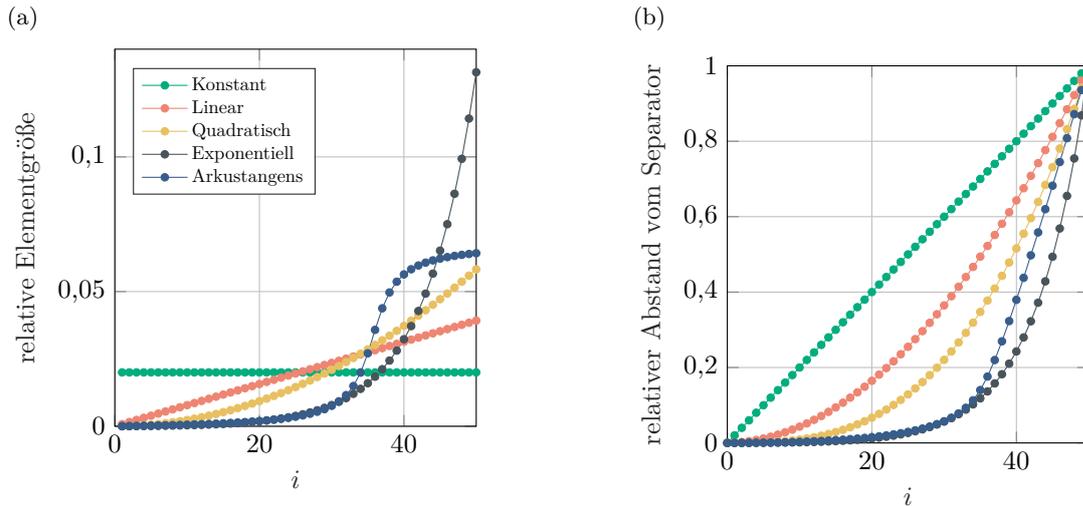


Abbildung 5.31: Relative Elementgröße des i -ten Elements bei verschiedenen, nicht-konstanten Diskretisierungen (a) sowie der resultierende Abstand des Elements vom Separator (b), beide nach [238]. Die Legende in (a) gilt auch für (b).

der rein ohmschen und hoch dynamischen Prozesse (ionischer Widerstand, Ladungstransfer, SEI) aus dem Frequenz- und dem Ladungstransport im Aktivmaterial im Zeitbereich. An dieser Stelle soll den entsprechenden, bisher unveröffentlichten Ergebnissen jedoch nicht vorweg gegriffen werden.

Plank konnte in seiner Abschlussarbeit [238] zudem zeigen, dass eine signifikante Reduzierung der Diskretisierung und damit einhergehend des Rechenaufwands durch eine variable Diskretisierung sowohl im Zeit-, aber insbesondere im Frequenzbereich möglich ist. Die separatorenahen Elemente bzw. die oberflächennahen Partikelschalen werden feiner diskretisiert als die ableiter- / partikelzentrumsnahen. Hierdurch wird in den Bereichen, welche einer hohen Dynamik und Belastung ausgesetzt sind, fein aufgelöst, während die weniger dynamisch bzw. weniger stark belasteten Bereiche der Elektrode weniger fein aufgelöst werden. Diese Idee ist analog zur Netzwahl und -verfeinerung bei FEM-Berechnungen. Die vorgeschlagenen Grundfunktionen der variablen Diskretisierung sind in Abbildung 5.31 gezeigt. (a) skizziert die Elementgröße über dem Index i und (b) die Position des i -ten Elements in der Elektrode. Für weitere Details zu diesem Vorgehen sei auf die entsprechende, ausführliche Ausarbeitung [238] verwiesen. Da für die im Weiteren durchgeführten Simulationen und verwendeten Prozessoren die konstante Diskretisierung mit $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 15$ keine Limitierung bedeutet, wird aus Gründen der Konsistenz weiterhin die konstante Diskretisierung verwendet.

Insbesondere die Ergebnisse des UDDS-Zyklus, welche das Elektrodenverhalten unter äußerst dynamischer Last zeigen, verdeutlichen, dass die zeitabhängigen Vorgänge an der SEI und der CT deutlich kleinere Zeitkonstanten als das Lastprofil besitzen. Für weniger dynamische Belastungen gilt dies umso mehr. Daher ist bei der Auswertung der Simulationsergebnisse ausschließlich das stationäre Verhalten dieser Prozesse erkennbar. Somit kann auch das Gesamtmodell im Zeitbereich in eine stationäre Form überführt werden, indem alle Kondensatoren zu Leerläufen abgeändert werden. Somit bleibt, neben der DOL-Abhängigkeit der Modellparameter, der DOL selbst als veränderliche Größe. Da sowohl die Veränderung dessen als auch die daraus resultierenden Veränderungen der Ruhespannung und der Parameter jedoch weitaus weniger dynamisch sind als CT und SEI, ist die Verwendung einfacherer und weniger rechenintensiver, expliziter numerischer Verfahren denkbar. Dieser Ansatz kann und sollte für Anwendungen auf leistungsschwachen Mikrocontrollern verfolgt werden.

5.6 Kathoden- und Vollzellmodell

Die Erweiterung des Anodenmodells für die Anwendung auf Kathoden und Vollzellen war Thema der Abschlussarbeit von Schmalzl [71]. In dieser Arbeit sind die Gedanken zur Modellentwicklung, Modellstruktur und Implementierung ausführlich beschrieben sowie die Modellparameter und Simulationsergebnisse gezeigt. Der folgende Abschnitt beruht somit auf [71] und stellt in kompakter Form die wesentlichen Erkenntnisse und Ergebnisse dar.

5.6.1 Kathodenmodell

Wie bereits anhand der Impedanzmessungen (Abbildung 3.6) und Berechnung der eDRT (Abbildung 3.7) deutlich und in Unterabschnitt 3.2.2 diskutiert wurde, tritt in der Kathode ein Effekt auf, welcher in der Anode nicht oder nur unterhalb der Sensitivitätsgrenze der verwendeten Messmethode stattfindet. Dieser Prozess besitzt eine sehr kleine Zeitkonstante, einen nicht zu vernachlässigenden ohmschen Widerstand und wird entweder dem Übergangswiderstand zwischen den Aktivmaterialteilchen oder zwischen der Elektrode und dem Stromableiter zugeordnet [56; 96; 112; 161]. Da auch die Analyse der eDRT den genauen Ursprung nicht erklären kann (vgl. Unterabschnitt 3.2.2), werden zunächst beide Varianten implementiert. Diese sind in Abbildung 5.32 dargestellt. (a) veranschaulicht den unbekanntem Prozess als RC-Element an der Elektrode-Ableiter-Grenzfläche, *engl. current collector interface* (CCI) und (b) an der Partikel-Partikel-Grenzfläche, *engl. particle-particle interface* (PPI).

5.6.1.1 Modellentwicklung und Parametrierung

Diese beiden Modellversionen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhaltens grundsätzlich. Während die CCI-Variante ein, zum gesamten restlichen Modell seriell, RC-Element besitzt, verursacht die PPI-Variante eine veränderte Struktur der Vernetzung der parallelen Elektrodenschichten untereinander. Somit existiert kein gemeinsames, ortsunabhängiges Potential in der Partikeldomäne. Dieser Unterschied führt auch zu gänzlich anderer Implementierung im Frequenzbereich: Während das CCI durch eine serielle Addition des RC-Elements direkt aus dem Anodenmodell abgeleitet werden kann, ist für die Impedanzberechnung des PPI eine Umstrukturierung der Elektrode unter iterativer Verwendung der Stern-Dreieck-Transformation und Rücktransformation mittels Dreieck-Stern-Transformation notwendig [71].

Durch Anpassen der Modelle an die gemessenen Impedanzspektren und Analyse der sich ergebenden Abweichungen soll schließlich der tatsächliche, elektrochemisch-physikalische Ursprung des zusätzlichen Prozesses identifiziert werden. Die Optimierung erfolgt hierzu analog zum Anodenmodell. Die Diskretisierung wurde nach einer empirischen Voruntersuchung zu $n_{\text{Fit}} = 40\,000$ und $m_{\text{Fit}} = 15$ festgelegt und der Frequenzbereich auf $5\text{ mHz} < f < 350\text{ kHz}$ eingegrenzt, um das Rauschen bei noch höheren Frequenzen auszuschließen. Abbildung 5.33 zeigt die Impedanz des parameteroptimierten Modells sowie die relativen Abweichungen für beide Varianten beispielhaft für einen DOL von 50%. Beide Modellvarianten zeigen eine hohe Übereinstimmung mit dem gemessenen Impedanzspektrum. Für sehr kleine Frequenzen ergibt sich ein Unterschied der Abbildung des diffusiven Impedanzastes. Hier führt das PPI zu besseren Ergebnissen, obwohl die Zeitkonstante am anderen Ende des betrachteten Intervalls liegt. Somit ist hier nicht die Art der Modellvariante, sondern die Numerik der Optimierung Ursache für die Beobachtung. Bei sehr hohen Frequenzen und somit im für die Untersuchung relevanten Bereich zeigt

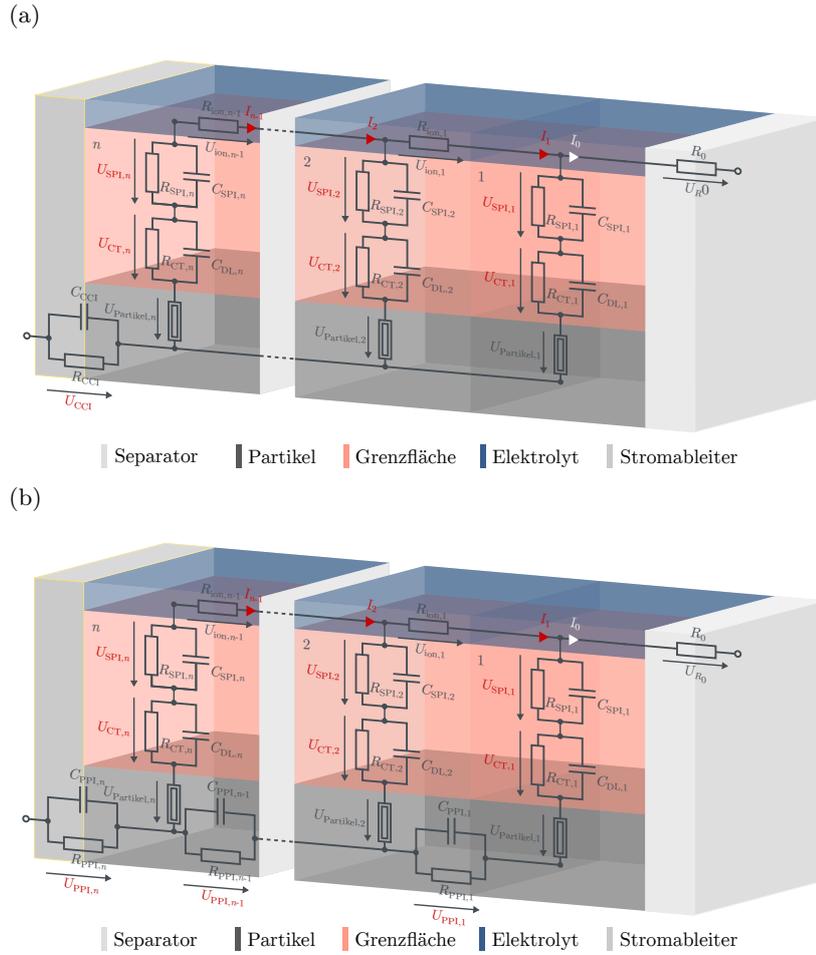


Abbildung 5.32: Veranschaulichung des Leiterbahnmodells in der Elektrorendimension für die Kathode in zwei Varianten: Mit Elektroden-Ableiter-Widerstand (a) sowie mit Partikel-Partikel-Widerstand (b). Zustandsgrößen sind rot und die Eingangsgröße weiß beschriftet.

sich ein umgekehrtes Bild. Das CCI führt zu einer um etwa 40 % kleineren Abweichung als das PPI. Zudem ist die Differenz aus modellierter und gemessener Impedanz auch im mittleren Frequenzbereich bei Verwendung des CCI geringer, in welchem insbesondere das PPI durch die Veränderung der Verkettung die Impedanz des Modells grundsätzlich verändert. Für die weiteren DOL verhalten sich die Modelle analog [71]. Diese Beobachtungen stützen die These von Ivers-Tiffée [96], dass es sich bei dem beobachteten Prozess um den Übergangswiderstand zwischen Stromableiter und Elektrode handelt, an welchem sich zudem eine, wenn auch äußerst kleine, Kapazität ausbildet.

Im Weiteren wird daher die in Abbildung 5.32 (a) dargestellte CCI-Variante verwendet. Die so erhaltenen Parameter sind in Abbildung 5.34 dargestellt. Wie anhand der Impedanzspektren in Abbildung 3.6 zu erwarten ist, unterscheiden sich die Parameter für $DOL \in \{90\%; 100\%\}$ teilweise erheblich von denen bei kleineren DOL. Dies betrifft insbesondere den Ladungstransfer inklusive Doppelschichtkapazität sowie den Feststofftransport. Wie auch an der Anode stimmen die Zeitkonstanten der jeweiligen RC-Elemente, basierend auf den Modellparametern, mit den aus der eDRT erhaltenen Parametern überein. Auch der DOL-abhängige Verlauf der Parameter ist mit denselben Eigenschaften der zugrundeliegenden Prozesse wie an der Anode zu erklären. So zeigt sich beispielsweise für den Ladungstransferwiderstand die badewannenförmige Charakteristik, welche aus der BV-Gleichung stammt. C_{diff} korreliert mit der inversen Steigung der OCV.

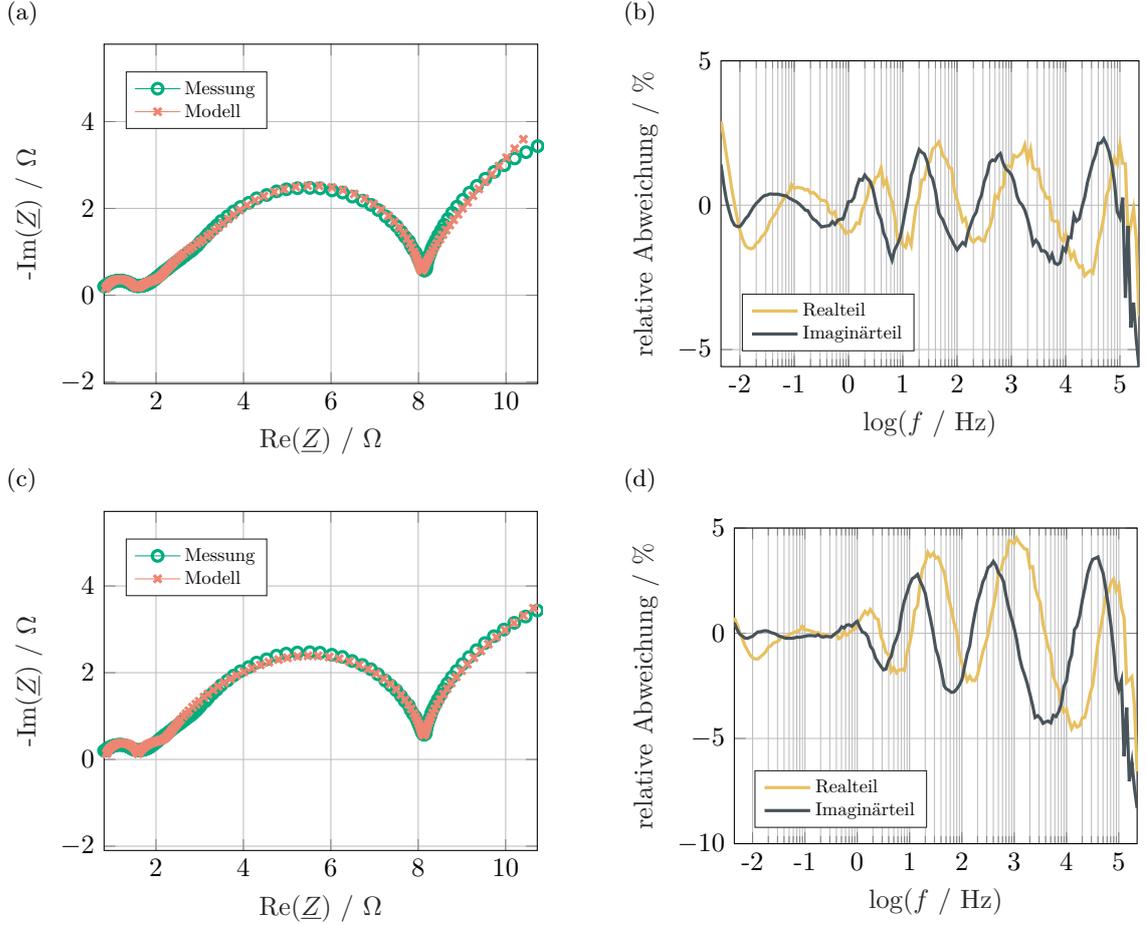


Abbildung 5.33: Gemessenes und nach Optimierung (CCI, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, $m_{\text{Fit}} = 15$) modelliertes Impedanzspektrum (a) sowie die relative Abweichung zwischen Messung und Modell (b), getrennt nach Real- und Imaginärteil. $DOL = 50\%$. (c) und (d) zeigen die analogen Abbildungen für die PPI-Modellvariante. Nach [71].

Das Zeitbereichsmodell der Kathode entspricht strukturell dem Frequenzbereichsmodell. Es kann somit durch Erweiterung des Anodenmodells um ein serielles RC-Element entwickelt werden. Aufgrund des zusätzlichen Elements wächst das Gleichungssystem um einen Eintrag auf

$$2n(m+1) \quad (5.72)$$

an. Das RC-Element wird am Ende des bisherigen Systems in der letzten Zeile der Systemmatrix angefügt und besitzt lediglich einen Eintrag auf der Diagonalen. Hinzu kommt ein Eintrag in \mathbf{b} . Beide Einträge entsprechen denen der anderen RC-Elemente, abgesehen von den veränderten Parametern. Da das CCI nicht von der Diskretisierung abhängt, werden auch deren Parameter zur Übertragung in den Zeitbereich nicht skaliert. Eine ausführliche Darstellung des Zeitbereichsmodells ist in [71] zu finden. Die Diskretisierung ist zu $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 15$ gewählt. Die Klemmenspannung berechnet sich analog zu Gleichung (5.42) gemäß

$$U_{\text{kl,Kathode}} = U_{\text{CT},1} + U_{\text{SEI},1} + R_{\text{SST},1,1} I_1 - (R_0 + R_{\text{SST},1,1}) I_0 + U(Q_{1,1}) - U_{\text{CCI}} \quad (5.73)$$

unter zusätzlicher Berücksichtigung des CCI.

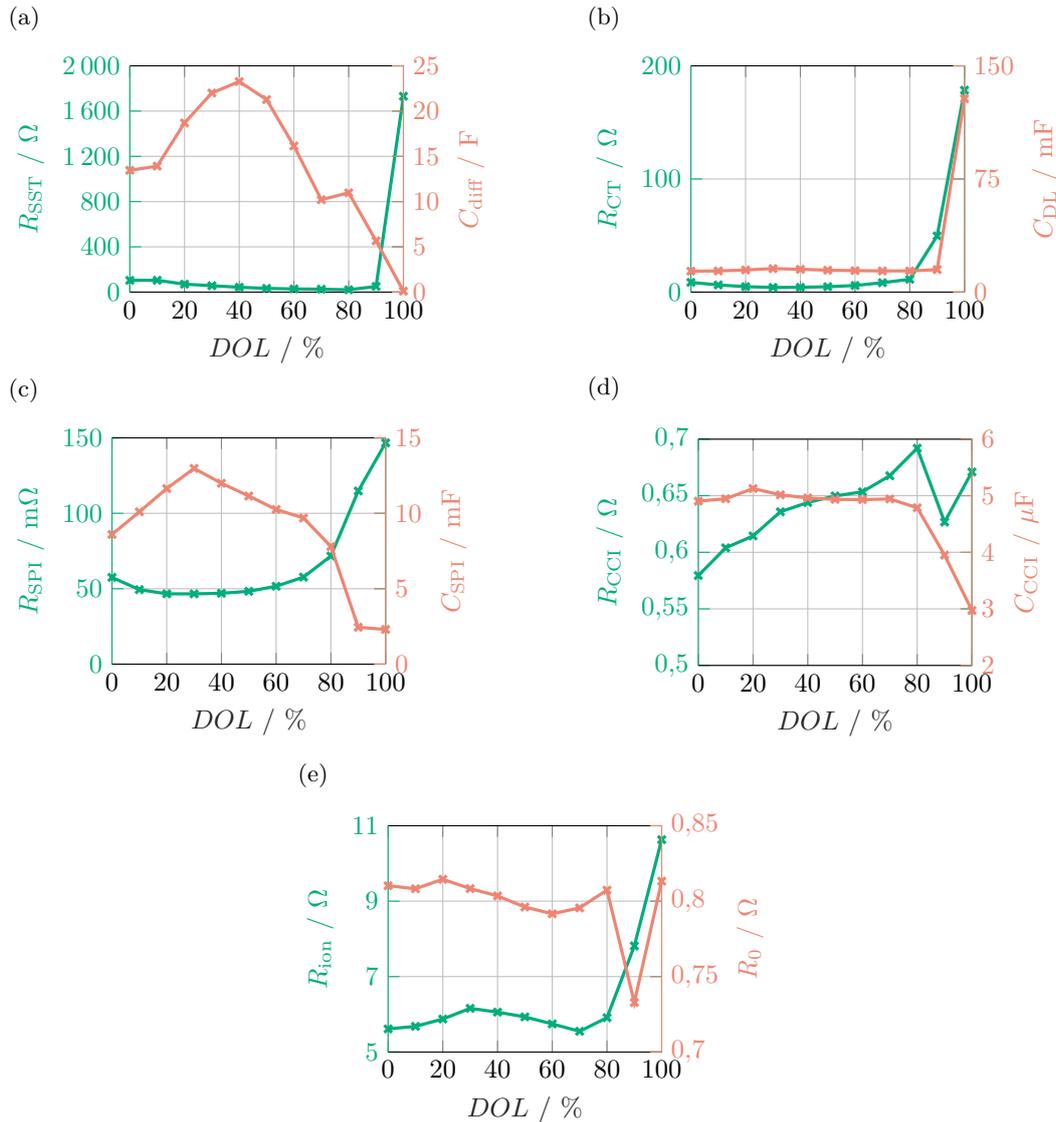


Abbildung 5.34: Aus Optimierung erhaltene Parameter des Kathodenmodells nach [71].

5.6.1.2 Validierung des Kathodenmodells

Zur Validierung und Verifikation wird das Kathodenmodell, analog zur Anodenversion, mit einem Konstantstrom- und einem UDDS-Profil beaufschlagt und das Elektrodenverhalten simuliert. Die Ergebnisse hinsichtlich des Klemmenverhaltens sind den Messdaten in Abbildung 5.35 gegenübergestellt. Das Konstantstromprofil weicht in der Simulation insbesondere zu Beginn der Delithierung von der Messung ab. In diesem DOL-Bereich, zu Beginn ist $DOL = 10\%$, wirken sich die stark erhöhten und nur begrenzt elektrochemisch-physikalisch interpretierbaren Parameter aus. Während der weiteren Delithierung liegt das Potential der Simulation durchgehend zwischen 10 mV und 30 mV unter dem gemessenen. Diese Differenz ist nahezu vollständig durch die hier nicht berücksichtigte Hysterese zu begründen [71]. Hierzu zählt auch der charakteristische Bereich nach etwa 3 h mit starker Krümmung im gemessenen Spannungsverlauf. Dieser ist auch in der Ladekurve der OCV (vgl. Abbildung 3.2 (b)) zu erkennen, verschwindet jedoch in der mittleren OCV, welche für die Simulation verwendet wurde. In Abbildung 5.35 (c) und (d) sind die Ergebnisse des UDDS-Profiles exemplarisch für den ersten Zyklus

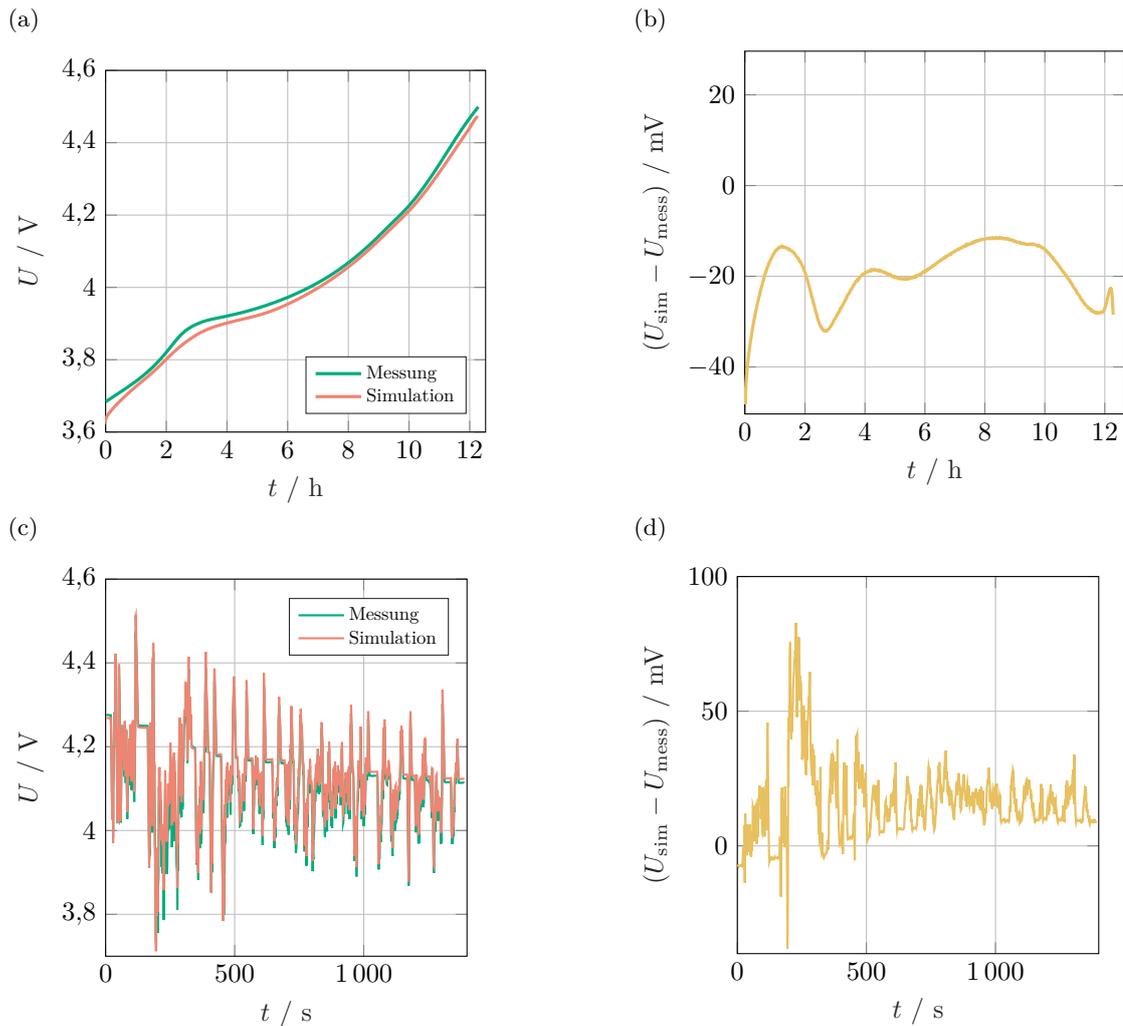


Abbildung 5.35: Validierungsmessung und -simulation der Kathode. (a) Konstantstrom-Delithierung zwischen $DOL = 90\%$ und 0% mit $0,6\text{ mA}$, entsprechend ca. $C/14$ und (b) die Differenz zwischen Messung und Simulation. (c) UDDS-Zyklus und (d) Differenz zwischen Messung und Simulation. Nach [71].

dargestellt. Der Start-DOL beträgt 12% , was einer Ruhespannung von $4,3\text{ V}$ entspricht. Der vollständige Zyklus sowie vergrößerte Ausschnitte kurzer Sequenzen sind in [71] zu finden. Aus den hier dargestellten Abbildungen lassen sich jedoch alle wesentlichen Beobachtungen erkennen und Schlüsse ziehen.

- In den Ruhephasen stellt sich eine Differenz zwischen Messung und Simulation von etwa 9 mV ein. Auch an dieser Stelle kann die Berücksichtigung der Spannungshysterese die Abweichung signifikant reduzieren.
- Der dynamische Anteil der Abweichung hat ab 500 s eine Amplitude von etwa 15 mV bis 25 mV und liegt damit leicht unter der der Anode. Somit sind die Modellparameter augenscheinlich – auch ohne die Durchführung einer Studie hinsichtlich optimaler Diskretisierung – belastbar.
- Nach etwa 200 s steigt die Abweichung plötzlich an und kehrt anschließend in den o.g. Bereich zurück. Eine eindeutige Ursache hierfür kann nicht ausgemacht werden.

Im Gesamten zeigen die Validierungssimulationen, dass auch das Kathodenmodell, abgesehen vom

Randbereich bei hohen DOL, das Elektrodenverhalten mit hoher Genauigkeit widerspiegelt. Gleichzeitig wird besonders unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus [71] deutlich, dass ein elektrochemisch-physikalisch begründetes, numerisch stabiles und das TLM erweiternde Hysterese Modell die Genauigkeit der Charakterisierung des Klemmenverhaltens weiter steigern kann. Ein solches ist im Rahmen dieser Arbeit nicht enthalten, da der Fokus auf der grundsätzlichen Gültigkeit, Stabilität und Anwendbarkeit des Modells liegt. In einer Folgearbeit ist die Entwicklung jedoch angeraten.

5.6.2 Zusammenführen der Halbzellmodelle zum Vollzellmodell

Aus den beiden Halbzellmodellen kann schließlich ein Modell für die Vollzelle gewonnen werden. Hierzu werden die Halbzellen separatorseitig zusammengeführt, wobei eines der Modelle gespiegelt wird. Das Resultat ist in Abbildung 5.36 dargestellt. Auf diese Weise können die Halbzellmodelle unverändert zur Nachbildung des Vollzellverhaltens genutzt werden. Bei vorgegebenem Lastprofil können die Teilmodelle somit auch konsekutiv, parallel oder gar vollständig unabhängig voneinander berechnet und anschließend zusammengeführt werden. Neben den benannten Vorteilen bringt diese Form des

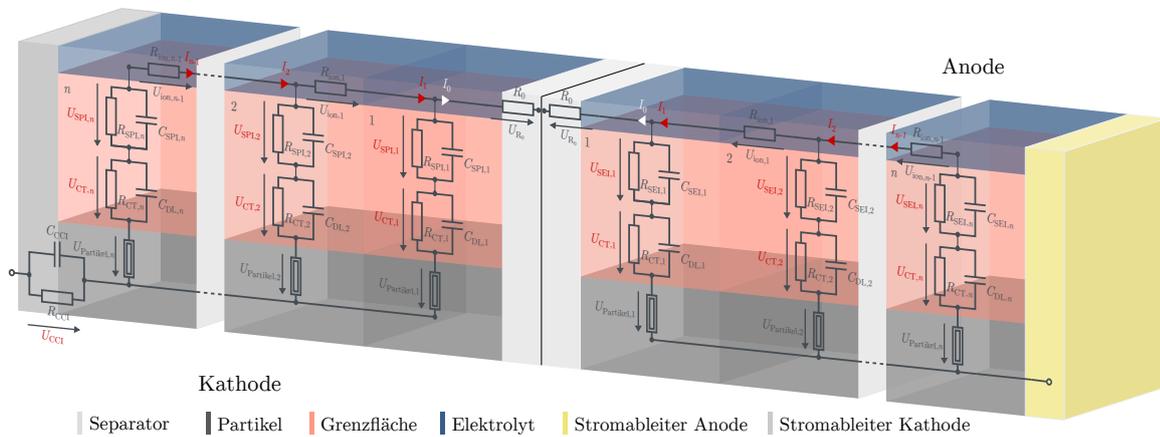


Abbildung 5.36: Veranschaulichung des Leiterbahnmodells in der Elektroden dimension für die Vollzelle. Zustandsgrößen sind rot und die Eingangsgröße weiß beschriftet. Die jeweiligen Parameter sind für Anode und Kathode unterschiedlich, jedoch hier in der Beschriftung nicht kenntlich gemacht.

Vollzellmodells jedoch auch einige Herausforderungen mit sich. Wie in Abbildung 5.36 zu erkennen ist, stehen sich die Strompfeile der Halbzellmodelle gegenüber. Somit ist stets zu beachten, dass eines der Halbzellenmodelle mit dem invertierten Strom beaufschlagt werden muss. In der hier verwendeten Experimentalzellkonfiguration betrifft dies die Kathode. Mit Gleichung (1.2) gilt dann

$$U_{kl,Vollzelle} = U_{kl,Kathode} - U_{kl,Anode} \tag{5.74}$$

mit den jeweiligen Halbzell-Klemmenspannungen aus Gleichung (5.42) und Gleichung (5.73).

5.6.2.1 Vollzell-Modellparameter

Im ersten Schritt wird davon ausgegangen, dass sich die Einzelelektroden in Halbzell-Konfiguration gegenüber metallischem Lithium identisch zur Vollzellkonfiguration verhalten. Das bedeutet, dass die DOL-abhängigen Halbzellparameter für die Vollzelle übernommen werden. Aufgrund der Verschiebung

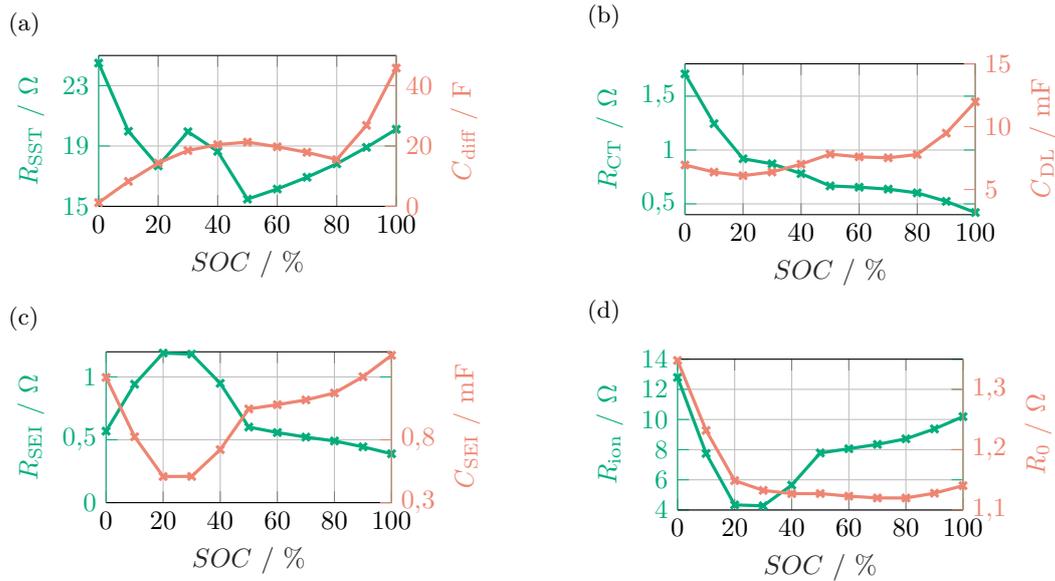


Abbildung 5.37: Aus Halbzell-Modell für die Vollzelle skalierte Parameter der Anode.

und Streckung der Ruhespannungskennlinien – und somit des Nutzungsbereich des DOL der Elektroden innerhalb der Vollzelle – müssen auch die Parameter vom DOL-Intervall zwischen 0% und 100% auf den Vollzell-SOC skaliert werden. Mithilfe von Gleichung (3.1) resultieren die in Abbildung 5.37 und Abbildung 5.38 dargestellten Parameter. Diese sind für die Vollzelle über dem SOC aufgetragen und bilden über die gefundenen Streckungen und Verschiebungen den in der Vollzelle genutzten DOL-Bereich der Halbzellparameter unverändert ab. Für die Kathode ergibt sich aus der Definition des DOL ein achsenspiegelter Zusammenhang zum SOC. Aufgrund der unterschiedlichen Skalierung und Streckung der Halbzellkennlinien in der Vollzelle unterscheiden sich auch die in der Vollzelle zur Anwendung kommenden Ausschnitte der Halbzell-Parameter von Anode und Kathode.

Da die Kathode in der Vollzelle weder vollständig lithiiert noch delithiiert wird, werden die großen DOL-Bereiche mit stark ansteigenden Widerständen nicht erreicht. Diese entsprechen in der Vollzelle einer Tiefenentladung, während kleine DOL der Kathode in der Vollzelle einer Überladung gleichkommen. Analog gilt auch für die Anode, welche in der Vollzelle nicht vollständig lithiiert wird, dass sehr hohe DOL und damit ein starker Anstieg insbesondere des Feststoff-Transportwiderstandes nicht erreicht werden. Auch dieser Zustand würde einer Überladung der Vollzelle entsprechen.

5.6.2.2 Simulationsergebnisse des Vollzellmodells

Zur Überprüfung der Modellgüte kommen, wie zur Validierung und Verifikation der Halbzellen, ein CC-Profil und der UDDS-Fahrzyklus zur Anwendung. Die Ergebnisse aus Messung und Simulation sind in Abbildung 5.39 gegenübergestellt. Für die Konstantstrombelastung (Abbildung 5.39 (a)) ergibt sich eine geringe Abweichung zwischen Simulation und Messung mit einem Maximum nach etwa 1 h. Diese entstammt der nicht berücksichtigten Hysterese der Kathoden-Halbzelle, welche nach etwa 3 h (Abbildung 5.35 (a)) ein identisches Verhalten aufweist. Aufgrund der Elektrodenbalancierung innerhalb der Vollzelle wird dieser DOL-Bereich kathodenseitig früher erreicht. Nach ca. 3 h ist ein analoges Verhalten der Anode zu beobachten. Darüber hinaus ergeben sich keine wesentlichen Effekte.

Für die Simulation des UDDS in Abbildung 5.39 (b) resultiert eine große Abweichung von mehreren

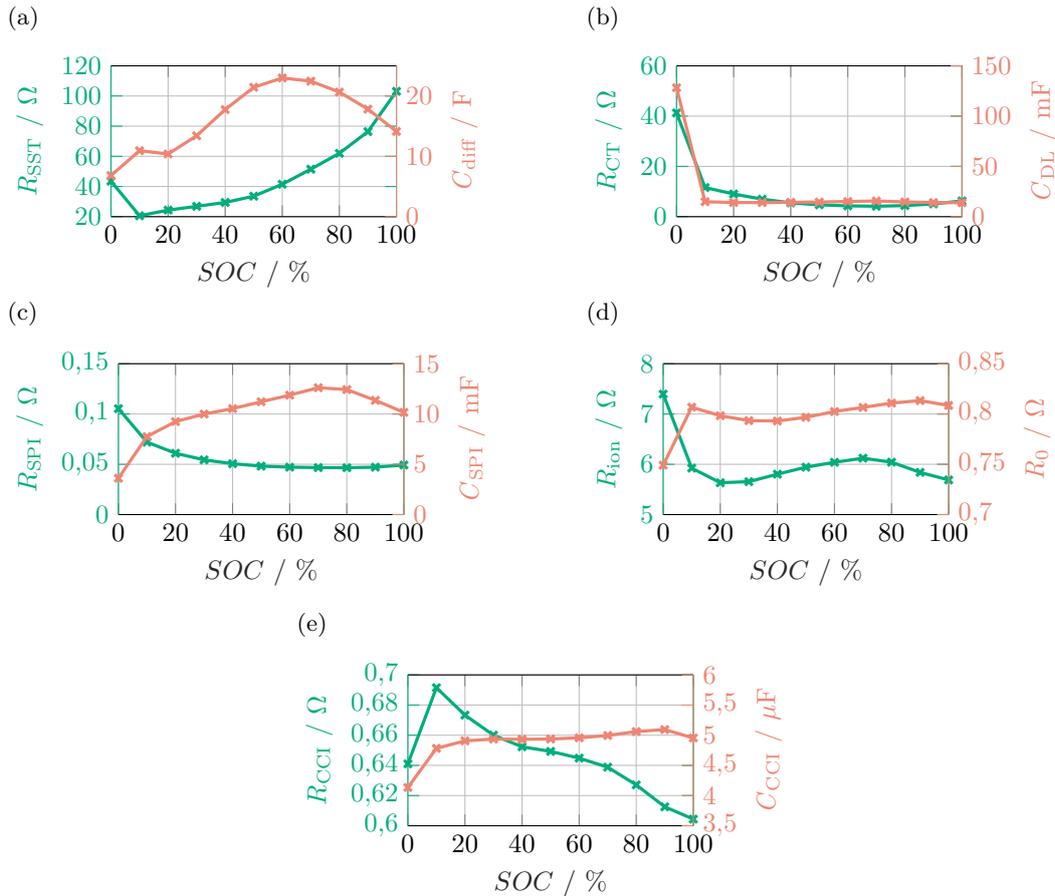


Abbildung 5.38: Aus Halbzell-Modell für die Vollzelle skalierte Parameter der Kathode.

hundert Millivolt zwischen Simulation und Messung. Hierbei überschätzt die Simulation die in der Messung auftretenden Überspannungen erheblich. Zur Ergründung der Ursache sind in Abbildung 5.39 (c) und Abbildung 5.39 (d) die gemessenen und simulierten Spannungsverläufe von Anode und Kathode, aus derselben Messung wie (b) und mithilfe einer Referenzelektrode gemessen, dargestellt. Die Spannungsmessung erfolgt zwischen Referenzelektrode und Anode. Das dargestellte Halbzellpotential der Kathode wird mit Gleichung (5.74) berechnet. Es zeigt sich, dass die Simulation der Anode innerhalb der Vollzelle die auftretenden Überspannungen unter- und das Kathodenmodell die gemessenen Überspannungen signifikant überschätzt. Zudem ist zu erkennen, dass die weiter zunehmende Differenz zwischen Messung und Simulation am Ende des Zyklus durch die Anode verursacht wird. Hier ist die Kapazität der Halbzelle bzw. die Verschiebung der OCV um wenige Prozent unpräzise. Für die Kathode stimmt die Spannung im Mittel dagegen über die gesamte Dauer der Belastung mit der Messung überein, sodass hier die Bestimmung der Skalierung aufgrund der Elektrodenbalancierung präzise ist. Die Messergebnisse des UDDS-Zyklus in Vollzellkonfiguration sind reproduzierbar. Somit ist eine inkorrekt platzierte oder instabile Referenzelektrode auszuschließen.

Grundsätzlich kommen für die Differenz zwischen der in Halbzellkonfiguration gemessenen und mit der Simulation übereinstimmenden Überspannung und der in Vollzellkonfiguration gemessenen Überspannungen zwei getrennt voneinander zu betrachtende Ursachen infrage. Der Einfluss einer möglicherweise an der Referenzelektrode auftretenden Überspannung aufgrund eines nicht vermeidbaren, kleinen Stroms über die Elektrode während der Spannungsmessung ist als Grund auszuschließen. Dieser Effekt tritt in Halbzell- und Vollzellkonfiguration gleichermaßen auf und beeinflusst somit das Anodenverhal-

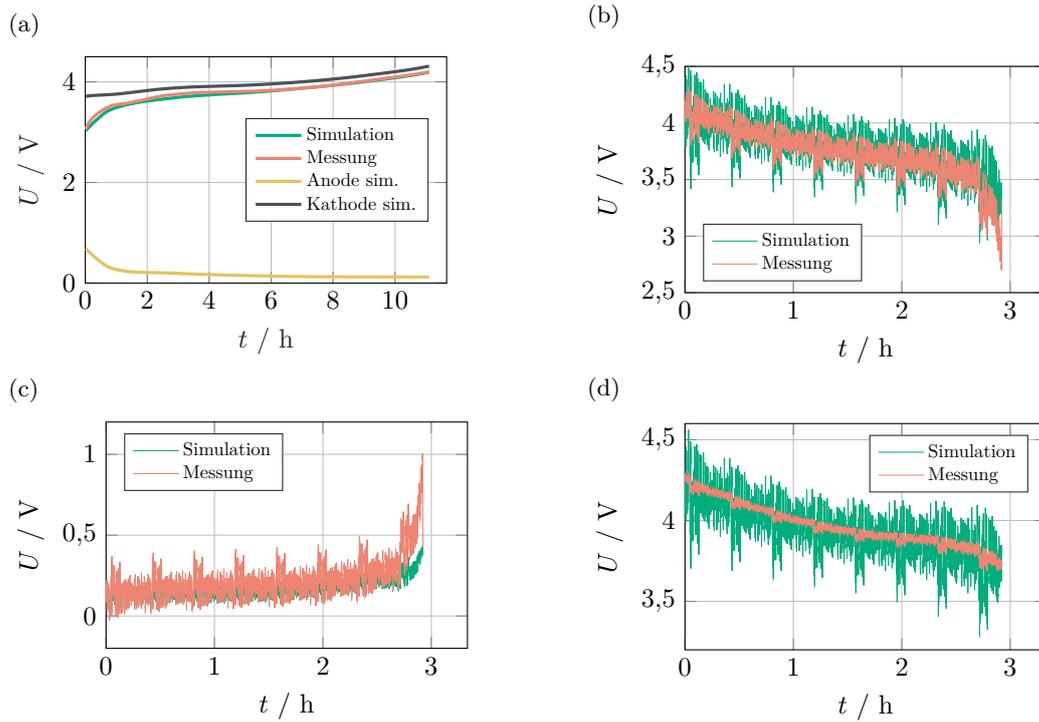


Abbildung 5.39: Validierungssimulationen des Vollzellmodells: Konstantstromprofil mit 0,6 mA (a), UDDS-Profil der Vollzelle (b) und die jeweiligen Halbzellen, gemessen über eine Referenzelektrode und Simulationsergebnis aus dem für die Vollzelle skalierten Halbzellmodellen: Anode (c) und Kathode (d).

ten in gleichem Maße.

Die erste mögliche Ursache ist ein sich aufgrund unterschiedlicher Druckverhältnisse und damit einhergehend veränderter Separatorstärke und -porosität veränderter Separatorwiderstand (vgl. Abbildung 5.40). Da die Gegenelektrode der Anode in Halbzellkonfiguration aus metallischem Lithium mit einer Dicke von 380 μm wesentlich dicker als die Kathode mit 70 μm ist, stellt sich im Experimentalzellgehäuse der Vollzellkonfiguration ein niedrigerer Druck und damit eine größere Dicke des Separators ein. Da im gegebenen Aufbau weder der Druck noch die Dicke in situ messbar sind, kann nur eine worst case-Abschätzung erfolgen: Der gemessene Widerstand des Elektrolyten in Höhe von 1,65 Ω wird simulativ der Anode zugeschrieben. Auch in diesem Extremfall unterschätzt die Simulation jedoch die tatsächlich gemessene, dynamische Überspannung der Anode innerhalb der Vollzelle. Somit müssen als

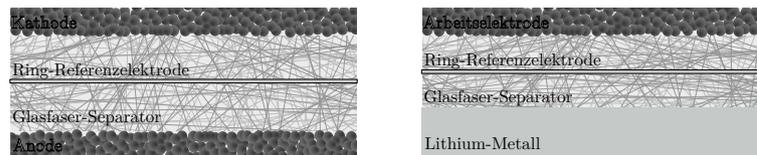


Abbildung 5.40: Dicke des Separators in den Experimentalzellen: Vollzellkonfiguration mit dünnen Elektroden (links) und als Halbzelle mit dicker Lithium-Gegenelektrode (rechts), wodurch der Separator stärker verpresst wird. Darstellung nicht maßstäblich.

zweite Ursache auch veränderte Eigenschaften der Elektrode, also CT, SEI und der Transport in der festen Phase, *engl. solid state transport* (SST), genannt werden. Da die Experimentalzell-Elektroden für alle Konfigurationen derselben kommerziellen Zelle eines namenhaften Herstellers entstammen, ist ein morphologischer Unterschied hinsichtlich Elektrodendicke, Partikelgröße oder Porosität nicht zu erwarten. Mögliche Ursachen sind daher eine unterschiedliche Alterung aufgrund der Lagerungsdauer wegen um einige Monate versetzter Durchführung der Experimente sowie der unterschiedliche Nutzungsbereich des DOL zwischen Halb- und Vollzellkonfiguration. Ein Einfluss des Druckes auf das Elektrodenverhalten kann dagegen ausgeschlossen werden, da bei der Herstellung der Druck bei mehr als 30 MPa [239] liegt und somit wesentlich höher als in der Zelle ist. Eine druckbedingte Veränderung der Elektrodenmorphologie ist in der Experimentalzelle daher nicht zu erwarten.

Die kathodenseitig beobachtete signifikante Abnahme der Überspannung in Vollzellkonfiguration setzt sich mutmaßlich ebenfalls durch die beiden Effekte Druck auf den Separator und Veränderung der elektrochemisch-physikalischen Prozesse des Aktivmaterials zusammen. Eine Verringerung des Separatorwiderstandes auf 0Ω reicht nicht aus, um die überschätzte Überspannung zu kompensieren. Anders als für die Anode ergibt sich für die Kathode jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen Voll- und Halbzellkonfiguration. Die in Tabelle 3.1 genannten Spannungsgrenzen beziehen sich für die Vollzelle auf das Datenblatt und für die Kathode auf Literaturangaben. Abbildung 3.3 verdeutlicht jedoch, dass die Kathode für niedrige DOL in der Vollzelle nicht vollständig genutzt wird und die Spannung der Einzelelektrode maximal 4,3 V erreicht. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es während der Charakterisierung der Halbzelle zu einer Alterung des Elektrolyten oder der Elektrode selbst gekommen ist, wodurch die gemessene Impedanz und somit die Überspannung der Validierungssimulation auf Halbzellebene signifikant größer als auf Vollzellebene ist. Die eDRT der Vollzelle (Abbildung 3.9) und die Diskussion der Beobachtungen in Unterabschnitt 3.2.2 unterstützen diese Hypothese.

Eine direkte Übertragbarkeit der Parameter aus der Halb- zur Vollzellkonfiguration ist aus den oben genannten Gründen nicht möglich. Da die Messung der Impedanz in Drei-Elektroden-Konfiguration aus technischen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar war, kann eine vollständige Verifikation des Vollzellmodells an dieser Stelle nicht erfolgen. Durch ein zukünftig zur Verfügung stehendes Gerät ist mit den hier vorgestellten Methoden die Parametrierung und Verifikation mit geringem Aufwand möglich.

Eine weitere, naheliegende Möglichkeit, die Vollzell- aus den Halbzellparametern herzuleiten, ist die Verwendung der eDRT (Abbildung 3.5, Abbildung 3.7, Abbildung 3.9). Diese Methode führt jedoch auch zu keinem eindeutigen Parametersatz, da die eDRT die ionische Leitfähigkeit und somit die örtliche Verteilung der Prozesse nicht berücksichtigt. Obwohl auch die Peakbreite ein Indikator für das Maß der örtlichen Verteilung ist (vgl. Unterabschnitt 2.2.2.3), lässt sich mit den nach Stand der Technik zur Verfügung stehenden Methoden daraus kein quantitativer Rückschluss auf den ionischen Widerstand innerhalb der Elektrode schließen. An dieser Stelle wird daher die Verteilte Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, *engl. distributed distribution of relaxation times* (dDRT) vorgeschlagen, deren Idee in Abbildung 5.41 dargestellt ist. Die Struktur gleicht der des TLM. Die Grenzflächen- und Partikelprozesse sind jedoch durch eine DRT ersetzt. Diese wird im Ruhezustand als identisch in jedem Querschnitt angenommen und kann daher abhängig von der Diskretisierung analog zum TLM in eine effektive dDRT umgerechnet werden. Der ionische Widerstand wird, analog zur Kapazität und Induktivität der eDRT, nicht-regularisierter Teil des Gleichungssystems der dDRT. Auf diese Weise enthalten die Peaks der Verteilungsfunktion keine implizite Information über die örtliche Verteilung der Prozesse mehr und können daher verwendet werden, um das tatsächliche, lokale elektrochemische Verhalten zu quantifizieren und die Parameter von Halb- auf Vollzellebene transformieren. In einem

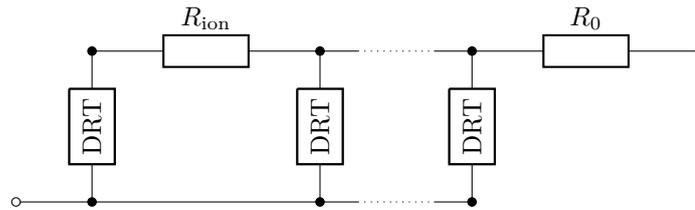


Abbildung 5.41: Idee der dDRT: Verteilte Anordnung der Verteilungsfunktion mit Kopplung über ionischen Widerstand analog zur TLM-Modellstruktur.

daraufliegenden Schritt ist auch die Transformation der Modellparameter des TLM von Experimental- auf kommerzielle Vollzellebene Anwendungsgebiet der vorgeschlagenen Methode. Zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit befindet sich der Algorithmus noch in Entwicklung und eine Veröffentlichung zum Thema in Vorbereitung.

5.7 Bewertung und Einordnung des diskreten elektrochemischen Batteriemodells

Das in diesem Kapitel vorgestellte, auf dem Leiterbahnmodell, *engl. transmission line model* (TLM) basierende, diskrete elektrochemische Modell ist in der Lage, die in Abschnitt 4.4 gestellten Anforderungen zu erfüllen. Im Frequenzbereich kann die beschreibende Übertragungsfunktion effizient und variabel durch ein iteratives Vorgehen berechnet werden. Durch die Diskretisierung der differentiellen Modellstruktur und Transformation in den Zeitbereich entsteht eine Ortsinformation entlang der Ableiternormalen. Das elektrische Netzwerk kann mittels eines differentiell-algebraischen Gleichungssystems mathematisch beschrieben werden. Zur Lösung der Modellgleichungen ist ein implizites numerisches Verfahren notwendig. Aufgrund der Echtzeitanforderung kommt das linear-implizite Euler-Verfahren zum Einsatz, welches mithilfe der LR-Zerlegung das Gleichungssystem schnell und stabil löst. Instabilitäten treten während einer Sensitivitätsanalyse für die Anode einzig für einige Parametervarianten auf, welche physikalisch nicht sinnvolle, große oder über den DOL stark schwankende Werte aufweisen. Die Modellparametrierung im Frequenzbereich erfolgt auf Halbzellebene, basierend auf Impedanzmessungen an Experimentalkellen. Die erhaltenen Modellparameter sind abhängig von der Diskretisierung des Frequenzbereichsmodells. Eine zu grobe Diskretisierung führt zu unbrauchbaren Parametern. Daher sind mindestens einige hundert Elemente notwendig, um konsistente Ergebnisse zu erzielen.

Die Validierungssimulation im Zeitbereich, in welcher das Modell für einen Konstantstrom- und einen dynamischen Lastfall der Messung an einer Experimentalkelle gegenübergestellt wird, zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation bereits ab 10 diskreten Elementen. Die beobachtete Abweichung ist, wie eine studentische Arbeit zeigen konnte, hauptsächlich auf die im Grundmodell nicht berücksichtigte Spannungshysterese zurückzuführen. Das dort verwendete Hysteresemodell erfüllt die Anforderungen hinsichtlich elektrochemisch-physikalischer Interpretierbarkeit und numerischer Stabilität jedoch nur begrenzt, sodass in dieser Arbeit darauf verzichtet wird.

Die Zusammenführung von Anoden- und Kathodenmodell zu einem Vollzellmodell ist mit geringem Aufwand möglich. Durch die Verschiebung der DOL zwischen den Elektroden und den damit einhergehenden, begrenzten Ausnutzungs- und Potentialbereich ist in der Vollzelle ein verändertes Polarisationsverhalten zu beobachten. Somit ist für die Vollzelle eine eigene Parametrierungsmessung im Drei-Elektroden-Aufbau notwendig, welche aus technischen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht

durchgeführt werden konnte.

Für eine umfassende Einordnung des Modells werden die in Abschnitt 4.4 diskutierten Modelleigenschaften im Folgenden aufgegriffen.

- **Rechenzeit.** Aufgrund des verwendeten Lösungsalgorithmus ist das TLM im Gegensatz zum Newman-Modell echtzeitfähig. Durch das im Vergleich zum ESB größere und gekoppelte Gleichungssystem ist der Rechenaufwand dennoch um ein Vielfaches erhöht. Leistungsschwache Mikrocontroller schränken die Auflösung der Diskretisierung und die Zahl parallel per Modell überwachter Zellen im BMS daher ein.
- **Parametrierbarkeit.** Das TLM besitzt mit 8 Parametern ebenso viele wie ein ESB mit Spannungsquelle, Innenwiderstand und 3 RC-Elementen. Dennoch ist die Parametrierung aufwendiger, da sich der modellierte ionische Widerstand innerhalb der Elektrode nicht spezifisch auf einen Bereich des Impedanzspektrums, sondern implizit auf Ladungsdurchtritt und SEI auswirkt. Die Parametrierung mittels numerischer Optimierung ist daher äußerst sensitiv gegenüber den Startwerten der Optimierung. Eine Plausibilitätsprüfung und Validierung des Modells ist in jedem Fall erforderlich. Verglichen mit dem Newman-Modell ist der Aufwand zur Parametrierung dennoch gering und die Parametrierung eindeutig, da alle benötigten Größen durch elektrische Messungen gewonnen werden können und sich alle Parameter unterschiedlich auf das Modellverhalten auswirken.
- **Interpretierbarkeit.** Das TLM enthält, wie das ESB, ausschließlich elektrische Netzwerkelemente. Daher ist die Interpretation auf die simulierten Ströme, Spannungen und Ladungen begrenzt. Konzentrationen, besonders im Elektrolyt, können hingegen nicht abgebildet werden. Im vorgestellten Modell sind zudem Transportprozesse stets migrativer Natur.
- **Ortsinformation.** Durch die Diskretisierung enthält das TLM im Zeitbereich dieselbe Ortsinformation wie das Newman-Modell: Zum einen entlang der Ableiternormalen zwischen Stromableiter und Separator, zum anderen radialsymmetrisch im Aktivmaterial. Hierdurch ergibt sich eine erweiterte Interpretierbarkeit der Ströme und Spannungen gegenüber dem ESB (vgl. oben). Die Potentiale und Ströme sind im TLM nicht global für die gesamte Elektrode zu verstehen, sondern abhängig vom Ort innerhalb der Elektrode. Somit lassen sich auch mithilfe geometrischer Faktoren Stromdichten angeben. Weiterhin ist über den DOL im Partikel auch die dortige Ionenkonzentration berechenbar.
- **Gültigkeitsbereich.** Da das TLM wie das ESB aus elektrischen Netzwerkelementen besteht, ist die Anwendung auf den parametrisierten DOL-Bereich beschränkt. Durch die Ortsauflösung sind zusätzlich bei Last auftretende Inhomogenitäten innerhalb der Elektrode abgebildet. Durch Modellerweiterung kann zukünftig der Gültigkeitsbereich erweitert werden.
- **Anwendungsbereich.** Das TLM schließt die Lücke zwischen ESB und Newman-Modell und teilt sich die Einsatzzwecke mit beiden Ansätzen. So ist das TLM für BMS-Anwendungen, in denen es durch die hinzugewonnene Ortsauflösung für anspruchsvolle Algorithmen eingesetzt werden kann, ebenso geeignet wie für Studien zum Design und Verhalten von Elektroden und der Optimierung desselben. Anders als das Newman-Modell kann es jedoch nur begrenzt verwendet werden, um die mikroskopischen, physikalischen Prozesse zu erfassen und das Verständnis über diese zu erweitern.

Somit ist das hier vorgestellte Modell eine Erweiterung des Portfolios an Batteriemodellen, welches zwischen *Grey Box*- und *White Box*-Ansätzen anzusiedeln ist. Als ingenieurtechnisches Werkzeug zur

Charakterisierung und Simulation auf Elektrodenoberfläche bietet es Vorteile gegenüber ESB- und Newman-Modellen. Das TLM ist eindeutig und mit geringem Messaufwand parametrierbar, echtzeitfähig lösbar und strukturell anschaulich. Darüber hinaus liefert es orts aufgelöst Informationen über lokale Zustände innerhalb der Elektrode, da die Modellstruktur elektrochemisch-physikalisch anhand der beobachteten Prozesse motiviert wurde.

6 Modellbasiertes Elektrodendesign

Das TLM ist aufgrund der orts aufgelösten Modellierung der elektrochemisch-physikalischen Elektrodenprozesse vielseitig einsetzbar. In diesem Kapitel wird, als eine der Verwendungsmöglichkeiten, das Elektrodendesign der untersuchten Anode im Frequenzbereich analysiert sowie unterschiedlichste Design- und Morphologieänderungen hinsichtlich des resultierenden Impedanzverhaltens in Parameterstudien simulativ untersucht. Hierzu wird zunächst vorbereitend die Auswirkung veränderter Einzelparameter auf die Modellimpedanz evaluiert und geklärt, inwiefern sich verschiedene Parametervariationen unter Umständen auf ähnliche Weise auf das Übertragungsverhalten auswirken. Darauf folgend wird eine Designstudie durchgeführt, für welche verschiedene Eigenschaften der Elektrode wie die Elektrolytleitfähigkeit, die Porosität, die Dicke der Elektrode und der SEI verändert und die resultierenden Impedanzspektren simuliert werden. Zudem wird auch die Frage diskutiert, inwieweit das reale Elektrodendesign der Anode, auf welcher die Modellparametrierung basiert, optimal hinsichtlich der Impedanz oder der Homogenität der Ausnutzung ist.

Als Referenz werden die nach Abschnitt 5.4 ermittelten und in Unterabschnitt 5.5.2 als optimal ermittelten Parameter mit einer Diskretisierung von $n_{\text{Fit}} = 400$, $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ und halbiertem Oberflächen-Transportwiderstand verwendet. O.B.d.A. verwendet die Studie exemplarisch $DOL = 50\%$ sowie die zur Messung (vgl. Unterabschnitt 3.2.2) identischen Frequenzpunkte. Dies führt in diesem Fall zu einem Bereich zwischen 5 MHz und 90 kHz, da darüber hinaus gehende Frequenzen bei der Messung induktives Verhalten aufweisen.

6.1 Auswirkung variiertes Modellparameter auf das Impedanzverhalten

Im ersten Schritt ist es sinnvoll, die Auswirkung einzelner veränderter Parameter auf das Übertragungsverhalten des Modells zu untersuchen. Hierdurch wird die Interpretation der tatsächlichen Morphologieveränderung transparenter und eindeutiger. Diese Einzelveränderungen sind nicht in jedem Fall physikalisch vollständig unabhängig von der Veränderung anderer Parameter. Eine Interpretation hinsichtlich sich verändernder morphologischer Elektrodeneigenschaften ist somit in diesem Abschnitt nicht sinnvoll.

In Abbildung 6.1 ist der Einfluss der Grenzflächenprozesse, also der SEI und des Ladungsdurchtritts bzw. der Doppelschicht, auf die Ortskurve dargestellt. Alle Parameter sind exemplarisch im Bereich vom null- bis zum fünffachen des ursprünglichen Parameterwerts, welcher entsprechend dem Skalierungsfaktor 1 entspricht, variiert. Der CT-Widerstand (Abbildung 6.1 (a)) wirkt sich erwartungsgemäß auf den niederfrequenten der (abgeflachten) Halbkreise im Nyquist-Plot aus. Während sich die Spektren bei hohen Frequenzen nicht unterscheiden, führen verringerte R_{CT} zu einem verringerten Realteil bei abnehmenden Frequenzen.

Ist R_{CT} größer als durch die Optimierung der Modellparameter (vgl. Abschnitt 5.5) bestimmt, nimmt entsprechend der Durchmesser des niederfrequenten Halbkreises zu. Zudem sind die jeweiligen Halb-

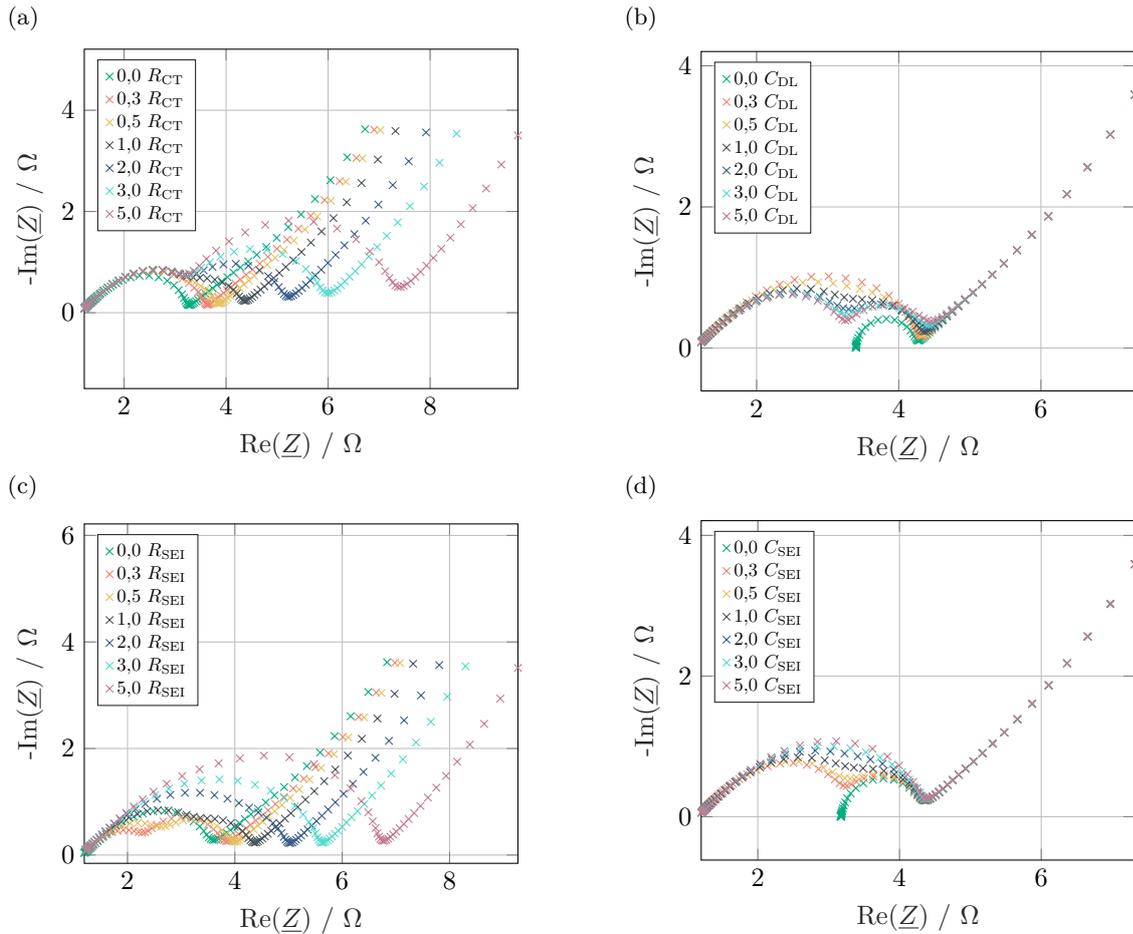


Abbildung 6.1: Auswirkung veränderter Modellparameter der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche auf die Ortskurve des TLM: Variation von Ladungsdurchtrittswiderstand (a), Doppelschichtkapazität (b), SEI-Widerstand (c) und SEI-Kapazität (d). Alle Werte variiert zwischen dem 0- und 5-fachen des Originalwerts.

kreise stärker voneinander getrennt, da die charakteristische Zeitkonstante des CT/DL-Prozesses größer wird und sich somit stärker von der der SEI unterscheidet. Aufgrund der Superposition der Impedanzanteile verschiebt sich der niederfrequente Feststofftransportast ebenfalls zu größeren Realteilen, der Imaginärteil bleibt nahezu unberührt.

Die veränderte Doppelschichtkapazität C_{DL} verschiebt die charakteristische Zeitkonstante des Prozesses. Es kommt durch eine Vergrößerung der Kapazität – und damit der Zeitkonstante – zu einer stärkeren Trennung von SEI- und CT/DL-Bogen, wie Abbildung 6.1 (b) zeigt. Der Betrag des Gesamtwiderstandes verändert sich damit nicht und die niederfrequenten Äste liegen weiterhin übereinander. Verringerte Doppelschichtkapazitäten führen zu einer Verschmelzung der beiden Grenzflächenbögen, bis diese optisch nicht mehr trennbar sind. Im Grenzfall $C_{DL} = 0$ F wird das RC-Element zu einem rein ohmschen Widerstand, der Offset vom Ursprung damit größer und es verbleibt der nach rechts verschobene SEI-Halbkreis, welcher aufgrund des geringeren Einflusses des ionischen Widerstandes im Vergleich zum jetzt stationären Ladungsdurchtrittswiderstand im Durchmesser dem ermittelten, effektiven Widerstandswert entspricht und nahezu ideal kreisförmig ist.

Die Variation des SEI-Widerstandes in Abbildung 6.1 (c) wirkt sich ähnlich wie die des Ladungstransferwiderstandes aus. Der signifikante Unterschied ist, dass sich die Veränderungen im Fall des SEI-Widerstands auf den hochfrequenten der beiden Bögen auswirken. Ein verkleinerter Widerstand

führt zu einer Verringerung des Durchmessers des linken Halbkreises sowie zu einer verstärkten optischen Trennung der Prozesse, da die verringerte charakteristische Zeitkonstante zu einer größeren Differenz zu der von Ladungstransfer und Doppelschicht führt. Zudem ergibt sich eine Linksverschiebung für die beiden Prozesse mit größerer Zeitkonstante, also Ladungsdurchtritt und SST. Im Fall einer Vergrößerung des SEI-Widerstandes verhält sich das Impedanzspektrum umgekehrt: Der Durchmesser des linken Bogens nimmt zu, die Zeitkonstanten nähern sich an. Somit wird eine optische Trennung der Prozesse schon ab einer Verdoppelung des Wertes unmöglich. Analog zur Variation von R_{CT} führt auch die von R_{SEI} zu einer minimalen, aber streng monotonen Verringerung des Imaginärteils im SST-Ast mit zunehmendem Widerstandswert. Der Grund dafür ist weniger in der direkten Auswirkung des Halbkreises auf den niederfrequenten Ast, sondern eher in der veränderten effektiven differentiellen Kapazität zu suchen: Aufgrund des höheren Grenzflächenwiderstands steigt die Homogenität der Ausnutzung innerhalb der Elektrode, da der ionische Widerstand im Verhältnis an Einfluss auf die Stromverteilung verliert. Dadurch nimmt die effektive differentielle Kapazität leicht zu und somit der Imaginärteil im betreffenden Teil der Ortskurve ab.

Abbildung 6.1 (d) zeigt die variierte SEI-Kapazität. Analog zur Doppelschichtkapazität führt der veränderte Wert zu einer Verschiebung der Zeitkonstante und somit zu einer Verschmelzung der Halbkreise bei vergrößerter Kapazität bzw. einer stärkeren Trennung bei verringertem C_{SEI} . Im Extremfall, in welchem die SEI keine Kapazität aufweist, verschwindet der hochfrequente Halbkreis und es verbleibt der durch CT und DL verursachte Bogen, welcher sich im Durchmesser von dem der SEI (vgl. Abbildung 6.1 (b)) unterscheidet. Analog zum zuvor diskutierten Verlauf wird der Halbkreis nahezu ideal rund und es kommt zu einer Verschiebung des Minimums auf der Realachse. Der SST wird hingegen nicht beeinflusst.

Die Variation der verbleibenden Parameter, also R_{ion} , R_0 , R_{SST} und C_{diff} , ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Einfluss des veränderten Separatorwiderstandes R_0 ist erwartungsgemäß trivial. Da dieser der eigentlichen TLM-Struktur nur seriell hinzuaddiert wird, führt ein abgewandelter Widerstand zu einer Parallelverschiebung entlang der Realachse im Nyquist-Diagramm (vgl. Abbildung 6.2 (a)). Davon abgesehen bleibt das Impedanzspektrum unverändert. Auch mit $R_0 = 0 \Omega$ erreicht der Verlauf jedoch nicht den Ursprung, da in jedem Fall der Oberflächen-Ladungstransportwiderstand $R_{SST,1}$ frequenzunabhängig wirkt. Hinzu kommt, dass bei der größten dargestellten Frequenz von etwa 90 kHz auch die SEI bereits einen, wenn auch kleinen, Beitrag zur Impedanz leistet.

Der ionische Widerstand R_{ion} innerhalb der Elektrode, dessen Einfluss in Abbildung 6.2 (b) aufgetragen ist, ist nicht durch einen spezifischen Teilbereich der Ortskurve charakterisiert. Stattdessen wirkt sich eine Veränderung des Werts auf das gesamte Impedanzspektrum aus. Es ist ein streng monotonen Verhalten zu beobachten: Mit zunehmendem R_{ion} nehmen sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der Grenzflächenprozesse zu. Dasselbe gilt für den Feststofftransportast. Dessen Winkel wird zudem flacher. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Zunahme des Realteils stärker ausfällt als die des Imaginärteils. Dies deutet auf eine Zunahme der Inhomogenität innerhalb der Elektrode hin. Aufgrund des vergrößerten ionischen Widerstandes wächst die zu überwindende Impedanz für einen fiktiven Ladungsträger stärker an, je weiter entfernt vom Separator dieser Ladungsträger durch die Grenzfläche tritt. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass aufgrund des höheren Widerstandes weniger Ladungsträger weit in die Elektrode vordringen. Stattdessen interkalieren umso mehr Lithium-Ionen separatornah. Somit nimmt die Inhomogenität über der Elektrodendicke zu. Die zunehmende Impedanz im Inneren der Elektrode führt aufgrund der Parallelschaltung der Pfade (vgl. Abbildung 5.6) schließlich zur beobachteten Zunahme der Gesamtimpedanz der Elektrode. Zudem ist mit steigendem R_{ion} eine leichte Verschiebung der charakteristischen Zeitkonstanten hin zu größeren Werten zu erkennen. Augenschein-

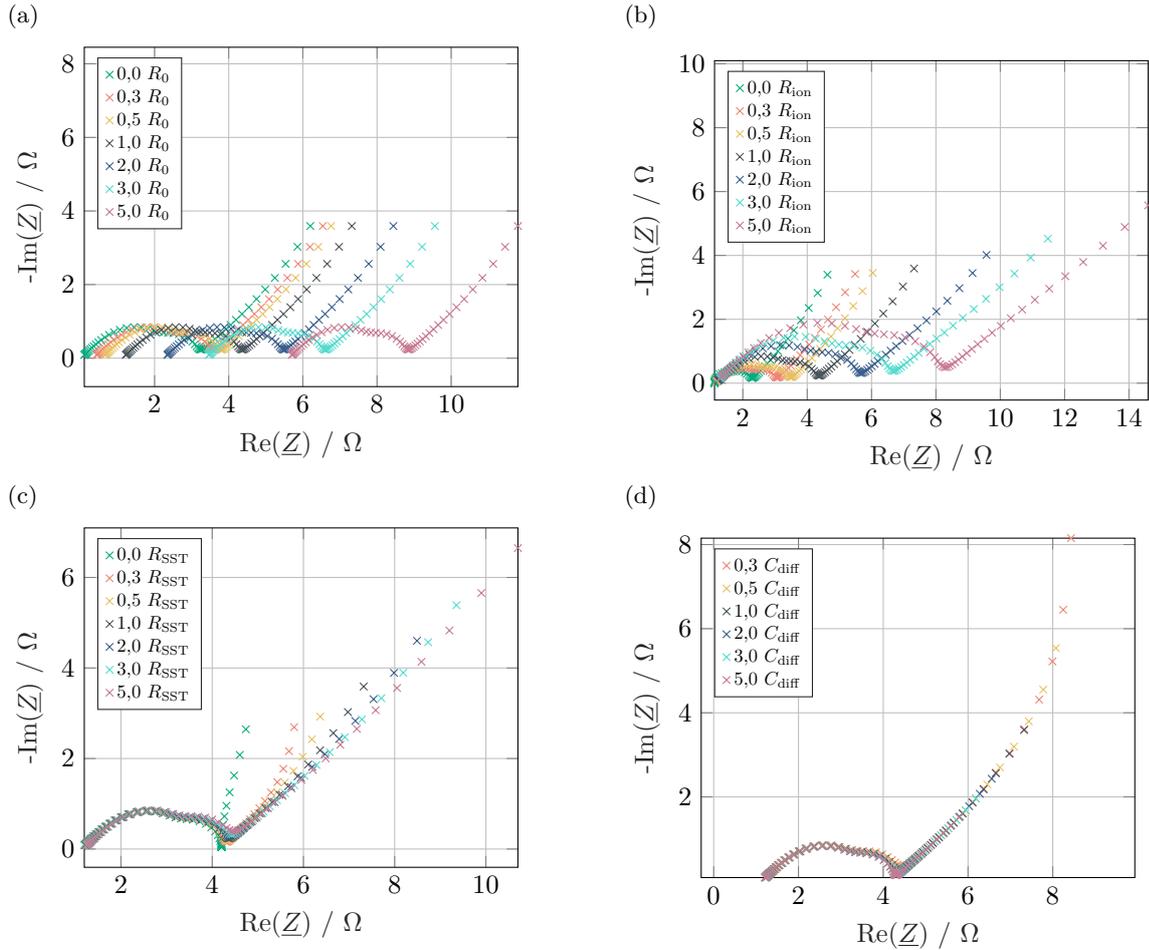


Abbildung 6.2: Auswirkung veränderter Modellparameter des Elektrolyten und Partikels auf die Ortskurve des TLM: Variation von Separatorwiderstand R_0 (a), ionischem Widerstand innerhalb der Elektrode R_{ion} (b), Feststoff-Transportwiderstand R_{SST} (c) und differentieller Kapazität C_{diff} (d). Alle Werte variieren zwischen dem 0- und 5-fachen des Originalwerts. C_{diff} führt für einen Wert von 0 F zu keinen endlichen Impedanzwerten. Eine entsprechende Abbildung ist daher nicht dargestellt.

lich wird dies insbesondere am Datenpunkt mit der höchsten Frequenz, welcher mit zunehmendem Elektrolytwiderstand in der Elektrode größere Impedanzwerte aufweist. Im Sonderfall des ideal leitenden Elektrolyten ($R_{\text{ion}} = 0 \Omega$) kann das TLM zu einem gewöhnlichen, 0-dimensionalen ESB reduziert werden. Die Elektrode wird in diesem Fall vollständig homogen ausgenutzt und der Durchmesser der Grenzflächen-Impedanzbögen entspricht dem effektiven Parameterwert. An dieser Stelle wird die bereits in Abschnitt 5.4 und [145] beschriebene Beobachtung untermauert, dass sich der tatsächliche, effektive Widerstand der Prozesse vom Durchmesser der Halbkreise aufgrund des Einflusses des ionischen Widerstandes signifikant unterscheidet. Im vorliegenden Fall wären die Werte mittels eines gewöhnlichen, nulldimensionalen ESB um den Faktor 3 überschätzt worden. Es sei daher abermals betont, dass die aus einer reinen Serienschaltung konzentrierter Elemente bestehenden Modelle nicht geeignet sind, den tatsächlichen Widerstandswert der Grenzflächenprozesse zu quantifizieren.

Die Veränderung von R_{SST} wirkt sich sowohl auf den Real- als auch den Imaginärteil des Feststofftransportastes aus, wie Abbildung 6.2 (c) veranschaulicht. Beginnend von $R_{\text{SST}} = 0 \Omega$, nimmt mit zunehmendem Widerstand die Steilheit des Astes ab und dessen Länge zu. Die Ursache für diese Veränderung ist analog zum Einfluss von R_{ion} und liegt in gleicher Weise in der Modellstruktur begründet.

Mit zunehmendem R_{SST} nimmt der Strom im Partikelinneren ab, wodurch auch die Ausnutzung des dortigen Aktivmaterials reduziert wird. Dadurch sinkt scheinbar die differentielle Kapazität und somit steigt der Imaginärteil der Impedanz im entsprechenden Kennlinienbereich. Gleichzeitig steigt der effektive Widerstand des Transportvorgangs und somit der Realteil.

Die Variation der differentiellen Kapazität wirkt sich schließlich alleine auf die Länge des Feststofftransportastes aus. Da $C_{\text{diff}} = 0\text{ F}$ einerseits nicht physikalisch sinnvoll ist, andererseits aber insbesondere mathematisch kein Wert für die Impedanz berechnet werden kann, ist dieser Fall in Abbildung 6.2 (d) nicht berücksichtigt. Für die weiteren Werte nimmt die Länge mit zunehmender Kapazität ab, während die charakteristische Form unverändert bleibt. In diesem Fall wird nicht scheinbar (vgl. veränderte Widerstände), sondern tatsächlich die differentielle Kapazität verändert, was sich auf die Impedanz jedes einzelnen Kondensators im Partikelmodell und somit auf die gesamte Kapazität aller Partikel auswirkt. Da die Kapazitäten nicht ausschließlich parallelgeschaltet, sondern über Widerstände verbunden sind, ergibt sich der charakteristische Verlauf. Eine ausführliche Diskussion hierzu ist in Unterabschnitt 5.2.2 zu finden.

6.2 Impedanz bei veränderten Elektrodeneigenschaften

Mithilfe des oben diskutierten Einflusses einzelner Modellparameter auf das Impedanzverhalten des TLM werden im folgenden Abschnitt anhand einiger Designszenarien und den daraus physikalisch motivierten Parameteränderungen die Auswirkung von Morphologie- und Materialänderungen auf das Elektrodenverhalten analysiert und die originale Elektrode hinsichtlich ihres Designs bewertet.

6.2.1 Elektrolytwiderstand

Der erste betrachtete Fall berücksichtigt eine veränderte Elektrolytleitfähigkeit. Die Leitfähigkeit hängt insbesondere von der in dieser Arbeit unberücksichtigten Temperatur und dem verwendeten Elektrolyten, also Lösungsmittel, Leitsalz und ggf. Additive, ab (vgl. Unterabschnitt 1.2.2). Wird einer ansonsten unveränderten (Halb-)Zelle ein Elektrolyt mit veränderter Leitfähigkeit zugesetzt, verändern sich

- der Widerstand des Elektrolyten innerhalb der Elektrode und somit R_{ion} .
- der Widerstand des Elektrolyten im Separator und somit R_0 .

jeweils reziprok zur Veränderung der Leitfähigkeit: Eine Halbierung der Leitfähigkeit verdoppelt den Widerstand, eine Verdoppelung der Leitfähigkeit halbiert den Widerstand. Abbildung 6.3 zeigt, wie sich der veränderte Elektrolytwiderstand auf die Impedanz des Elektrodenmodells auswirkt. Es findet einer Superposition der Effekte von Abbildung 6.2 (a) und (b) statt: Der ohmsche Offset nimmt mit zunehmendem Widerstand genauso zu wie die Durchmesser der Halbkreise, die Steigung des SST-Astes nimmt ab und dessen Imaginärteil zu. Die Ursache der jeweiligen Effekte ist identisch zu der in Abschnitt 6.1, weshalb an dieser Stelle auf die obige Diskussion verwiesen sei.

6.2.2 Ionischer und Grenzflächenwiderstand

Beim Vergleich von Abbildung 6.1 (a) und (c) mit Abbildung 6.2 (b) bzw. Abbildung 6.3 fällt auf, dass sowohl eine Veränderung der Grenzflächenwiderstände als auch ein veränderter ionischer Widerstand innerhalb der Elektrode zu einer Vergrößerung der (gestauchten) Halbkreise führen. Die in Abbil-

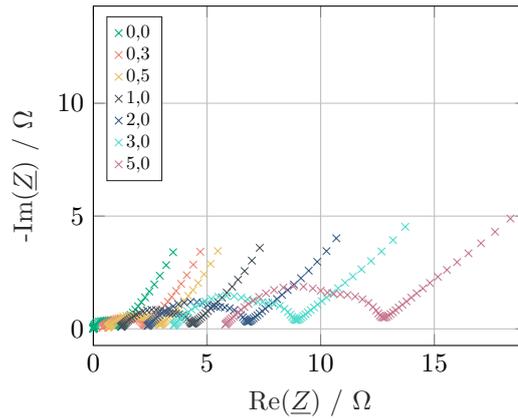


Abbildung 6.3: Studie zum veränderten Elektrolytwiderstand, welcher sich auf den ionischen Widerstand der Elektrode und den Separatorwiderstand auswirkt: Variation vom 0-fachen bis zum 5-fachen des originalen Werts.

dung 6.4 dargestellte Studie geht der Frage nach, ob und inwiefern sich die jeweiligen Auswirkungen im Detail unterscheiden. Eine identische Veränderung der Impedanz durch verschiedene Parametervariationen würde bedeuten, dass das Modell nicht eindeutig parametrierbar ist. Daher sind vier Fälle gegenübergestellt:

- I) Die unveränderte Impedanz als Referenz.
- II) Das Impedanzspektrum bei verdoppeltem R_{ion} .
- III) Das Impedanzspektrum mit verdoppeltem CT- und SEI-Widerstand.
- IV) Das Impedanzspektrum mit verdoppeltem CT-, SEI- und SST-Widerstand.

In Abbildung 6.4 (a) wird deutlich, dass die Impedanzspektren tatsächlich eine hohe Übereinstimmung aufweisen. Bei großen Frequenzen ist der Unterschied zwischen den Spektren minimal. Erst im Bereich des Ladungstransferbogens sind optisch Unterschiede zu erkennen, welche sich im SST-Bereich weiter verstärken. Hier weist Variante II) den kleinsten Imaginärteil auf und Variante III) den größten. Die Gesamtlänge des niederfrequenten Astes ist bei IV) am größten. Somit sind die Varianten zwar ähnlich in ihrem Verlauf, jedoch nicht identisch. Damit ist eine eindeutige Parametrierung möglich.

Neben dem eigentlichen Verlauf der Ortskurven ist bereits im Bereich der SEI zu erkennen, dass sich die charakteristischen Zeitkonstanten zwischen den untersuchten Varianten unterscheiden. Die eDRT in Abbildung 6.4 (b) bestätigt diese Beobachtung. Die Verdopplung des ionischen Widerstandes führt, im Vergleich zu den Ursprungsparametern, zu einer Vergrößerung der Peaks 1 (SEI) und 2 (CT / DL), aber zu keiner Verschiebung der charakteristischen Zeitkonstanten. Im Gegensatz dazu verschiebt sich bei einer Veränderung der Grenzflächenwiderstände die Zeitkonstante um etwa 0,3 Frequenzdekaden. Dies entspricht $\log_{10}(2)$ und damit der Erwartung. III) und IV) liegen hier direkt übereinander. Der SST-Peak 3 unterscheidet sich zwischen den Varianten I) und III) nicht signifikant. Das bedeutet, dass die veränderte Ausnutzung der Elektrode aufgrund der vergrößerten Grenzflächenwiderstände nur einen geringen Einfluss auf die Verteilung des Feststofftransports hat. Das deckt sich mit den Beobachtungen in Abbildung 6.1.

Aus dieser Ähnlichkeit der Impedanz bei grundlegend verschiedenen Elektrodeneigenschaften müssen zwei Schlussfolgerungen abgeleitet werden.

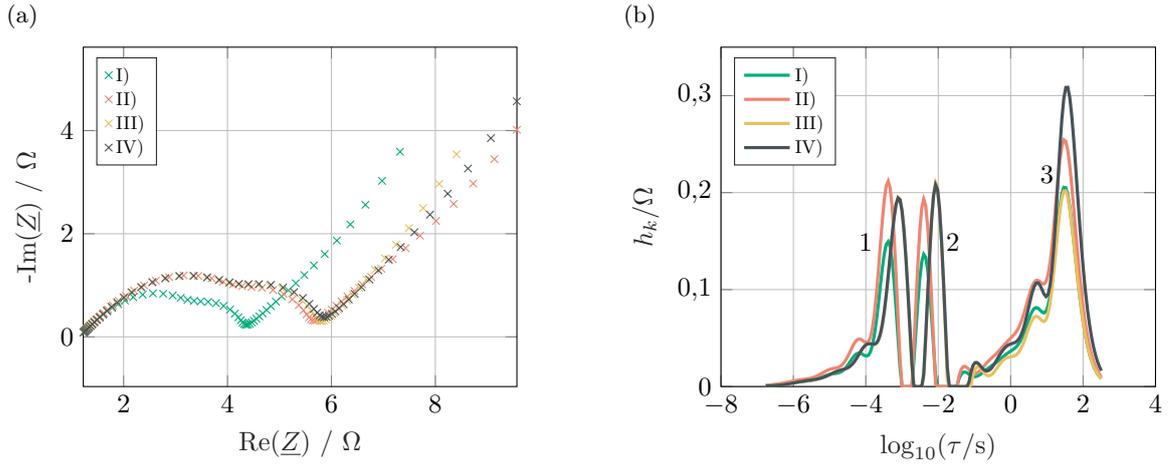


Abbildung 6.4: Gegenüberstellung der Auswirkung verschiedener Parametervariationen: I) mit originalen Parametern, II) mit verdoppeltem R_{ion} , III) mit verdoppeltem R_{CT} und R_{SEI} , IV) mit verdoppeltem R_{CT} , R_{SEI} und R_{SST} . Die weiteren Parameter sind jeweils unverändert. (a) Impedanzspektren, (b) eDRT mit $\lambda = 0,1$, $n_\tau = 3n_f$, Erweiterung um 1 Frequenzdekade in jede Richtung über den Messbereich.

- Bei der Parameterbestimmung mittels des TLM im Frequenzbereich muss die Validität des Ergebnisses gründlich überprüft werden, da auch andere, elektrochemisch-physikalisch nicht sinnvolle Parametersätze zu ähnlichen Abweichungen der Modellimpedanz führen können wie die korrekten. Bei der Verwendung von nicht-globalen Optimierungsalgorithmen müssen die Startwerte wohlüberlegt sein, damit die Optimierung nicht in unerwünschten lokalen Minima endet. Hierauf wurde in dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 5.4) durchgehend geachtet.
- Die Verwendung von nulldimensionalen ESB ohne Berücksichtigung des ionischen Widerstandes ist zur Quantifizierung der tatsächlichen Grenzflächenwiderstände ungeeignet. Hierzu muss auch die Verwendung von ZARC-Elementen gezählt werden, deren Widerstand dem Durchmesser entlang der Realachse des entstehenden, gestauchten Halbkreises entspricht (vgl. Abbildung 4.4) und somit nicht quantitativ korrekt ist. Die hier getroffene Beobachtung untermauert somit die bereits in Abschnitt 5.4 formulierte These, dass eine Charakterisierung von Grenzflächenprozessen in porösen Elektroden mithilfe nulldimensionaler Modelle die tatsächlichen Widerstandswerte nicht quantifizieren kann.

6.2.3 Elektrodendicke

Eine prozesstechnisch vergleichsweise einfache, aber im Hinblick auf die Elektrodeneigenschaften wesentliche Veränderung der Elektrodenmorphologie ist die Variation der Elektrodendicke. Hierdurch verändert sich die Gesamtoberfläche der Elektrode, deren Volumen und damit die Kapazität aufgrund der zunehmenden Zahl an Aktivmaterialpartikel sowie die Weglänge, die Ionen im Mittel innerhalb der Elektrode zurücklegen müssen. Somit wirkt sich die Dickenänderung auch direkt auf die Modellparameter aus. Aufgrund der geometrischen Zusammenhänge können für alle Parameter einfache, analytische Ausdrücke gefunden werden.

- R_{CT} , R_{SEI} und R_{SST} nehmen reziprok zur Dickenzunahme ab, da eine Veränderung der Dicke linear mit der Anzahl der Partikel zusammenhängt. Somit verändert sich auch die elektrochemisch aktive Oberfläche linear. Die Grenzflächenwiderstände verhalten sich reziprok zur aktiven

Oberfläche, der effektive Transportwiderstand ist reziprok zur Partikelanzahl. Eine Verdopplung der Dicke führt somit zu einer Verdopplung der Anzahl der Partikel und damit zur Halbierung von R_{SST} . Da damit auch die Oberfläche verdoppelt wird, halbieren sich auch R_{CT} und R_{SEI} .

- C_{DL} , C_{SEI} und C_{diff} skalieren linear mit der Dicke. Analog zu den Widerständen ist die Ursache für die Grenzflächen-Kapazitäten darin begründet, dass die Oberfläche linear zunimmt – und damit einhergehend die Kapazität. Die differentielle Kapazität hängt direkt mit der Zellkapazität zusammen, welche wiederum im betrachteten Fall *ceteris paribus* von der Partikelzahl abhängt.
- R_{ion} nimmt linear mit der Dicke zu, da die Ionen bei verdoppelter Dicke im Mittel die doppelte Entfernung durch die Elektrode zurücklegen. Eine alternative, anschauliche Erklärung ist, dass bei konstanter Anzahl diskreter Elemente bei einer Vergrößerung der Dicke jedes Element länger wird – und damit der Widerstand größer.

Abbildung 6.5 zeigt die Veränderung des Impedanzspektrums bei variiertem Durchmesser der Elektrode. Die Grenzflächenbögen nehmen in ihrem Durchmesser zwischen der 0,3-fachen und der 1-fachen Dicke signifikant, zur 2-fachen und 5-fachen Dicke hin jedoch kaum merklich ab. Die 100- und 1000-fache Dicke ist zusätzlich enthalten, obwohl solche Dicken keine technische Relevanz haben. Mithilfe dieser Spektren wird jedoch deutlich, dass die Impedanz gegen keinen Grenzwert $> 0 \Omega$ konvergiert, sondern mit zunehmender Dicke immer kleiner wird. Die Abnahme wird mit zunehmender Dicke immer langsamer. Bemerkenswert ist weiterhin, dass sich der SST-Ast für Faktoren größer 1 anders verhält als für die kleiner 1. Die Ortskurven der 0,5-fachen und 2-fachen bzw. 5-fachen Dicke weisen wider Erwarten einen Schnittpunkt im niederfrequenten Bereich auf, da mit zunehmender Dicke der Winkel flacher wird. Dem gegenüber ist, abgesehen vom Offset im Realteil, kein wesentlicher Unterschied im niederfrequenten Bereich zwischen zwei- und hundertfacher Dicke zu beobachten.

Die Beobachtung, nach der mit zunehmender Dicke die Impedanz abnimmt, erscheint zunächst kontraintuitiv. Einerseits liegt nahe, dass mit zunehmender Dicke und damit weiterem Weg der Ladungsträger die Impedanz steigen müsste, andererseits ist bekannt, dass dickere Elektroden die Leistungsdichte der Elektrode reduzieren, da die Ratenfähigkeit begrenzt ist. Dies deutet ebenfalls auf eine steigende Impedanz hin.

Mit der Veranschaulichung in Abbildung 6.6 wird jedoch deutlich, warum die Impedanz mit größerer Dicke tatsächlich immer weiter sinken muss. Hierfür ist einzig die Annahme notwendig, dass die Elektrode signifikant besser leitet als der Elektrolyt und der elektronische Widerstand der Elektrode somit zu vernachlässigen ist. Wie die Abbildung zeigt, ist die separatornähste Gelegenheit des Ions zu interkalieren unabhängig von der Dicke der Elektrode immer gegeben. Ohne Widerstand im Aktivmaterial besitzt dieser Pfad auch dickenunabhängig dieselbe Impedanz. Je dicker die Elektrode, desto mehr Pfade, welche parallel zum ersten sind, existieren. Da der Gesamtwiderstand einer Parallelschaltung schließlich stets kleiner als der kleinste Einzelwiderstand ist, sinkt die Impedanz mit zunehmender Dicke immer weiter.

Diese Beobachtung steht der Aussage der verminderten Ratenfähigkeit dickerer Elektroden nicht entgegen. Mit steigender Dicke nimmt, wie oben diskutiert, die Kapazität linear zu. Für eine konstante Überspannung bei gleichbleibender Stromrate müsste somit die Impedanz reziprok zur Dicke abnehmen. Wie Abbildung 6.5 verdeutlicht, führt jedoch eine verdoppelte Dicke nicht zu einer Halbierung der Impedanz. Somit steigt bei gleicher Stromrate die Überspannung und die Ratenfähigkeit nimmt ab. Zudem nimmt die Inhomogenität der Ausnutzung über die Elektrodendicke zu, was dazu führt, dass bei höherer Dicke und großem Strom nicht die gesamte Kapazität der Elektrode genutzt werden kann.

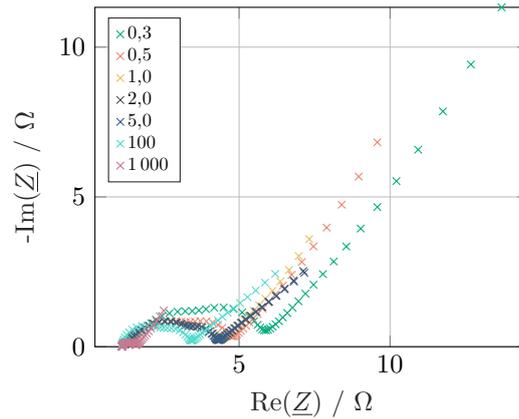


Abbildung 6.5: Auswirkung der veränderten Elektrodendicke auf das Impedanzspektrum. Die Legende gibt das Verhältnis der Dicke zum Ursprungswert an.

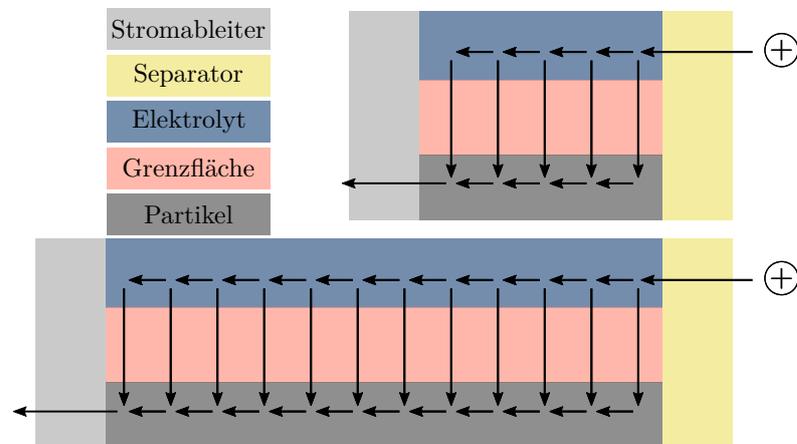


Abbildung 6.6: Veranschaulichung verschiedener möglicher Pfade des Stroms durch die Elektrode bei dünner (oben) und dicker (unten) Elektrode.

Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass der kleine, aber dennoch vorhandene Widerstand des Elektrodenmaterials bei starker Erhöhung der Elektrodendicke einen immer größeren, nicht mehr vernachlässigbaren Effekt hat. Somit sind die Spektren der 100- und 1000-fachen Dicke nicht physikalisch sinnvoll. Sie dienen lediglich dazu, den für geringere Dicken zulässigen Modellierungsansatz hinsichtlich eines hypothetischen Grenzwertes zu untersuchen.

Die in diesem Unterabschnitt durchgeführte Analyse weist zudem darauf hin, dass die Dicke der Elektrode bei gegebener Partikelgröße, Porosität und Elektrolytleitfähigkeit sehr gut gewählt ist: Bis zur tatsächlichen Dicke (Faktor 1,0 in Abbildung 6.5) findet eine deutliche Abnahme der Impedanz statt. Hier führt also eine Erhöhung der Dicke nur in geringem Maße zu einer Verringerung der Ratenfähigkeit, während aufgrund der größeren Menge an Aktivmaterial die Kapazität und bei konstant gehaltenem Volumen der inaktiven Komponenten somit auch die Energiedichte zunimmt. Mit weiter steigender Dicke nimmt die Impedanz jedoch nicht mehr signifikant ab. Dies bedeutet, dass der aus einer Elektrode mit doppelter Dicke entnehmbare Strom nur minimal über dem Maximalstrom der ursprünglichen Dicke liegt, die Ratenfähigkeit wird somit in erster Näherung halbiert. Die untersuchte Zelle bietet somit einen optimalen Kompromiss aus ausreichender Ratenfähigkeit und hoher Energiedichte.

6.2.4 Porosität

Neben der Dicke kann auch die Porosität bei der Elektrodenherstellung eingestellt werden. Bei ansonsten unveränderten Eigenschaften bedeutet eine größere Porosität, dass sich weniger Partikel in der Elektrode befinden. Im Gegenzug nimmt der Volumenanteil des Elektrolyten und somit auch die effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten zu. Anders als in den bisher betrachteten Fällen lassen sich nicht alle Parameter direkt durch einen linearen Zusammenhang aus der Porosität ableiten, da alle Parameter außer R_{ion} nicht von der Porosität, sondern vom Volumenanteil des Feststoffs abhängen. Diese wiederum stehen über Gleichung (1.6) miteinander in Verbindung. Eine Halbierung von ε_1 führt beispielsweise nicht zu einer Verdopplung von ε_{so} . Für diese Studie sind daher tatsächliche Porositätswerte notwendig. Mayur et al. [144] und Carelli et al. [143] untersuchten eine kommerzielle Zelle, die sich ausschließlich durch die Kapazität aufgrund veränderter Zellmaße von der in dieser Arbeit verwendeten unterscheidet. Es ist daher davon auszugehen, dass die dort gefundenen Werte eine hohe Übereinstimmung mit der hier betrachteten Elektrode haben. Mayur [144] gibt ε_{so} der Anode ladezustandsabhängig an: Der Wert reicht von 49,3% im entladenen Zustand bis zu 52,2% bei vollgeladenem Zustand. Für $SOC = 50\%$ gilt $\varepsilon_{\text{so}} = 50,7\%$. Carelli [143] verwendet $\varepsilon_{\text{so}} \approx 51\%$ und $\varepsilon_1 = 45,3\%$. Somit ergibt sich $\varepsilon_{\text{ia}} = 3,7\%$. Da die Werte dieser Veröffentlichungen sehr gut übereinstimmen, werden in diesem Abschnitt die Werte von Carelli [143] als gute Näherung dieser grundlegenden Analyse verwendet. Die Parameter lassen sich dann wie folgt bestimmen:

- R_0 bleibt konstant.
- R_{ion} verändert sich mit der Porosität. Dieser Zusammenhang ist aufgrund des zusätzlichen Einflusses der Tortuosität nichtlinear. Daher wird der häufig verwendete Ansatz von Bruggeman (vgl. Unterabschnitt 4.3.1) verwendet. Für die ionische Leitfähigkeit der variierten Porosität folgt damit in Abhängigkeit des ursprünglichen Werts

$$R_{\text{ion,var}} = \left(\frac{\varepsilon_{1,\text{orig}}}{\varepsilon_{1,\text{var}}} \right)^{1,5} \cdot R_{\text{ion,orig}} \quad (6.1)$$

- R_{CT} verändert sich reziprok zur aktiven Partikeloberfläche. Diese Oberfläche wiederum verhält sich linear zur Partikelanzahl und damit zu ε_{so} . Folglich gilt

$$R_{\text{CT,var}} = \frac{\varepsilon_{\text{so,orig}}}{\varepsilon_{\text{so,var}}} \cdot R_{\text{CT,orig}} = \frac{1 - \varepsilon_{1,\text{orig}} - \varepsilon_{\text{ia}}}{1 - \varepsilon_{1,\text{var}} - \varepsilon_{\text{ia}}} \cdot R_{\text{CT,orig}} \quad (6.2)$$

R_{SEI} verhält sich analog.

- C_{DL} verändert sich linear mit der zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche. Folglich gilt

$$C_{\text{DL,var}} = \frac{\varepsilon_{\text{so,var}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}} \cdot C_{\text{DL,orig}} = \frac{1 - \varepsilon_{1,\text{var}} - \varepsilon_{\text{ia}}}{1 - \varepsilon_{1,\text{orig}} - \varepsilon_{\text{ia}}} \cdot C_{\text{DL,orig}} \quad (6.3)$$

C_{SEI} verhält sich analog.

- C_{diff} verhält sich linear zum Partikelvolumen und somit zu ε_{so} . Es gilt damit Gleichung (6.3) auch für die differentielle Kapazität.
- R_{SST} verhält sich reziprok zur Anzahl der Partikel und somit zu ε_{so} . Gleichung (6.2) gilt demzufolge analog für den Feststoff-Transportwiderstand.

Abbildung 6.7 (a) und (b) zeigen die Impedanzspektren mit variierten Porosität zwischen 1% und

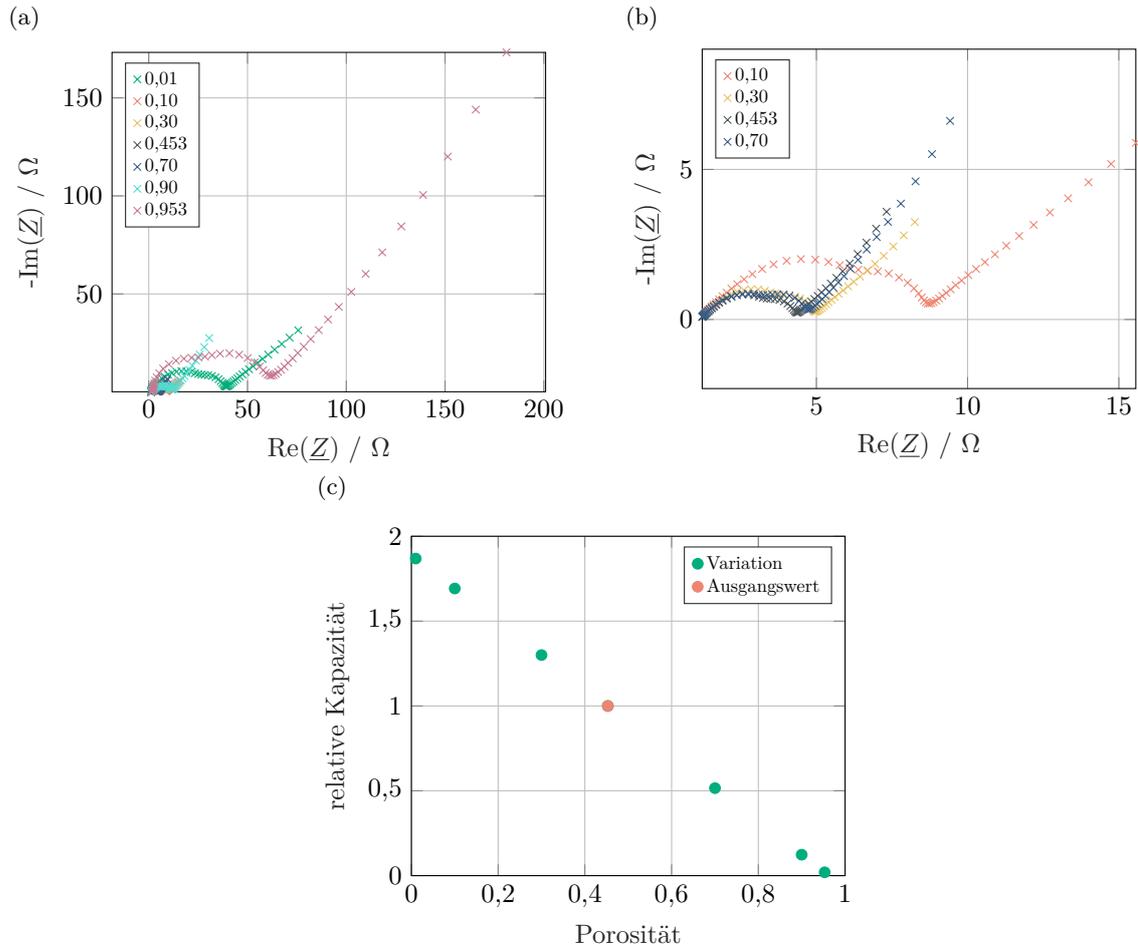


Abbildung 6.7: Impedanzspektren mit variiert Porosität ε_1 (a). Die Grenzen entsprechen $\varepsilon_1 = 1\%$ bzw. $\varepsilon_{so} = 1\%$. Ausschnitt auf ε_1 mit geringster Impedanz (b) sowie der Zusammenhang zwischen Porosität und Elektrodenkapazität (c).

95,3%. Letztgenannter Wert führt zu einem verbleibenden Volumenanteil der Partikel von 1%. Die Grenzfälle sind physikalisch nicht sinnvoll, da eine derart geringe Porosität unter der Annahme ideal kugelförmiger Partikel auch mit der dichtestmöglichen Kugelpackung nicht erreicht werden kann. Bei realen, unterschiedlich geformten Partikeln muss hier davon ausgegangen werden, dass nicht alle Partikel ionisch angebunden sind. Umgekehrt ist bei einem Aktivmaterialanteil von 1% davon auszugehen, dass die Verbindung der Partikel untereinander stark eingeschränkt ist. Für die hier betrachtete, grundsätzliche Studie zum Elektrodenverhalten werden diese Effekte nicht berücksichtigt.

Die Ortskurven zeigen, dass sowohl eine sehr kleine, wie auch eine sehr große Porosität zu einem Anstieg der Elektrodenimpedanz führt. Bei sehr kleinem ε_1 wird der ionische Pfad durch die Elektrode derart verengt, dass nahezu ausschließlich die Elektrodenoberfläche genutzt werden kann. Der Gesamtwiderstand steigt aufgrund des überproportionalen Zusammenhangs von R_{ion} mit der Porosität stärker an als dass die vergrößerte Gesamtoberfläche des Aktivmaterials durch das große ε_{so} zu einer Reduktion aufgrund der verringerten Grenzflächen- und Feststofftransportwiderstände führt. Im umgekehrten Grenzfall mit sehr großer Porosität wird der ionische Widerstand klein, gleichzeitig steigen aufgrund der wenigen verbleibenden Partikel die Grenzflächen- und Feststofftransportwiderstände an.

Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 6.7 (b) zeigt, dass eine moderate Veränderung der Porosität nur zu leichten Veränderungen der Grenzflächenimpedanz führt. Die Verringerung des Feststoff-Gehalts

führt jedoch über die veränderte differentielle Kapazität zu einem unterschiedlichen niederfrequenten Verhalten. Die Porosität der originalen Elektrode führt in dieser Studie zur kleinsten Impedanz. Hinsichtlich dieser Kenngröße ist die Elektrode somit gut designt. Es ist weiterhin zu erkennen, dass eine Reduzierung der Porosität auf 30 % die Impedanz um 1 Ω bis 2 Ω und damit etwa 30 % erhöht, während die Kapazität ebenfalls um 30 % wächst (vgl. Abbildung 6.7 (c)). Somit nimmt mit einer solchen Veränderung die Ratenfähigkeit stark ab. Tatsächlich ist in der Literatur die Porosität verschiedener Elektroden in der Regel kleiner als die hier ermittelten 45,3 % [64; 66; 67]. In mehreren Veröffentlichungen ist explizit $\varepsilon_1 = 0,3$ angegeben [64; 67]. Doyle et al. [66] stellten in ihrer Studie ebenfalls fest, dass sich die Porosität signifikant auf die Ausnutzung der Elektrode auswirkt. Sie geben 60 % als Optimum für eine bestmögliche Ausnutzung an. Dieser Wert wird typischerweise jedoch nicht verwendet, da eine solch hohe Porosität die Energiedichte signifikant reduziert.

Abbildung 6.7 (c) zeigt zudem, dass die Kapazität, sofern sie praktisch tatsächlich vollständig nutzbar ist, linear mit zunehmender Porosität abnimmt.

6.2.5 Partikelgröße

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Elektrodenmorphologie ist die Größe der Aktivmaterialpartikel, aus welchen die Elektrode zusammengesetzt wird. Analog zu den oben diskutierten Größen kann auch aus dem Radius der Partikel direkt auf die Veränderung der Parameter zurückgeschlossen werden. Hierfür ist eine kurze Berechnung der resultierenden, elektrochemisch aktiven Gesamtoberfläche notwendig. Für das Volumen V_{var} der Partikel mit verändertem Radius in Abhängigkeit des Ursprungsvolumens V_{orig} gilt

$$V_{\text{var}} = V_{\text{orig}} \cdot \left(\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \right)^3 \quad (6.4)$$

und für die Oberfläche des einzelnen Partikels bei gleicher Indizierung

$$A_{\text{var}} = A_{\text{orig}} \cdot \left(\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \right)^2 \quad (6.5)$$

Bei gleichbleibender Porosität und Elektrodendicke verändert sich aufgrund der Volumenveränderung aus Gleichung (6.4) die Partikelanzahl reziprok zum Volumen der einzelnen Partikel:

$$n_{\text{var}} = n_{\text{orig}} \cdot \left(\frac{r_{\text{par,orig}}}{r_{\text{par,var}}} \right)^3 \quad (6.6)$$

Somit gilt für die Gesamtoberfläche

$$\begin{aligned} A_{\text{var,ges}} &= n_{\text{par,var}} \cdot A_{\text{var}} = \left(\frac{r_{\text{par,orig}}}{r_{\text{par,var}}} \right)^3 \cdot n_{\text{par,orig}} \cdot \left(\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \right)^2 \cdot A_{\text{orig}} \\ &= \frac{r_{\text{par,orig}}}{r_{\text{par,var}}} \cdot n_{\text{par,orig}} \cdot A_{\text{orig}} = \frac{r_{\text{par,orig}}}{r_{\text{par,var}}} \cdot A_{\text{orig,ges}} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Mit dem Verhältnis der Oberflächen können mithilfe derselben Überlegungen wie in Unterabschnitt 6.2.3 die Parameter bestimmt werden.

- R_{CT} und R_{SEI} verhalten sich reziprok zur Oberfläche. Mit zunehmendem Radius und damit einhergehend abnehmender, elektrochemisch aktiver Gesamtoberfläche nehmen die Werte somit

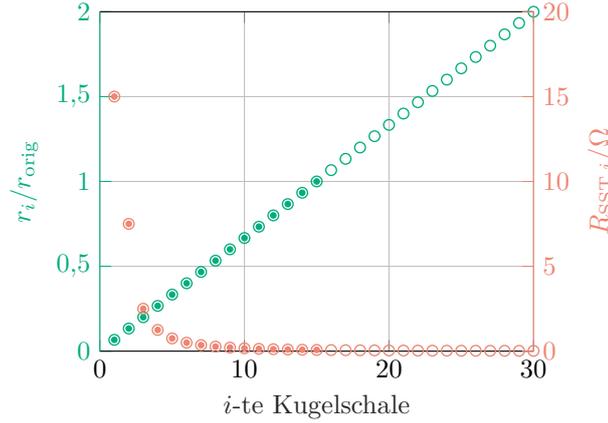


Abbildung 6.8: Analyse zu R_{SST} bei vergrößertem Kugelradius: normierter Ursprungsradius (ausgefüllte Kreise) mit $m = 15$ und verdoppelter Radius (Ringe) mit $m = 30$.

in gleichem Maße zu.

- C_{DL} und C_{SEI} verhalten sich proportional zur Oberfläche. Mit zunehmendem Radius und damit einhergehend abnehmender, elektrochemisch aktiver Gesamtoberfläche nehmen die Werte somit in gleichem Maße ab.

Da sich der Volumenanteil einer Kugelpackung mit dem Kugelradius nicht ändert, bleibt R_{ion} konstant. R_0 verändert sich ebenfalls nicht. Die differentielle Kapazität C_{diff} bleibt unverändert, da sich das Gesamtvolumen des Aktivmaterials nicht verändert.

Der effektive Ladungstransportwiderstand R_{SST} verhält sich reziprok zur Veränderung des Radius. Dies kann für eine Vergrößerung des Partikels leicht gezeigt werden und gilt für die Verkleinerung analog. Hierzu wird der Widerstand der Schalen im Ausgangsmodell gemäß Gleichung (5.8) für den originalen Widerstandswert und eine feste Diskretisierung berechnet. Anschließend wird der Radius verändert. Für den relativen Radius jeder Kugelschale folgt somit

$$\tilde{r}_{i,\text{var}} = \frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \cdot \frac{1}{m} \cdot (m + 1 - i) \quad (6.8)$$

Wird nun außerdem die Diskretisierung im selben Maß verändert, also

$$m_{\text{var}} = \frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \cdot m_{\text{orig}} \quad (6.9)$$

so entsprechen die inneren m_{orig} Schalenradien genau den relativen Radien der Kugel mit Originalradius. Somit müssen auch die Widerstände identisch sein. Abbildung 6.8 zeigt, dass genau dies der Fall ist. Für die inneren Schalen liegen sowohl die Radien als auch die Widerstände exakt aufeinander, die äußeren Schalen folgen jeweils dem Verlauf weiter.

Im letzten Schritt ist zu berücksichtigen, dass sich die Anzahl der Partikel mit dem Radius reziprok zur dritten Potenz verändert. Somit folgt schließlich als Berechnungsvorschrift für den variierten $R_{\text{SST,var}}$

$$R_{\text{SST,var}} = \frac{r_{\text{par,orig}}}{r_{\text{par,var}}} \cdot \left(\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \right)^3 \cdot R_{\text{SST,orig}} = \left(\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}} \right)^2 \cdot R_{\text{SST,orig}} \quad (6.10)$$

Das Ergebnis der Impedanzsimulation bei variiertem Partikelradius ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Wie auch schon in einigen oben diskutierten Fällen ist ein Wert von 0 physikalisch nicht sinnvoll, da

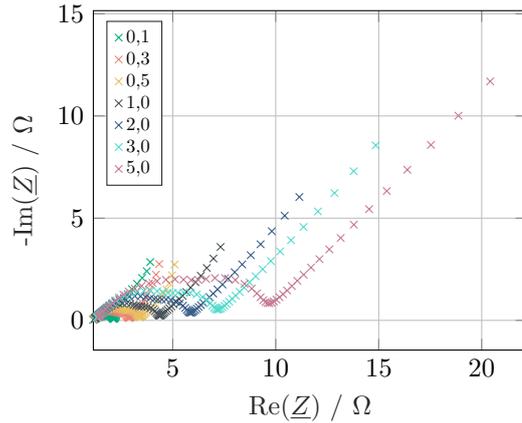


Abbildung 6.9: Auswirkung der veränderten Partikelgröße auf das Impedanzspektrum. Die Legende gibt das Verhältnis des Kugelradius zum Ursprungswert $\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}}$ an.

in diesem Fall keine Partikel vorhanden wären, obwohl laut Nebenbedingungen die Porosität gleich bleibt. Für die weiteren untersuchten Verhältnisse ergibt sich ein streng monotonen Verhalten. Mit zunehmender Partikelgröße wird die Impedanz in allen charakteristischen Bereichen größer.

Da sich bei variiert Partikelgröße die Elektrodenkapazität nicht, die Impedanz jedoch stark ändert, ist hier ein starker Einfluss auf die Leistungsdichte und Ratenfähigkeit zu beobachten. Je kleiner die Partikel, desto geringer die Überspannung bei gleichem Strom. Alternativ kann bei konstanter Überspannung eine größere Strombelastung erfolgen. Somit steigt die abgegebene bzw. aufgenommene Leistung. Zudem steigt die Homogenität der Ausnutzung innerhalb eines einzelnen Partikels durch den kürzeren Weg des Lithiums von der Oberfläche zum Zentrum und umgekehrt. Größere Partikel hingegen haben hinsichtlich des eigentlichen Betriebs der LIB keinen Vorteil. Aufgrund der geringeren aktiven Oberfläche ist jedoch die Alterung vermindert. Dies betrifft im Besonderen die SEI, welche sich auf der gesamten Aktivmaterialoberfläche ausbildet und somit mit wachsender Gesamtfläche zu einem größeren Verbrauch zyklisierbaren Lithiums führt. Zudem können sich durch größere Partikel auch Kostenvorteile beim Ausgangsmaterial und der Prozessierung ergeben.

6.2.6 Kalandrierung

Neben den oben diskutierten Designmodifikationen, welche sich alle spezifisch auf einen Aspekt der Elektrodengeometrie auswirkt, kann durch unterschiedliches Kalandrieren bei ansonsten identischer Elektrode während der Fertigung Einfluss auf die Morphologie genommen werden. Wenn die Dicke der Elektrode durch stärkeres Verpressen abnimmt, muss gleichzeitig die Porosität abnehmen, um dieselbe Menge festes, nicht komprimierbares Material in ein geringeres Elektrodenvolumen einzubringen.

Zur Ermittlung der Auswirkung einer veränderten Kalandrierung ist zunächst der Zusammenhang zwischen Dicken- und Porositätsänderung zu betrachten. Da, wie oben erwähnt, die Menge an Aktivmaterial und inaktiver Zusätze unverändert bleibt, muss gelten:

$$V_{\text{orig}} \cdot (\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}) = V_{\text{var}} \cdot (\varepsilon_{\text{so,var}} + \varepsilon_{\text{ia,var}}) \quad (6.11)$$

Mit unveränderter Grundfläche der Elektrode hängt das Volumen linear mit der Dicke zusammen. Somit folgt

$$l_{E,\text{orig}} \cdot (\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}) = l_{E,\text{var}} \cdot (\varepsilon_{\text{so,var}} + \varepsilon_{\text{ia,var}}) \quad (6.12)$$

Darüber hinaus bleibt die Menge und das Volumen des Aktivmaterials und der Zusätze konstant. Entsprechend verändert sich auch deren Verhältnis nicht:

$$\frac{\varepsilon_{\text{so,orig}}}{\varepsilon_{\text{ia,orig}}} = \frac{\varepsilon_{\text{so,var}}}{\varepsilon_{\text{ia,var}}} \quad (6.13)$$

$$\varepsilon_{\text{ia,var}} = \varepsilon_{\text{ia,orig}} \frac{\varepsilon_{\text{so,var}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}} \quad (6.14)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.14) in Gleichung (6.12) folgt

$$l_{E,\text{orig}} \cdot (\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}) = l_{E,\text{var}} \cdot \left(\varepsilon_{\text{so,var}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}} \frac{\varepsilon_{\text{so,var}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}} \right) \quad (6.15)$$

und somit nach kurzer Umformung ein Zusammenhang zwischen $\varepsilon_{\text{so,var}}$ und der Veränderung der Elektrodendicke:

$$\varepsilon_{\text{so,var}} = \frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}}{1 + \frac{\varepsilon_{\text{ia,orig}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}}} \quad (6.16)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6.14) und (6.16) in Gleichung (1.6) wird schließlich die resultierende Porosität in Abhängigkeit der Dickenänderung ermittelt.

Anders als in der oben diskutierten Studie kann die Dicke nicht auf Werte nahe 0 reduziert werden. Hierdurch würden mathematisch negative Porositäten entstehen. Physikalisch muss die Elektrodendicke mindestens derjenigen entsprechen, für die eine Porosität von 0 entsteht, da das Material in diesem Fall nicht weiter komprimiert werden kann. Im Grenzfall gilt, abermals mit Gleichung (1.6):

$$\varepsilon_{1,\text{var}} \stackrel{!}{=} 0 = 1 - \varepsilon_{\text{so,var}} - \varepsilon_{\text{ia,var}} = 1 - \frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}}{1 + \frac{\varepsilon_{\text{ia,orig}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}}} - \varepsilon_{\text{ia,orig}} \frac{\varepsilon_{\text{so,var}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}} \quad (6.17)$$

$$= 1 - \frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}}{1 + \frac{\varepsilon_{\text{ia,orig}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}}} - \varepsilon_{\text{ia,orig}} \frac{\frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{so,orig}} + \varepsilon_{\text{ia,orig}}}{1 + \frac{\varepsilon_{\text{ia,orig}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}}}}{\varepsilon_{\text{so,orig}}} \quad (6.18)$$

Diese Gleichung kann schließlich in einigen Schritten zu

$$0 = 1 - \frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} (\varepsilon_{\text{ia,orig}} + \varepsilon_{\text{so,orig}}) \quad (6.19)$$

vereinfacht werden. Somit gilt im Speziellen für $\varepsilon_{1,\text{var}} = 0$ und im Allgemeinen:

$$\frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} = \frac{1}{\varepsilon_{\text{ia,orig}} + \varepsilon_{\text{so,orig}}} \quad (6.20)$$

$$\frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} = \frac{1 - \varepsilon_{1,\text{var}}}{\varepsilon_{\text{ia,orig}} + \varepsilon_{\text{so,orig}}} \quad (6.21)$$

Mit den hier verwendeten Werten ergibt sich $\left(\frac{l_{E,\text{orig}}}{l_{E,\text{var}}} \right)_{\text{max}} = 1,83$. Etwas anschaulicher ist der Kehrwert $\frac{l_{E,\text{var}}}{l_{E,\text{orig}}}$, welcher das Verhältnis der variierten zur Originaldicke angibt. Das Minimum dessen beträgt

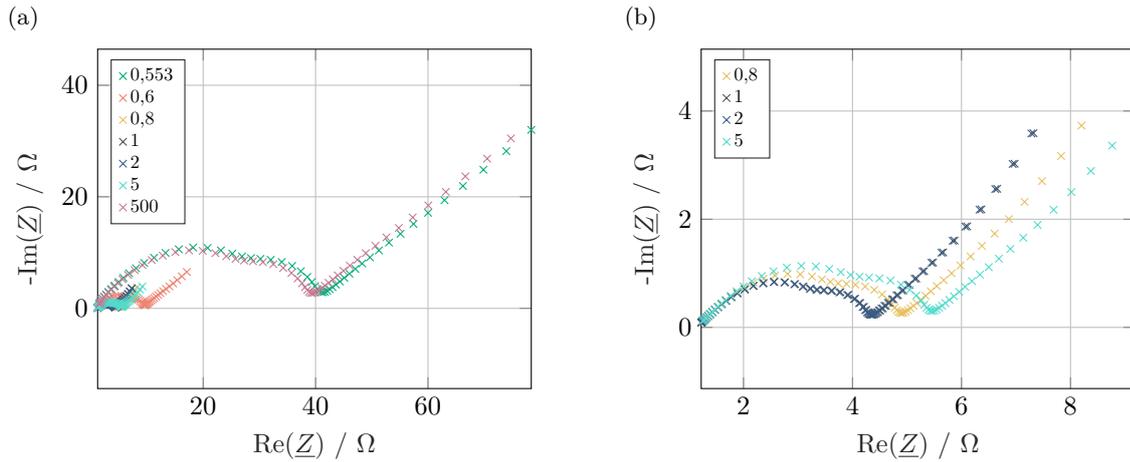


Abbildung 6.10: Auswirkung der veränderten Kalandrierung auf das Impedanzspektrum. Die Legende gibt das Verhältnis der variierten zur ursprünglichen Dicke $\frac{l_{E,var}}{l_{E,orig}}$ an. (b) zeigt einen Ausschnitt von (a) für die Fälle geringer Impedanz.

$$\frac{1}{1,83} = 0,546.$$

Abbildung 6.10 zeigt die Impedanzspektren für verschiedene Kalandrierungen von 1 % verbleibender Porosität, was $\frac{l_{E,var}}{l_{E,orig}} = 0,553$ entspricht, bis zu einer fiktiven Kalandrierung, nach welcher die Dicke das 500-fache des Ausgangswerts erreicht. Es ist zu erkennen, dass die beiden genannten Extremwerte eine sehr ähnliche Impedanz aufweisen. Gleichzeitig wird deutlich, dass das Optimum zwischen den Grenzen liegt. In der Detailansicht in Abbildung 6.10 (b) ist zu erkennen, dass diese im Bereich der ursprünglichen Elektrodendicke liegt. Eine weiter verfeinerte Auflösung der Werte, welche aus Gründen der besseren Übersicht nicht dargestellt ist, zeigt ein Minimum bei etwa $\frac{l_{E,orig}}{l_{E,var}} = 1,7$, welches eine um wenige Prozentpunkte geringere Impedanz besitzt. Gleichzeitig steigt hierdurch die Elektrodendicke um 70 %, wodurch die Energiedichte abnimmt. Eine stärkere Verdichtung der Elektrode auf das 0,8-fache des Ausgangswerts führt hingegen zu einer Steigerung der Impedanz um 12 % bei 5 mHz. Somit ist zu erkennen, dass die Auslegung der hier untersuchten Elektrode auch im Hinblick auf die Kalandrierung wohlgedacht ist. Eine weitere Verdichtung führt zu einem starken Anstieg der Impedanz, wohingegen eine weniger starke Verdichtung nur minimale Vorteile hinsichtlich des Impedanzverhaltens mit sich bringt.

Die Auswirkung einer zu starken Kalandrierung und einer damit einhergehenden geringen Porosität wirken sich somit auch wesentlich auf das Betriebsverhalten aus. Bei geringer Porosität ist aufgrund des stark erhöhten ionischen Widerstands innerhalb der Elektrode die Ausnutzung des Aktivmaterials im Elektrodeninneren stark reduziert. Dasselbe gilt für wenig kalandrierte, dicke Elektroden mit geringer Porosität. Auch hier steigt der ionische Widerstand aufgrund der großen zu durchwandernden Länge an, die Homogenität der Ausnutzung und die Ratenfähigkeit nimmt ab.

7 Modellprädiktive Schnellladung

Ein weiterer Anwendungsbereich des TLM ist der Einsatz zur Optimierung von Ladeverfahren. Die dem heutigen Stand der Wissenschaft und Technik entsprechenden Verfahren, welche in Abschnitt 1.4 vorgestellt und diskutiert wurden, sind in aller Regel vordefiniert und reagieren nicht aktiv und *intelligent* auf das Verhalten der Batterie. Eine solche aktive Beobachtung des Verhaltens und Adaptierung des Ladevorgangs ist jedoch notwendig, um die Anforderungen an die Schnellladung [6; 7] in bestem Maße erfüllen zu können und gleichzeitig das Auftreten von LM (vgl. Unterunterabschnitt 1.2.2.2), welches beim Schnellladen in der Regel der limitierende Faktor ist [6; 240; 241], zu kontrollieren oder vollständig zu vermeiden. Für diese Anwendung ist insbesondere die Echtzeitfähigkeit notwendig, um die dauerhafte Überwachung und Anpassung während des Ladens zu gewährleisten. Von den in dieser Arbeit vorgestellten Modellansätzen erfüllen das ESB und das TLM diese grundsätzliche Anforderung. Darüber hinaus ist auch eine hohe Sensitivität gegenüber LM notwendig, um nicht entweder unerwarteterweise LM zu verursachen, welche vom Modell nicht vorhergesagt wird, oder einen großen Sicherheitsfaktor zu benötigen, um erstgenanntes sicher zu verhindern. In [145] wurde daher eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt, angelehnt an die Veröffentlichung, diskutiert wird.

7.1 Modellsensitivität gegenüber Metallabscheidung

Um LM simulativ vorherzusagen, ist zunächst die Definition des Potentials im Anodenmodell notwendig, dessen Wert bei Unterschreitung von 0 V gegenüber Li/Li⁺ thermodynamisch LM ermöglicht. Anschaulich entspricht dieses dem Potential der Aktivmaterialoberfläche unter der SEI, also der Ruhespannung abzüglich Ladungsdurchtritts- und Feststofftransportüberspannung. Mathematisch unterscheidet sich die Darstellung zwischen TLM und ESB. Es gilt mit dem TLM aus Abbildung 5.18 und dem ESB aus Unterabschnitt 5.5.5 [145]:

$$U_{\text{LM,TLM}} = U(Q_{1,1}) + U_{\text{CT},1} + (I_1 - I_0) \cdot R_{\text{SST},1,1} \quad (7.1)$$

$$U_{\text{LM,ESB}} = U_{\text{OCV}} - U_{\text{RST}} - U_{\text{RCT}} \quad (7.2)$$

Solange $U_{\text{LM}} > 0 \text{ V}$ ist, interkalieren die Li⁺ in das Graphitgitter. Sobald $U_{\text{LM}} \leq 0 \text{ V}$ wird, findet die metallische Abscheidungsreaktion statt.

Zur Analyse der Modellsensitivität wurden beide Modelle mit einem Konstantstrom geladen, bis das LM-Kriterium $U_{\text{LM}} = 0 \text{ V}$ erreicht ist. Danach wird die Simulation des Ladevorgangs beendet. Abbildung 7.1 zeigt die Simulationsergebnisse für I_0 zwischen 0,2C und 5,0C mit einem Start-DOL von 0,4: In Abbildung 7.1 (a) ist der DOL in Abhängigkeit der Stromrate aufgetragen, bei welchem LM laut Simulation beginnt. Für 0,2C beginnt die LM erst für $DOL > 1$. Das bedeutet, dass bei diesem geringen Strom keine kinetische Limitierung der Interkalation auftritt. Die metallische Abscheidung beginnt erst, wenn keine freien Gitterplätze mehr im Graphit vorhanden sind und somit keine Interkalation mehr stattfinden kann. Auch mit weiter steigendem Strom bis 1C wird das Abbruchkriterium

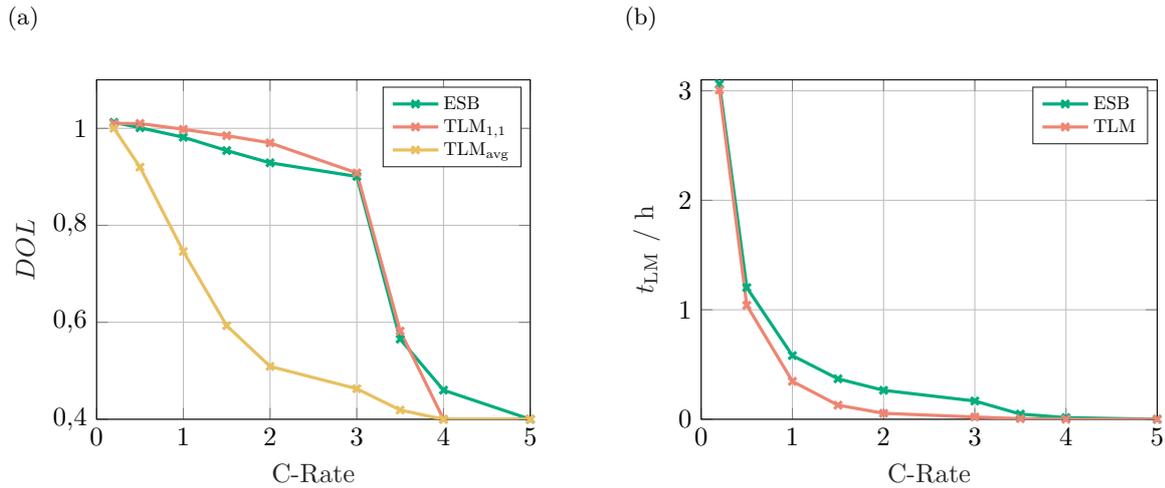


Abbildung 7.1: Simulation einer Konstantstrom-Lithiierung mit variierter Stromstärke bis $U_{LM} = 0$: DOL bei Erreichen der Abbruchbedingung des ESB sowie des TLM an der separator-nahen Partikeloberfläche (Index 1,1) und im Mittel (a), Zeitdauer bis zum Erreichen der Abbruchbedingung in Abhängigkeit des Stroms für das ESB und das TLM (b). Nach [145].

von ESB erst bei einem DOL von etwa 1 erreicht.

Das TLM zeigt bei beginnender LM an der Partikeloberfläche am Separator ebenfalls einen DOL von etwa 1, welcher leicht größer als der des ESB ist. Gleichzeitig erreicht das TLM bei 1C jedoch nur einen mittleren DOL von 75 %. Mit weiter steigendem Strom bis 3C nimmt der Oberflächen-DOL beim Erreichen von $U_{LM} = 0$ V leicht ab. Bis zu diesem Ladestrom erreichen sowohl das ESB als auch die Oberfläche des TLM einen DOL von mehr als 80 %, während der mittlere DOL des TLM auf bis zu 46 % abnimmt. Somit werden nur 6 % der Nennkapazität geladen, bis LM laut TLM beginnt. Mit weiter steigendem Strom brechen für beide Modelle auch die erreichten maximalen DOL ein. Ab 4C tritt beim TLM sofort zu Beginn der Ladung Metallabscheidung auf, wohingegen das ESB eine Ladung auf 46 % erlaubt. Bei 5C ist auch mit dem ESB keine Ladung mehr möglich.

Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass durch die p2D-ortsaufgelöste Struktur des TLM beginnende LM wesentlich sensitiver vorhersagt werden kann als mittels ESB. Dieses berücksichtigt ausschließlich den mittleren DOL der gesamten Elektrode. Da die untersuchte Elektrode aus einer Zelle mit einem durch das Datenblatt definierten Maximalstrom von 1C geladen werden darf [109], erscheint das Ergebnis des TLM wesentlich plausibler als das des ESB. Eine Validierung kann mangels ausreichend sensitiver LM-Detektionsmethode an dieser Stelle nicht erfolgen.

Die Zeitdauer des Ladevorgangs, nach welcher LM erwartet wird, ist für beide Modelle in Abbildung 7.1 (b) in Abhängigkeit des Stroms aufgetragen. Auch hier wird deutlich, dass das TLM wesentlich sensitiver ist. Insbesondere im für die Schnellladung einer solchen Hochenergiezelle besonders relevanten Bereich von 1C bis 3C würde das ESB mutmaßlich LM zulassen, bevor die Ladung beendet wird. Somit ist für die Anwendung im Ladeverfahren das TLM überlegen und wird im Folgenden zu diesem Zweck verwendet.

Die weiteren Inhalte dieses Kapitels sind in [222] veröffentlicht und hier als zentrales Ergebnis der vorliegenden Arbeit wiedergegeben.

7.2 Modellprädiktive Regelung mittels Leiterbahnmodell

Die zu Beginn des Kapitels als *Intelligenz* bezeichnete Eigenschaft, aktiv in Echtzeit den Strom während der Ladedauer anhand des beobachteten Systemverhaltens anzupassen, ist ein klassisches Problem der Regelungstechnik. Die Anpassungsfähigkeit auf das Verhalten entstammt dem grundlegenden Prinzip eines Reglers, welcher die Reaktion des Systems auf ein Eingangssignal zurückführt, um darauf basierend die zukünftigen Eingangssignale vorzugeben [242]. Existiert neben dem realen System auch ein Modell desselben, ist die Modellprädiktive Regelung, *engl. model predictive control* (MPC), ein häufig gewählter Regelungsalgorithmus [243]. Die folgende, kurze Einführung der Methode ist ausführlich in [243] dargestellt und wurde in ähnlicher Form in [222] veröffentlicht.

MPC ist eine regelungstechnische Methode, welche ein Modell eines physikalischen Systems nutzt, um dessen optimalen Systemeingang zu berechnen. Hierzu kommt keine klassische Reglerstruktur mit Regler, Stellglied und Regelstrecke im Laplace-Bereich zum Einsatz. Stattdessen wird ein mathematisches Optimierungsproblem gelöst. Die MPC berechnet das zukünftige, erwartete Systemverhalten in Abhängigkeit des Eingangs über einen Horizont N . Dieser gibt an, wie viele zeitdiskrete Schritte der Algorithmus das Systemverhalten voraussagt. Die Optimierung erfolgt dann durch Minimieren einer Kostenfunktion:

$$\min_u \Gamma = \min_u \sum_{k=0}^{N-1} \gamma(\mathbf{x}_k, u_k, t_k) \quad (7.3)$$

γ bezeichnet die laufenden Kosten und entspricht dem Kostenterm, welcher im k -ten Prädiktionsschritt auftritt [243]. Diese laufenden Kosten können frei gewählt werden und beinhalten – explizit oder implizit – das Ziel der Regelung, indem der Systemeingang u derart gewählt wird, dass Γ minimal wird. γ kann sich in jedem Zeitschritt ändern. Zudem hängen die laufenden Kosten im Allgemeinen vom Systemeingang und dem Zustandsvektor im jeweiligen Zeitschritt ab. Zusätzlich zur Kostenfunktion kann die Optimierung mit Nebenbedingungen belegt werden. Diese können den Eingang, die Zustandsgrößen, den Systemausgang oder jede beliebige Kombination dieser Terme beschränken oder einem definierten Wert gleichsetzen. Auch die Nebenbedingungen können sich in jedem Zeitschritt ändern. In einem elektrischen System können somit beispielsweise Ströme und Spannungen begrenzt werden, in mechanischen Systemen unter anderem Kräfte, Geschwindigkeiten oder Beschleunigungen.

Das Prinzip der MPC beruht darauf, in jedem Zeitschritt das Optimierungsproblem (7.3) basierend auf den Zustandsgrößen im aktuellen Zeitschritt zu lösen. Das Ergebnis ist ein Vektor, welcher den idealen Systemeingang $[u_0, u_1, \dots, u_{N-1}]$ für den gesamten Horizont beinhaltet. Somit gibt die MPC eine Trajektorie vor, welcher die Eingangsgröße folgen soll, um zum bestmöglichen Ergebnis im Sinne der Kostenfunktion zu kommen. Da im realen System das Modell die Realität nie exakt abbilden kann und zudem Störgrößen, Rauschen und Messunsicherheiten wirken, wird nur der erste Schritt dieses Horizonts u_0 tatsächlich auf das System angewendet und die restliche Trajektorie verworfen. Anschließend werden die tatsächliche Systemantwort und die Systemzustände ermittelt. Diese wiederum werden als Ausgangswerte für die erneute Optimierung mit um einen Zeitschritt nach hinten verschobenem Horizont verwendet. Abermals folgt die Optimierung, die Verwendung des ersten Wertes der optimalen Trajektorie als Systemeingang, Ermitteln der Systemantwort und -zustände. Das Vorgehen wird iterativ wiederholt, bis das zu definierende End- oder Abbruchkriterium erreicht ist. Dieses Kriterium kann das Erreichen eines Zielwerts, eines Zeitschritts oder ein beliebiges anderes mathematisches Kriterium sein. Abbildung 7.2 veranschaulicht den Algorithmus der MPC in der hier verwendeten Konfiguration. Mit dem in Kapitel 5 eingeführten Modell und der entsprechenden Nomenklatur wird Gleichung (7.3)

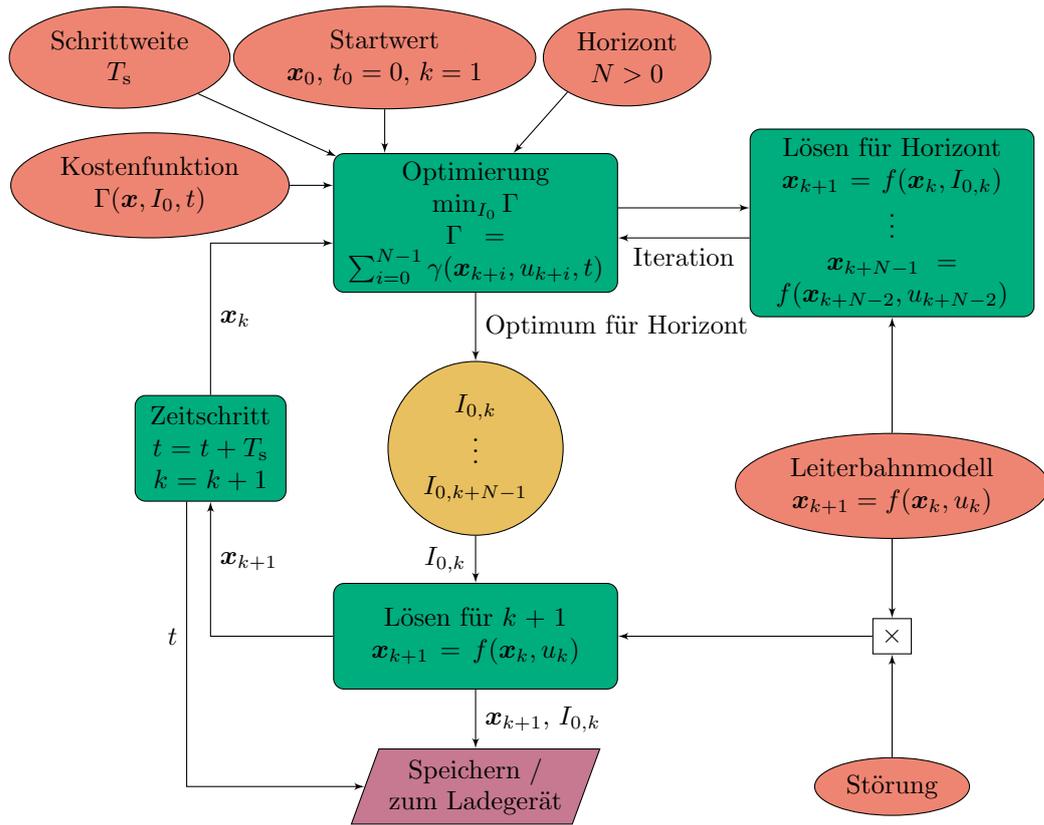


Abbildung 7.2: Ablaufdiagramm des verwendeten MPC-Algorithmus. Nach [222].

zu

$$\min_{I_0} \sum_{k=0}^{N-1} \gamma(\mathbf{x}_k, I_{0,k}, t_k) \quad (7.4)$$

Nebenbedingungen sind für die Zustandsgrößen im Modell nicht notwendig. Weder die Ströme noch die Spannungen an den RC-Elementen sind physikalischen Grenzen unterworfen. Die Ladungen der Partikelschalen könnten auf ihre maximale Kapazität begrenzt werden, um eine Überladung zu verhindern. Da jedoch eine zeitweise Überladung der Partikeloberfläche mit begrenzt auftretender LM ein für die Schnellladung relevanter und betrachtenswerter Fall ist, wird eine solche Überladung an dieser Stelle zugelassen. Im Gegensatz dazu ist es notwendig, den Eingangsstrom I_0 zu limitieren, um, besonders bei kleinen DOL, sehr große Ströme zu verhindern. Einerseits muss der begrenzten Stromabgabe des Ladegeräts Rechnung getragen werden, andererseits kann ein zu großer Strom neben LM auch zu anderweitiger Beschädigung der Zelle führen. Hierzu zählt insbesondere das Überhitzen. Somit gilt als Nebenbedingung $-I_{\max} \leq I_0 \leq I_{\max}$ mit frei wählbarem I_{\max} . Damit ist auch eine intermittierende Entladung während des Ladevorgangs erlaubt. Eine unsymmetrische Begrenzung von Lade- und Entladestrom ist darüber hinaus denkbar, für die hier durchgeführten Betrachtungen jedoch irrelevant. Nach der Optimierung mit Gleichung (7.4) und genannter Nebenbedingung wird für die hier durchgeführten Studien das ermittelte Optimum nicht an eine reale Elektrode, sondern an das Modell zurückgegeben, um die Systemreaktion zu bestimmen. Hierfür gibt es zwei relevante Gründe: Die Zustände des Modells können nicht direkt gemessen werden, da es sich um zellinterne Zustände handelt. Um diese dennoch zu ermitteln, ist eine Zustandsschätzung notwendig. Ein solcher Algorithmus ist derzeit am

Lehrstuhl für Elektrische Energiesysteme Gegenstand der Forschung, kann jedoch zum Abschluss der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt werden. Darüber hinaus bietet die rein modellbasierte Anwendung des MPC den Vorteil, die Eigenschaften und Grenzen des Algorithmus selbst im Detail zu analysieren, ohne unbekannte Einflüsse durch Messunsicherheiten, Unsicherheiten der Zustandsschätzung und Unsicherheiten der Parametrierung berücksichtigen zu müssen. Letztgenannter Einfluss kann hingegen simulativ durch eine Parameterstudie analysiert werden.

7.3 Modellbasierte Schnellladeregelung

Die Idee der auf MPC basierenden Laderegelung von LIB ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Die Ansätze unterscheiden sich teilweise erheblich hinsichtlich des Ziels und damit einhergehend der Kostenfunktion, aber auch hinsichtlich des verwendeten Modells. Xavier et al. [84] und Yan et al. [86] verwenden ESB-Modelle. Während Erstgenannte mithilfe der MPC CCCV-Ladeprofile hinsichtlich der Ladedauer optimieren, indem sie den Eingangsstrom und die Ausgangsspannung gegeneinander aufwiegen, verwenden Yan et al. einen genetischen Algorithmus, um die Kostenfunktion selbst zu optimieren. Das Laden soll hinsichtlich des SOC und der Zelltemperatur optimiert werden. Weitere Veröffentlichungen verwenden elektrochemische Modellansätze [244–246] mit unterschiedlichen Optimierungszielen: Minimale Ladezeit unter Berücksichtigung von Energiewirkungsgrad und LM [244], teilweise unter Berücksichtigung der Reversibilität von LM [245].

Zou et al. [246] führen eine Reduktion der Modellordnung durch, um echtzeitfähig Schnellladung unter Berücksichtigung von Alterung zu untersuchen. Neben LM wurden auch die Temperatur, die Ionenkonzentration im Elektrolyt und der SOC in Nebenbedingungen aufgenommen.

Keine der Studien befasst sich mit dem TLM, sodass dessen Anwendung zur Schnellladeregelung einer grundlegenden Untersuchung hinsichtlich der resultierenden Eigenschaften, Limitierungen, Fähigkeiten und Ladetrajektorien erfordert. Im Folgenden werden zwei mögliche Kostenfunktionen motiviert und zur Schnellladeregelung eingesetzt. Darüber hinaus erfolgt eine Sensitivitätsanalyse des Algorithmus gegen ungenaue Modellparameter. Diese Studien sind in [222] veröffentlicht und, wie oben erwähnt, als zentrales Ergebnis dieser Arbeit in den folgenden Abschnitten wiedergegeben.

Als Randbedingungen gilt für alle Studien: Die Ladung erfolgt ausgehend von einem DOL von 15 % bis zu einem Endwert von 70 %. Dieser End-DOL entspricht einem SOC der Vollzelle von > 1 , ist aber für die einzelne Elektrode im zulässigen Bereich. Der maximale Ladestrom wird zu $I_{\max} = 18 \text{ mA}$ definiert. Dies entspricht etwa 2C und damit dem Doppelten des laut Datenblatt [109] zulässigen Stroms. LM während des Ladens ist damit wahrscheinlich.

7.3.1 Regelung des Anoden-Oberflächenpotentials

Eine einfache Möglichkeit der Regelung des Ladestroms ist es, mithilfe der Kostenfunktion und Gleichung (7.1) das Anodenpotential auf einen definierten Sollwert zu bringen. Für diesen Fall kann die Kostenfunktion zu

$$\Gamma(\mathbf{x}, I_0, t) = \sum_{k=0}^{N-1} |U_{\text{LM},k+1} - U_{\text{Soll}}| \quad (7.5)$$

definiert werden. Es ist zu beachten, dass $U_{\text{LM},k+1}$ dem aktuell betrachteten Zeitpunkt um einen Zeitschritt vorseilt. Das ist notwendig, da der zu ermittelnde Strom $I_{0,k}$ das System vom Zustand

im k -ten Zeitpunkt in den $k + 1$ -ten Zeitpunkt überführt. Ziel der Regelung ist, nach Applikation des Stroms, also im $k + 1$ -ten Zeitpunkt, U_{LM} auf den Sollwert zu stellen.

U_{Soll} kann als zu erreichender Sollwert frei eingestellt werden. Es sind drei Fälle zu betrachten:

- $U_{Soll} = 0$ V: Das Anoden-Oberflächenpotential wird so niedrig wie möglich gewählt, ohne dass LM thermodynamisch auftreten kann. Somit sind die erreichten dynamischen Überspannungen maximal und es ist zu erwarten, dass sich der maximal mögliche Strom einstellt, welcher gerade nicht zu LM führt.
- $U_{Soll} > 0$ V: Der Sollwert wird so gewählt, dass ein Sicherheitspuffer zu beginnender LM entsteht. Auf diese Weise können Mess-, aber auch Modellunsicherheiten berücksichtigt werden. Es ist zu erwarten, dass der Ladestrom im Vergleich zum ersten Fall ab- und die Ladedauer zunimmt.
- $U_{Soll} < 0$ V: In diesem Fall wird ein Potential unter dem Abscheidungspotential von metallischem Lithium gewählt, sodass LM potentiell auftritt. Es ist gleichzeitig eine Erhöhung des Ladestroms und damit eine Verringerung der Ladedauer zu erwarten.

Die dritte Möglichkeit führt zu einer unkontrollierten Menge an LM, da die Kostenfunktion (7.5) kein Maß für die metallisch abgeschiedene Ladungsmenge beinhaltet. Die Kostenfunktion ist somit nicht geeignet, einen Kompromiss aus der Menge abgeschiedenen Lithiums und dem Gewinn an Ladezeit zu finden. Daher wird hier ausschließlich $U_{Soll} \geq 0$ V betrachtet.

Während des Ladens führt ein größerer Strom immer zu einem kleineren U_{LM} , da die definitionsgemäß negativen CT- und Feststofftransportüberspannungen in der separatorenahen Schicht mit größerem Strom stärker negativ werden. Somit wird ein größerer Klemmenstrom die Kostenfunktion stets reduzieren, solange $U_{LM} > U_{Soll}$ ist. Gleichzeitig führt ein größerer Ladestrom stets zu einer stärkeren Veränderung des DOL der Elektrode. Daraus lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen:

- Der Wert von U_{Soll} ist irrelevant, sofern der Ladevorgang beendet wird, bevor $U_{LM} = U_{Soll}$ erreicht wird. In diesem Fall ist zu erwarten, dass durchgehend mit I_{max} geladen wird, um die Kostenfunktion zu minimieren.
- Wenn $U_{LM} = U_{Soll}$ erreicht wird, wird ein kleineres U_{Soll} stets zu einem schnelleren Ladevorgang führen, da höhere Überspannungen und damit ein größerer Strom erlaubt werden.

Für die Laderegelung muss schließlich der Horizont N festgelegt werden. Ein größerer Horizont führt dazu, dass die MPC einen größeren Zeitraum vorhersagt, um die optimale Trajektorie zu ermitteln. Dadurch wird es wahrscheinlicher, die global optimale Trajektorie zu finden. Zudem ist, abhängig von der Natur der Kostenfunktion, ein Mindesthorizont notwendig, um überhaupt eine Konvergenz zum Sollwert zu erreichen [243]. Mathematisch ist somit ein Horizont zu bevorzugen, welcher den gesamten Ladevorgang abdeckt und in jedem Zeitschritt bis zum Ende des Ladevorgangs prädiziert. Technisch ist dieses Vorgehen aufwendig, da die Rechenzeit mit dem Horizont signifikant ansteigt. Grund dafür ist, dass stets für N Schritte das Optimum gefunden werden muss. Je größer der Horizont gewählt wird, desto höher ist auch die Dimension des Optimierungsproblems und damit die Zeitdauer der Berechnung. Daher wird zunächst der Einfluss des Horizonts auf die ermittelte Ladetrajektorie untersucht. Als Referenz dient ein variabler Horizont, welcher in jedem Zeitschritt bis zum Ende des Ladevorgangs, *engl. end of charge* (EOC) prädiziert. Es resultiert eine analytische Gleichung für den Horizont:

$$N(k) = \frac{t_{EOC} - t_k}{T_s} \quad (7.6)$$

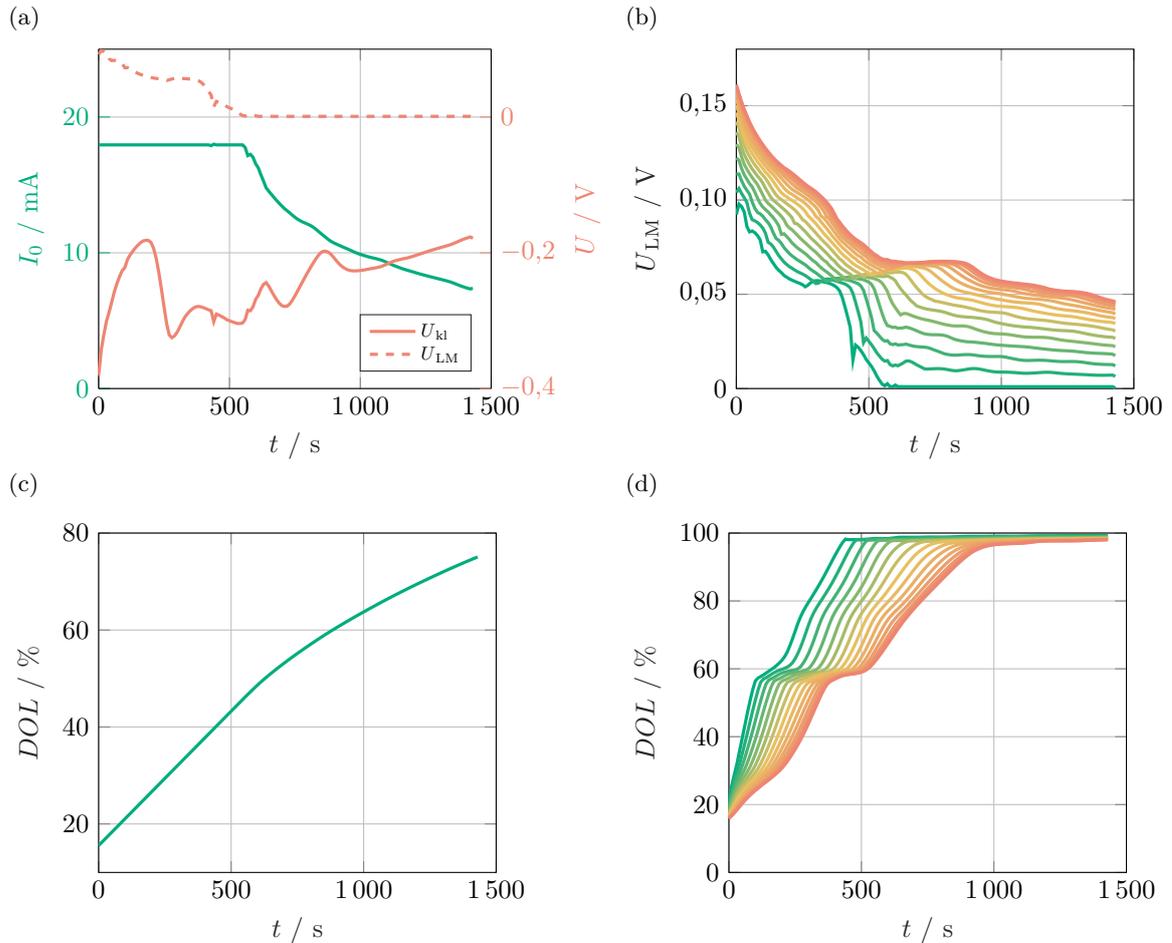


Abbildung 7.3: Ergebnis der modellprädiktiven Schnellladeregung mit variablem Horizont. (a) Klemmen- und LM-Potential sowie der Ladestrom, (b) LM-Potential der 15 diskreten Elektroden-schichten (separaturnah grün, ableiternah rot), (c) mittlerer DOL, (d) DOL der Partikeloberfläche der 15 diskreten Elektroden-schichten (Farbskala wie (b)). Nach [222].

Da mit diesem Horizont in jedem Zeitschritt bis zum Ende des Ladevorgangs die optimale Trajektorie bestimmt wird, wird die global optimale Ladestrategie für die gegebene Kostenfunktion gefunden (sofern der Lösungsalgorithmus des Optimierungsproblems auch das globale Optimum findet). Gleichzeitig ist durch dieses variable Vorgehen N nie größer als nötig, d.h. es wird nicht über das Ende des Ladevorgangs hinaus prädiziert. Mit $U_{\text{Soll}} = 1 \text{ mV}$ resultiert Abbildung 7.3. In (a) sind die Klemmenspannung gemäß Gleichung (5.42), das LM-Potential U_{LM} sowie der Ladestrom über der Zeit aufgetragen. Solange $U_{\text{LM}} > U_{\text{Soll}}$ ist, bleibt der Ladestrom maximal, um die Differenz aus tatsächlichem und Sollpotential zu minimieren. Sobald der Sollwert erreicht ist, nimmt der Strom nichtlinear ab, während U_{LM} konstant bleibt. Dies entspricht der oben diskutierten Erwartung und bestätigt die Funktion des Algorithmus. Das EOC ist nach 1440 s erreicht. Während des ganzen Ladevorgangs ist die Klemmenspannung der Halbzelle signifikant unter 0 V gegenüber Li/Li^+ . Die deutlichen Schwankungen der Spannung im Bereich von -400 mV bis -150 mV rühren einerseits aus den sich mit dem DOL verändernden Parametern her und andererseits ist der Verlauf durch die sich, insbesondere im Bereich der Graphit-IS, verändernde Stromverteilung innerhalb der Elektrode begründet. Mit kleiner werdendem Strom nimmt schließlich das Potential tendenziell zu, da die Überspannungen abnehmen. Nach 430 s ist eine kurze Abnahme im Potential- und Stromverlauf zu erkennen. Hier kommt es aufgrund des

Zusammenspiels der vorherrschenden Stromverteilung und Parameter bei konstant gehaltenem Strom zu einem Einbruch der Spannung. Dieses Verhalten ist auch in Abbildung 7.3 (b) zu beobachten, welche den Verlauf von U_{LM} an der Partikeloberfläche der 15 Elektrodenschichten zeigt. Das Spannungsplateau, welches von der separatornahen Schicht nach etwa 300 s erreicht wird, wird vom Übergang von IS II auf I hervorgerufen. Dadurch entsteht eine große Differenz der OCV benachbarter Schichten und somit eine starke Verschiebung der Stromverteilung, bis alle Schichten die IS durchlaufen haben. Obwohl am Separator das Sollpotential bereits nach 600 s erreicht ist, bleiben alle weiter im Elektrodeninneren gelegenen Schichten bis zum Ende des Ladevorgangs auf einem deutlich größeren Potential. Die Verteilung ist hierbei streng monoton.

Der mittlere DOL während der Ladung, welcher in Abbildung 7.3 (c) dargestellt ist, steigt vom Startwert 15 % zunächst linear an. Mit abnehmendem Strom nimmt auch die Steigung des DOL ab, bis schließlich der Endwert erreicht wird. Im Gegensatz zum mittleren DOL der Elektrode verhalten sich die Lithierungsgrade an den Partikeloberflächen (Abbildung 7.3 (d)) stark nichtlinear. Hier werden, wie in (b), die IS sichtbar. Dies gilt besonders ab 300 s mit dem Übergang von IS II auf I. Nach 1000 s haben alle Oberflächenschichten einen DOL von mindestens 95 %, während zu diesem Zeitpunkt der mittlere DOL erst bei 65 % ist. Somit wird deutlich, dass der ratenlimitierende Prozess der Transport des Lithiums in den Aktivmaterialteilchen ist. Verschiedene Studien mit elektrochemischen Modellen kommen zum gleichen Ergebnis [66; 67; 199].

Obwohl die Verwendung des variablen Horizonts mathematisch die ideale Lösung ist, ergeben sich hieraus für die Anwendung Schwierigkeiten. Diese betreffen besonders die Rechenzeit, welche sehr groß und über die Ladedauer nicht konstant ist. Somit ist eine Echtzeitanwendung dieser Methode ausgeschlossen. Aus diesem Grund wird die identische Ladung auch mit verringerten, konstanten Horizonten von $N = 10$ und dem Extremfall $N = 1$ betrachtet, welcher in jedem Zeitpunkt nur den nächsten Schritt vorhersagt. Diese Verringerung des Horizonts schlägt sich in einer signifikanten Reduktion der Rechenzeit nieder, wie Tabelle 7.1 verdeutlicht. Abbildung 7.4 zeigt den berechneten, optimalen

Tabelle 7.1: Rechenzeit des simulierten Ladevorgangs mit verschiedenen N auf einer Windows-Workstation (Intel® Core™ i7-9700, 32 GB Arbeitsspeicher) mit parallelisiertem Optimierungsalgorithmus. Nach [222].

N	Rechenzeit
$N(t_k)$	26 007 s
10	1 622 s
1	46,09 s

Ladestrom und U_{LM} für die genannten Horizonte. Abgesehen von kleinen, numerisch bedingten Abweichungen stimmen die Kurven sehr gut überein. Damit ist die gefundene Lösung unabhängig von N und entspricht immer der global optimalen Lösung. Diese im Allgemeinen nicht, im speziellen, hier vorliegenden Fall jedoch gültige Beobachtung lässt sich mathematisch beweisen. Dieser Beweis wurde in [222] ausgeführt und ist an dieser Stelle daher nicht wiederholt. Li et al. [247] kamen zudem mit einem PI-Regler, angewendet auf ein elektrochemisches Modell, zu einem ähnlichen Ergebnis.

Die Laderegelung, welche einen Zeitraum von über 1000 s in weniger als 50 s berechnet, ist im allgemeinen Gebrauch der Begrifflichkeit echtzeitfähig. Durch den Optimierungsalgorithmus, welcher in Abhängigkeit der mathematischen Eigenschaften der Kosten- und Systemfunktion eine variable Zahl an Iterationen verwendet, ist die Rechenzeit dennoch nicht exakt festgelegt und die Echtzeitfähigkeit

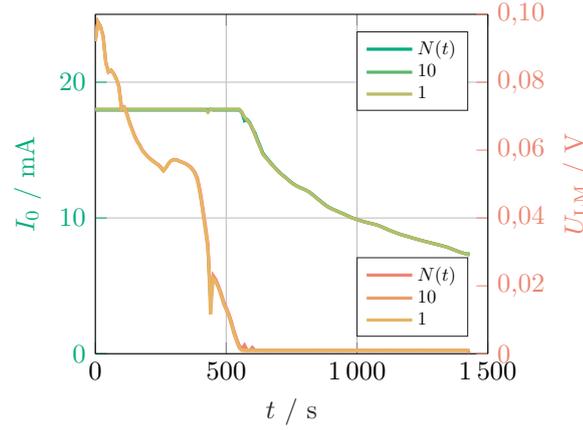


Abbildung 7.4: Ladestrom I_0 und U_{LM} für variablen Horizont, $N = 10$ und $N = 1$. Nach [222].

nicht für alle Fälle garantiert. Für $N = 1$ lässt sich die Kostenfunktion (7.5) umformulieren. Es gilt:

$$\begin{aligned} \Gamma &= |U_{LM,k+1} - U_{Soll}| \\ &= |U(Q_{1,1})_{k+1} + U_{CT,1,k+1} + (I_{1,k+1} - I_{0,k}) \cdot R_{SST,1,1} - U_{Soll}| \end{aligned} \quad (7.7)$$

Diese Kostenfunktion wird minimiert. Da aufgrund des Betrags das Minimum von Gleichung (7.7) Null ist, kann das Optimierungsproblem als

$$0 = U(Q_{1,1})_{k+1} + U_{CT,1,k+1} + (I_{1,k+1} - I_{0,k}) \cdot R_{SST,1,1} - U_{Soll} \quad (7.8)$$

dargestellt werden. Nach Auflösen verbleibt mit

$$I_{0,k} = I_{1,k+1} - \frac{U_{Soll} - U_{CT,1,k+1} - U(Q_{1,1})_{k+1}}{R_{SST,1,1}} \quad (7.9)$$

eine implizite Gleichung, da die Zustandsgrößen zum Zeitpunkt $k + 1$ vom gesuchten $I_{0,k}$ abhängen. Um dennoch eine explizite und damit hinsichtlich der Rechenzeit eindeutige Lösung zu finden, werden drei Verfahren untersucht, um \mathbf{x}_{k+1} zu schätzen:

- I) Unter der Annahme, dass sich bei kleinem T_s der Zustandsvektor in zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten nicht wesentlich verändert, gilt $\mathbf{x}_{k+1} \approx \mathbf{x}_k$.
- II) Unter der Annahme, dass sich der Eingangsstrom I_0 in zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten nicht wesentlich verändert, also $I_{0,k} \approx I_{0,k-1}$ gilt, kann durch einen Vorwärtsschritt der Simulation \mathbf{x}_{k+1} abgeschätzt werden.
- III) Unter der Annahme, dass sich die Zeitableitung des Eingangsstroms I_0 in zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten nicht wesentlich verändert, also $I_{0,k} - I_{0,k-1} \approx I_{0,k-1} - I_{0,k-2}$ gilt, kann durch einen Vorwärtsschritt der Simulation \mathbf{x}_{k+1} abgeschätzt werden.

Um darüber hinaus die Nebenbedingung zu berücksichtigen, wird I_0 wie folgt berechnet:

$$I_{0,k} = \min \left(\hat{I}_{1,k+1} - \frac{\hat{U}_{Soll} - \hat{U}_{CT,1,k+1} - U(\hat{Q}_{1,1})_{k+1}}{R_{SST,1,1}}, I_{\max} \right) \quad (7.10)$$

Der Zirkumflex über den Zustandsgrößen kennzeichnet die mit I) bis III) geschätzten Werte.

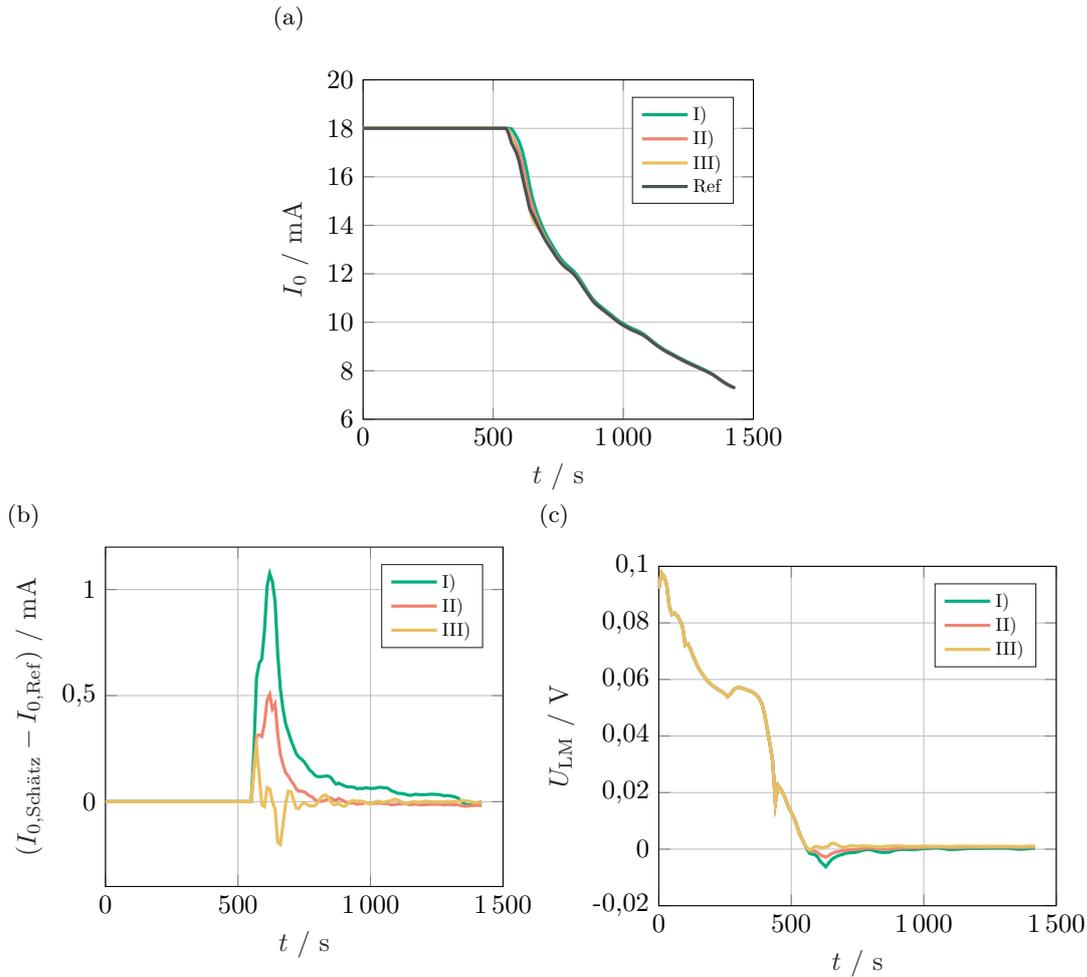


Abbildung 7.5: Ladeströme für die expliziten Näherungslösungen I) bis III) (a), deren Abweichung vom Referenzfall (b) und die resultierende U_{LM} (c). Nach [222].

Durch die näherungsweise, explizite Lösung ist die Rechenzeit der gesamten Ladung auf 0,4 s für I) und 0,7 s für II) und III) reduziert. Die Letztgenannten erfordern einen größeren Berechnungsaufwand, da für die Schätzung der Vorwärtsschritt und somit ein zusätzlicher Aufruf der Modellfunktion notwendig ist. In Abbildung 7.5 (a) sind die berechneten Ladeströme der Referenzlösung mittels Optimierung ($N = 1$) und der drei Näherungen aufgetragen. Obwohl sich die Verläufe sehr ähneln, treten insbesondere in Bereichen mit einer großen Veränderung des Ladestroms Unterschiede auf. Es ist zu erkennen, dass unter Verwendung von Näherung I) der Ladestrom länger auf dem Maximalwert gehalten wird, ehe die aufgrund des erreichten Sollwerts notwendige Reduktion beginnt. Die Differenz der genäherten und mittels Optimierung ermittelten Ströme, welche in Abbildung 7.5 (b) dargestellt ist, verdeutlicht dieses Verhalten. Das resultierende Potential U_{LM} der Varianten ist schließlich in Abbildung 7.5 (c) gezeigt. Dadurch, dass I) den Ladestrom zu spät reduziert, ergibt sich eine Differenz von mehr als 1 mA oder 5% nach 620 s. Somit stellt sich ein $U_{LM} < 0$ V ein, welches zu LM führt. Während der restlichen Ladung verbleibt das Potential leicht unter der thermodynamischen Abscheidungsschwelle von metallischem Lithium, nähert sich dieser aber immer weiter an. Ursache hierfür ist, dass mit der in I) verwendeten Schätzung der Ladezustand des vorangegangenen, nicht der des aktuell betrachteten Zeitschritts verwendet wird und somit die Ruhespannung überschätzt wird. II) zeigt ein zu I) ähnliches Verhalten mit insgesamt kleinerer Abweichung von der optimalen Lösung. Zum Ende der Ladung findet

zudem ein Vorzeichenwechsel von U_{LM} statt. Auch III) überschätzt im ersten Zeitschritt, für welchen das Sollpotential erreicht ist, den Ladestrom. Ab dem darauffolgenden Schritt oszilliert der Strom um die optimale Lösung. Mit zunehmender Ladedauer nimmt die Amplitude der Oszillation ab. Unter den drei betrachteten Näherungen bietet III) die beste Lösung hinsichtlich der Übereinstimmung mit der optimalen Lösung und somit die geringste Gefahr für unerwünschte LM. Es ist davon auszugehen, dass die erzielte Abweichung kleiner ist als die Unsicherheit aufgrund ungenauer Modellparameter. Somit ist dieser Ansatz als einfache, schnelle, genaue und echtzeitfähige Laderegung geeignet, um optimal schnell zu laden, ohne LM zu verursachen. Ist die Rechenkapazität beispielsweise auf einem Mikrocontroller limitiert, kann mit Variante I) der Rechenaufwand weiter verringert werden. Hier kann ein vergrößertes U_{Soll} die Gefahr von LM reduzieren (vgl. Abschnitt 7.4).

7.3.2 Laderegung unter Abwägung von Ladezeit und Metallabscheidung

Der in Unterabschnitt 7.3.1 diskutierte Ansatz ist dafür geeignet, konservativ unter Vermeidung jeder LM die Anode schnellstmöglich zu laden. Der Ladevorgang kann unter Inkaufnahme von LM weiter beschleunigt werden. Da, wie in Unterabschnitt 1.2.2.2 erörtert, LM teilweise reversibel ist – dies gilt besonders dann, wenn das abgeschiedene Lithium innerhalb der SEI liegt und somit nicht passiviert wird – können kleine Mengen LM abhängig von der Ladeanforderung unter Umständen akzeptiert werden, wenn hierdurch die Ladezeit signifikant reduziert werden kann. Da die Kostenfunktion (7.5) nicht in der Lage ist, LM zu quantifizieren, muss zu diesem Zweck eine erweiterte Kostenfunktion definiert werden. Diese soll dazu in der Lage sein, einerseits auftretende LM und andererseits eine Vergrößerung der Ladedauer zu bestrafen.

Gemäß der Diskussion im vorangegangenen Unterabschnitt führt ein größeres I_0 immer zu einer kürzeren Ladedauer, da mit größerem Ladestrom eine größere Veränderung des DOL in jedem Zeitschritt folgt. Daher wird anstatt der Ladezeit die Abweichung des Stroms vom Maximalwert

$$|I_{\text{max}} - I_0| \quad (7.11)$$

in die Kostenfunktion aufgenommen.

Sobald $U_{\text{LM}} \leq 0 \text{ V}$ ist, wird der Strom an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche aufgeteilt. Es findet nicht sofort ausschließlich die LM-Reaktion statt, sondern Li^+ interkalieren auch weiterhin in die noch vorhandenen Gitterplätze. Uhlmann et al. [241] konnten mithilfe von Experimentalzellen und Berechnungen auf Basis der BV-Gleichung zeigen, dass erst für $U_{\text{LM}} = -120 \text{ mV}$ nahezu der gesamte Grenzflächenstrom zu LM führt und keine Interkalation mehr stattfindet. Die Simulationsstudie von von Lüders et al. [248] kommt zu dem Ergebnis, dass der Anteil des Stroms, welcher sich metallisch abscheidet, in sehr guter Näherung linear mit $-U_{\text{LM}}$ zunimmt. Für die Quantifizierung der LM wird auf Basis der genannten Studien daher angenommen, dass der Anteil des Grenzflächenstroms, welcher zu LM führt,

- für $U_{\text{LM}} = 0 \text{ V}$ gleich 0 ist,
- für $U_{\text{LM}} = -120 \text{ mV}$ gleich 1 ist,
- zwischen den Grenzfällen linear anwächst.

Diese drei Fälle lassen sich analytisch wie folgt für alle Elektrodenschichten im Modell ausdrücken:

$$v_{\text{LM},i} = \begin{cases} 0 & U_{\text{LM},i} \geq 0 \text{ V} \\ 1 & U_{\text{LM},i} \leq -120 \text{ mV} \\ -\frac{U_{\text{LM},i}}{120 \text{ mV}} & 0 \text{ V} \geq U_{\text{LM},i} \geq -120 \text{ mV} \end{cases} \quad (7.12)$$

$$I_{\text{LM},i,k+1} = v_{\text{LM},i,k+1} \cdot I_{\text{GF},i,k+1} \quad (7.13)$$

$$I_{\text{LM},k+1} = \sum_{i=1}^n I_{\text{LM},i,k+1} \quad (7.14)$$

Der Strom I_{LM} gibt somit an, wie stark die LM im aktuellen Zeitschritt auftritt. Durch zeitdiskrete Integration lässt sich die bis zum betrachteten Zeitschritt kumulierte, metallisch abgeschiedene Ladungsmenge metallischen Lithiums angeben:

$$Q_{\text{LM},i,k+1} = Q_{\text{LM},i,k} + I_{\text{LM},i,k+1} \cdot T_s \quad (7.15)$$

$$Q_{\text{LM},k+1} = \sum_{i=1}^n Q_{\text{LM},i,k+1} \quad (7.16)$$

Im übertragenen Sinne entspricht die Verwendung von I_{LM} in der MPC-Kostenfunktion einem P- und Q_{LM} einem I-Anteil im PID-Regler. Es liegt daher nahe, auch ein Äquivalent zum D-Anteil einzuführen. Dieses entspricht im hier betrachteten Fall der Änderung von I_{LM} und kann mithilfe von

$$dI_{\text{LM},i,k+1} = \frac{I_{\text{LM},i,k+1} - I_{\text{LM},i,k}}{T_s} \quad (7.17)$$

$$dI_{\text{LM},k+1} = \sum_{i=1}^n dI_{\text{LM},i,k+1} \quad (7.18)$$

berechnet werden.

Somit bestraft Q_{LM} die bisher aufgetretene LM, I_{LM} die aktuell auftretende und dI_{LM} einen Anstieg der auftretenden LM. Somit enthält die Kostenfunktion für diesen Ansatz insgesamt vier Terme, welche alle mit einem Gewichtungsfaktor multipliziert werden, um das Verhalten der Kostenfunktion bedarfsgerecht anpassen zu können:

$$\Gamma(\mathbf{x}, I_0, t) = w_{I_0} \cdot |I_{\text{max}} - I_0| + w_{I_{\text{LM}}} \cdot I_{\text{LM}} + w_{Q_{\text{LM}}} \cdot Q_{\text{LM}} + w_{dI_{\text{LM}}} \cdot dI_{\text{LM}} \quad (7.19)$$

Mit dieser Kostenfunktion kann der resultierende Ladestrom I_0 zwei Extremverläufe annehmen. Wenn w_{I_0} im Vergleich zu den restlichen Gewichtungsfaktoren groß ist, wird eine Reduzierung des Stroms vom Maximalwert stark bestraft. In diesem Fall wird der Strom für die gesamte Dauer des Ladevorgangs maximal sein, ohne aufgrund auftretender LM abzunehmen. Hierfür lässt sich die minimale Ladedauer angeben:

$$t_{\text{EOC},\text{min}} = \frac{\Delta DOL \cdot Cn}{I_{0,\text{max}}} = \frac{0,6 \cdot 9 \text{ mAh}}{18 \text{ mA}} = 1080 \text{ s} \quad (7.20)$$

Im umgekehrten Fall, wenn w_{I_0} im Vergleich zu den restlichen Gewichtungsfaktoren klein ist, wird jede LM verhindert, sodass der Ladestrom demjenigen aus Unterabschnitt 7.3.1 entspricht. Zwischen diesen Grenz-Trajektorien können durch geeignete Wahl von w bedarfsgerecht Kompromisse zwischen der Menge an LM und der Ladezeit erreicht werden. Im Folgenden ist o.B.d.A. $w_{I_0} = 1$ gewählt.

7.3.2.1 Sensitivität der Gewichtungsfaktoren

Zur Evaluierung der Eigenschaften von Kostenfunktion (7.19) ist in Abbildung 7.6 die Ladedauer in Abhängigkeit der Gewichtungsfaktoren dargestellt. Der Wertebereich aller Gewichtungsfaktoren ist empirisch so gewählt, dass beide Extremfälle erreicht werden. Somit resultiert

- $0 \leq w_{I_{LM}} \leq 30$
- $0 \leq w_{Q_{LM}} \leq 10\,000$
- $0 \leq w_{dI_{LM}} \leq 300$

für die jeweiligen Faktoren. Für die Sensitivitätsanalyse wurden jeweils die Werte zwischen den Grenzen in 10 %-Schritten variiert. Für kleine Werte wurden die Schrittweiten aufgrund des großen Gradienten (vgl. Abbildung 7.6) auf 2 % ($w_{dI_{LM}}$) bzw. 5 % ($w_{I_{LM}}$, $w_{Q_{LM}}$) reduziert. Alle Teilabbildungen in Abbildung 7.6 sind qualitativ identisch. Für kleine w dominiert erwartungsgemäß der Einfluss der im Vergleich stark bestraften Abweichung von I_0 vom Maximalwert, sodass die Ladedauer gering bleibt. Mit zunehmenden Gewichtungsfaktoren der LM-Indikatoren nimmt die Ladedauer schnell zu und erreicht mit stark nichtlinearem Verlauf ein Plateau, welches sich etwa über die Hälfte der hier dargestellten Kombinationen der Gewichtungsfaktoren erstreckt und der maximalen Ladedauer entspricht. Somit gibt es nur wenige Kombinationen, welche zu einem kleinen t_{EOC} führen und viele Kombinationen,

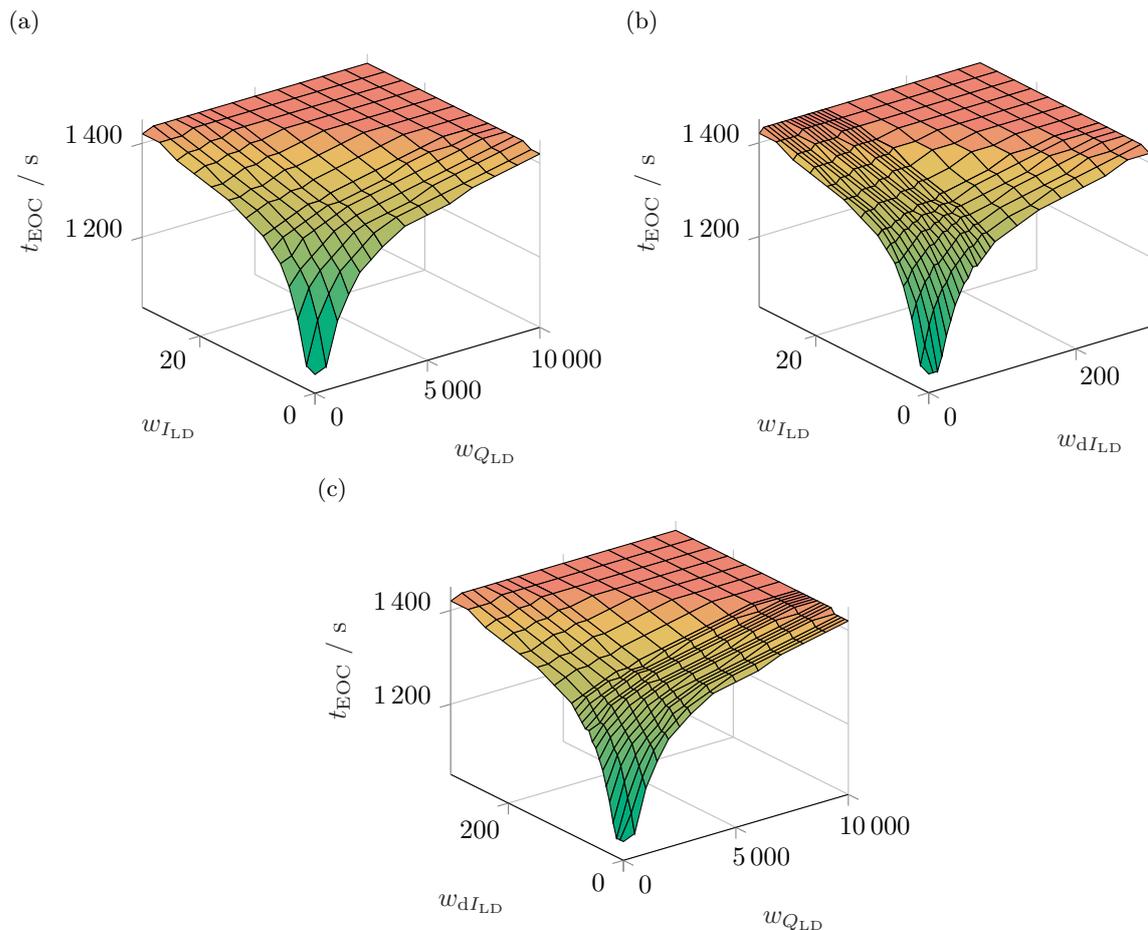


Abbildung 7.6: Ladezeit in Abhängigkeit der in (a), (b) und (c) dargestellten Werte der Gewichtungsfaktoren. Der jeweils nicht dargestellte Wert ist zu 0 gesetzt. Nach [222].

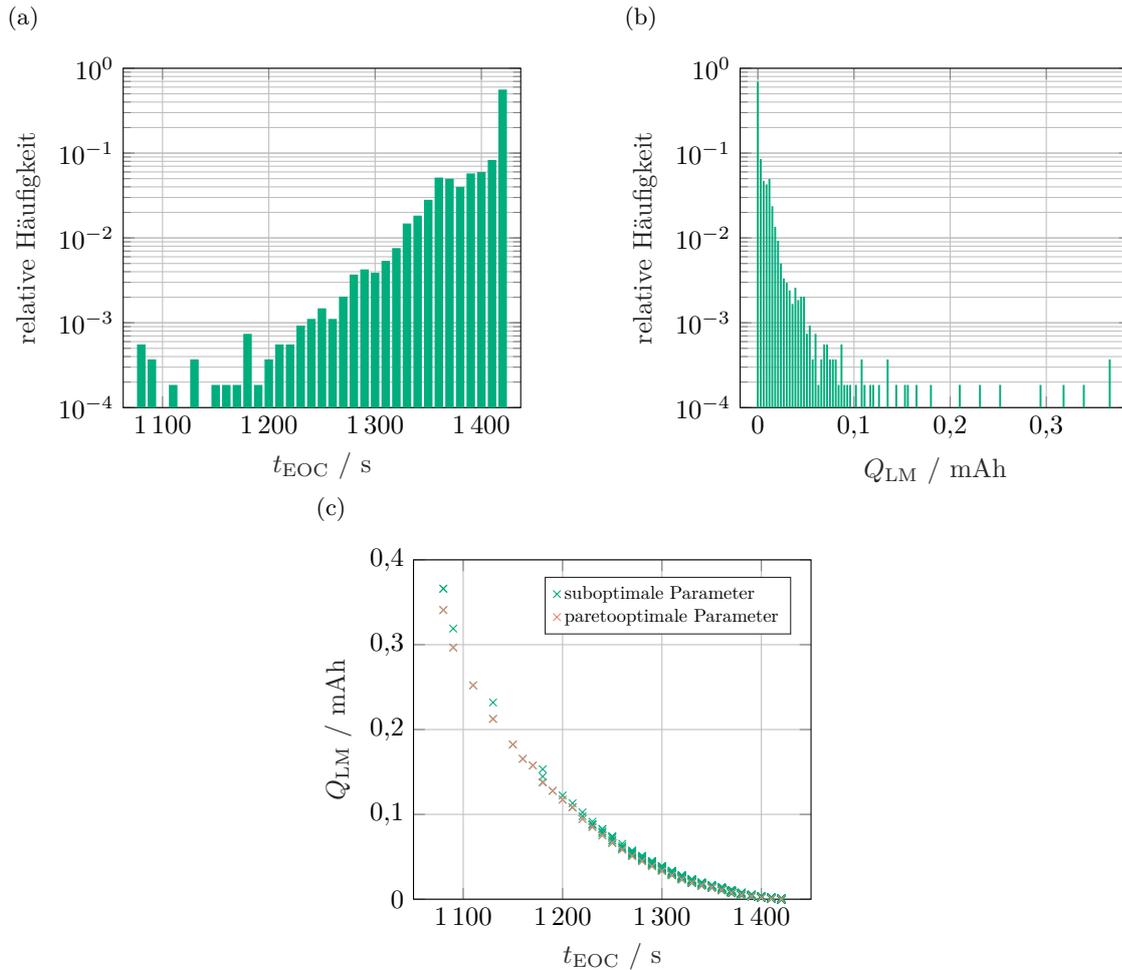


Abbildung 7.7: Relative Häufigkeit der erreichten EOC (a) und der Menge metallisch abgeschiedenen Lithiums, wobei jede Säule ein Intervall von 3 μ Ah repräsentiert (b) und die Auftragung der metallisch abgeschiedenen Ladungsmenge über der Ladezeit (c). Nach [222].

welche in großen t_{EOC} resultieren. Dies gilt gleichermaßen für die Kombination aller drei Faktoren, welche geometrisch nicht darstellbar ist.

Diese Beobachtungen setzen sich auch in Abbildung 7.7 fort. (a) zeigt die Verteilung der Ladedauer der insgesamt 5 400 simulierten Ladevorgänge mit den wie oben beschrieben variierten Gewichtungsfaktoren. Trotz der Verfeinerung der Diskretisierung für kleine t_{EOC} treten einige kleine Zeitwerte überhaupt nicht auf, andere nur mit sehr geringer Häufigkeit. Große Ladezeiten machen hingegen deutlich mehr als 99 % der beobachteten Werte aus. 56 % aller Simulationen resultieren in der maximalen Ladedauer. Ab 1 200 s ist in der logarithmischen Auftragung eine näherungsweise lineare Verteilung zu beobachten. Abbildung 7.7 (b) zeigt die Menge des metallisch abgeschiedenen Lithiums über der erreichten Ladedauer. Anders als bei der Häufigkeit ist hier in keinem Bereich eine Linearität zu beobachten. Da die überwiegende Mehrheit der simulierten Ladevorgänge nahe der maximalen Ladedauer ist, treten nur in wenigen Simulationen nennenswerte Mengen an LM auf. Die maximale beobachtete abgeschiedene Menge Lithiums beträgt mit 366 μ A h 4,07 % der Nennkapazität und wird in zwei Fällen erreicht [222], in welchen der Ladestrom über der gesamten Dauer des Ladevorgangs dem Maximalwert entspricht. Die Ladedauer ist somit minimal. Diese minimale Ladedauer wird jedoch auch in einem weiteren Fall erreicht, in welchem während der letzten Zeitschritte der Ladestrom leicht reduziert wird. Dadurch nimmt Q_{LM} leicht ab, die Ladedauer bleibt jedoch im gleichen 10 s-Intervall. Somit gibt es für diese

Ladedauer zwei suboptimale und eine optimale Parameterkombination. Abbildung 7.7 (c) verdeutlicht die Existenz optimaler und nicht optimaler Parameter für fast alle t_{EOC} . Somit lässt sich für jedes t_{EOC} eine oder ggf. mehrere Kombinationen der Gewichtungsfaktoren angeben, welche zu minimaler LM führen. Zudem verdeutlicht Abbildung 7.7 (c), dass der Zusammenhang zwischen reduzierter Ladedauer und Menge an LM nichtlinear ist. Eine stärkere Beschleunigung des Ladevorgangs führt zu einer deutlich überproportional stärkeren LM. Die gefundene, alterungsoptimale Pareto-Front kann verwendet werden, um beispielsweise mit einem Schieberegler je nach Nutzeranforderung zwischen Ladegeschwindigkeit und Lebensdauer zu wählen.

7.3.2.2 Eigenschaften der optimalen Trajektorien

Exemplarisch für $t_{\text{EOC}} = 1380\text{ s}$ existieren 269 unterschiedliche Parameterkombinationen und damit Ladetrajektorien, welche in Abbildung 7.8 (a) dargestellt sind. Das erreichte Q_{LM} reicht von $10,65\ \mu\text{Ah}$ für die Trajektorie mit der größten abgeschiedenen Lithium-Menge bis zu $7,49\ \mu\text{Ah}$ für die beste Trajektorie. Der Unterschied beträgt somit bis zu 42% bei identischer Ladezeit. Mit abnehmendem Q_{LM} wird der Ladestrom früher vom Maximalwert verringert. Zum Ende des Ladevorgangs ist der Strom größer als bei den weniger optimalen Trajektorien, sodass insgesamt dieselbe Ladungsmenge in die Elektrode geladen wird und somit t_{EOC} identisch ist.

Abbildung 7.8 (b) zeigt die optimalen Trajektorien für alle t_{EOC} . Je kleiner die Ladedauer, desto größer ist der Strom bei Erreichen der Abbruchbedingung. Für verschiedene Trajektorien wird der Strom zum selben Zeitpunkt erstmals vom Maximalwert reduziert. Im weiteren Verlauf kommt es schließlich zu einer Auftrennung der Trajektorien und somit zu unterschiedlichen Ladedauern. Die Verläufe sind des Weiteren nicht identisch in ihrer Form, sodass es zwischen verschiedenen Trajektorien zu Schnittpunkten kommt. Diese Beobachtung liegt in den sich für verschiedene t_{EOC} unterschiedlich verhaltenden w begründet.

Die einzelnen Beiträge zur Kostenfunktion für die optimale Trajektorie aus Abbildung 7.8 (a) sind in Abbildung 7.9 über der Zeit des Ladevorgangs aufgetragen. Es gilt $w_{I_{\text{LM}}} = 4,5$, $w_{Q_{\text{LM}}} = 3000$ und $w_{dI_{\text{LM}}} = 66$. Die Beiträge des LM-Stroms und dessen Änderung sind nahe 0. Solange der Klemmen-

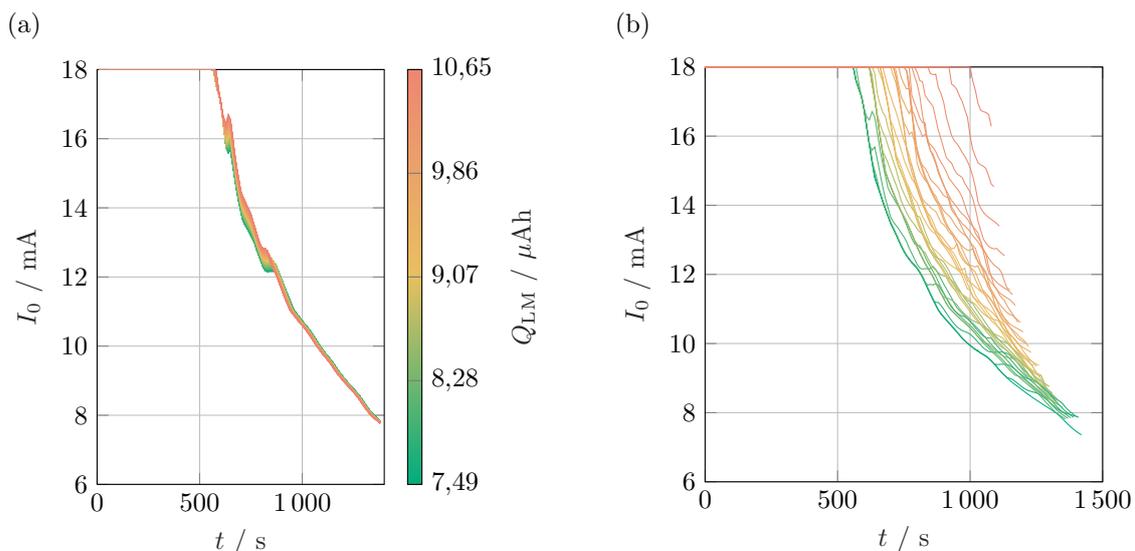


Abbildung 7.8: Trajektorien mit $t_{\text{EOC}} = 1380\text{ s}$ und variierendem Q_{LM} (a), optimale Ladetrajektorien für alle t_{EOC} (b). Nach [222].

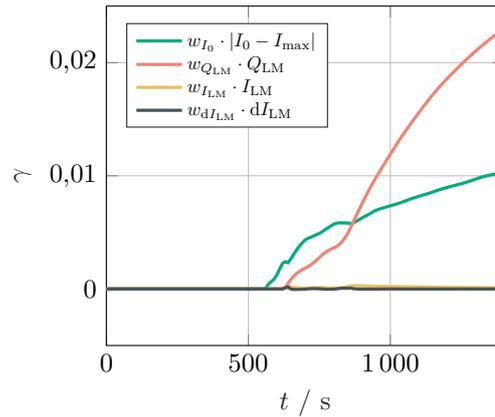


Abbildung 7.9: Beiträge der Terme der Kostenfunktion während des optimalen Ladevorgangs für $t_{\text{EOC}} = 1380$ s. Nach [222].

strom dem Maximalwert entspricht und somit $U_{\text{LM}} > 0$ V ist, sind alle Beiträge 0. Zunächst steigt der Strafterm für reduziertes I_0 , später jener für abgeschiedenes Lithium. Die erreichten Maxima der jeweiligen Terme unterscheiden sich um etwa Faktor 2 und liegen somit in derselben Größenordnung. Die Änderung des LM-Stroms ist der einzige Wert, welcher einen negativen Beitrag zur Kostenfunktion annehmen kann. Dies ist in einigen Zeitintervallen in geringem Umfang auch in Abbildung 7.9 zu beobachten und bedeutet, dass im entsprechenden Zeitschritt weniger Lithium metallisch abgeschieden wird als im vorausgehenden.

7.4 Einfluss der Modellunsicherheit

Wie im Verlauf der vorliegenden Arbeit fortlaufend betont, ist kein Modell in der Lage, die elektrochemisch-physikalische Realität exakt abzubilden. Dies gilt umso mehr für die Modellparameter, welche trotz sorgfältiger Wahl (vgl. Abschnitt 5.4 und 5.5) stets mit einer Unsicherheit behaftet sind. Diese Unsicherheit kann die Stabilität und das Resultat der Simulationen und im Speziellen der modellbasierten Schnellladeregulation beeinträchtigen. In diesem Abschnitt wird daher evaluiert, inwiefern sich veränderte Modellparameter auf die Laderegulation auswirken. Hierzu wird davon ausgegangen, dass die Elektrode vom Modell abweichende Parameter aufweist. Simulativ wird dazu im Schritt *Lösen für $k + 1$* (Abbildung 7.2), welcher die Beaufschlagung der realen Zelle mit dem ermittelten Strom und das Messen von Spannungsantwort und Zustandsgrößen emuliert, das TLM mit veränderten Parametern charakterisiert. Da die realen Parameterwerte unbekannt sind, erfolgt diese Studie statistisch durch eine zufällige Verteilung der Parameter. Aufgrund der beobachteten Güte der Modellimpedanz nach der Parametrierung kann davon ausgegangen werden, dass sich die realen Parameter um maximal 20 % von den ermittelten unterscheiden. Daher werden alle Parameter abgesehen von der Elektrodenkapazität und der Ruhespannungskennlinie zufällig zwischen 80 % und 120 % des Ursprungswerts gleichverteilt. Um umfassende Ergebnisse zu erhalten, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit auch Extremfälle abdecken, werden 10 000 Simulationen mit jeweils unabhängig voneinander zufällig bestimmten Parametern durchgeführt und statistisch beurteilt. Da Gleichung (7.7) weniger Variablen als die in Unterabschnitt 7.3.2 verwendete Kostenfunktion beinhaltet und somit leichter interpretierbar ist, wird erstere als Kostenfunktion verwendet.

Die Veränderung der Parameter kann sich auf drei Weisen auf das Anoden-Oberflächenpotential aus-

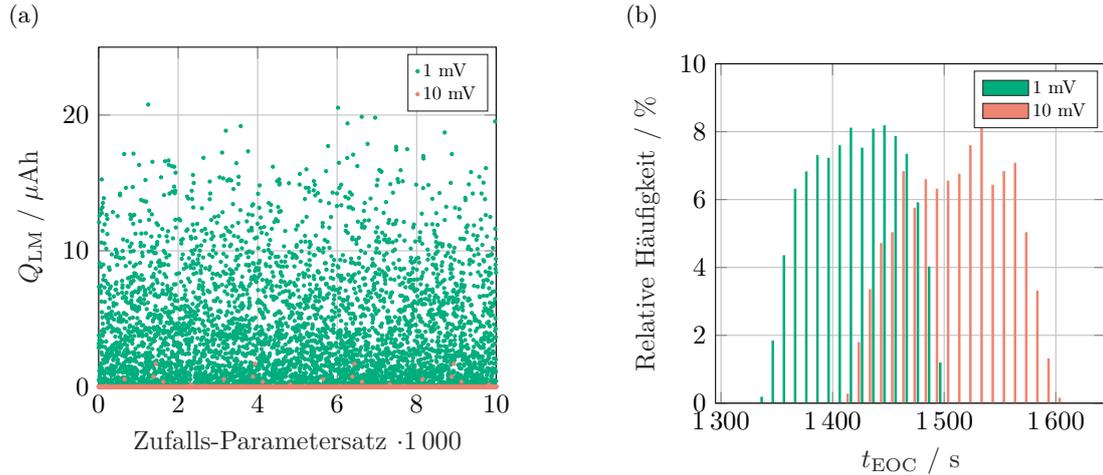


Abbildung 7.10: Ladungsmenge des abgeschiedenen Lithiums für je 10 000 Simulationen je Sollwert mit jeweils zufallsverteilten Modellparametern (a) und die Verteilung der Ladezeit bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums für dieselben Simulationen (b). Nach [222].

wirken: Entweder nimmt die Überspannung ab und somit das Potential zu, wodurch keine LM entsteht und die Abweichung der Parameter als Sicherheitsfaktor wirkt. Oder die Überspannung nimmt zu, wodurch das Potential reduziert wird. Dieses kann entweder zwischen U_{Soll} und 0 V oder unter 0 V liegen. In Abbildung 7.10 (a) ist die Menge des metallisch abgeschiedenen Lithiums für $U_{\text{Soll}} = 1 \text{ mV}$ und $U_{\text{Soll}} = 10 \text{ mV}$ für die je 10 000 Simulationen aufgetragen. Von den Varianten mit $U_{\text{Soll}} = 1 \text{ mV}$ führen 4 879 oder 48,79 % zu LM. Durch Erhöhung auf $U_{\text{Soll}} = 10 \text{ mV}$ reduziert sich diese Zahl auf 40, was 0,40 % entspricht. Zudem nimmt mit größerem Sicherheitsfaktor auch die Menge des abgeschiedenen Lithiums ab, wie in Tabelle 7.2 ersichtlich wird. Werden für den Mittelwert nur diejenigen Simulationen

Tabelle 7.2: Mittlere und maximale Ladungsmenge des metallisch abgeschiedenen Lithiums bei variierendem U_{Soll} .

U_{Soll}	$Q_{LM,\text{max}}$	$Q_{LM,\text{avg}}$
1 mV	20,8 μAh (0,23 % C_N)	1,85 μAh (0,02 % C_N)
10 mV	1,86 μAh (0,02 % C_N)	1,43 nAh (0,000 016 % C_N)

herangezogen, bei denen überhaupt LM aufgetreten ist, verändern sich die Werte zu 3,78 μAh (1 mV) bzw. 0,358 μAh (10 mV).

Selbst unter der Annahme vollständiger Irreversibilität der LM sind somit im worst case bei nur 1 mV Sicherheitsfaktor beinahe 100, im Durchschnitts-Fall 1 000 Schnellladezyklen möglich, bevor die Elektrode mit 80 % verbleibender Kapazität ihr Lebensdauerende erreicht. Mit vergrößertem Sicherheitsfaktor ist die zu erwartende Alterung vernachlässigbar.

Der verbesserte Schutz gegen LM hat, wie Abbildung 7.10 (b) verdeutlicht, jedoch den Nachteil einer vergrößerten Ladedauer. Diese erhöht sich von im Mittel etwa 1 430 s auf etwa 1 550 s und somit um 2 min.

Der hier vorgeschlagene Ladealgorithmus unter Verwendung von modellprädiktiver Regelung zeigt, dass das TLM unter Berücksichtigung der Zustände innerhalb der Elektrode orts aufgelöst Schnellladungsverfahren ermöglicht. Abhängig von der Wahl der Kostenfunktion kann beispielsweise das Auftreten von LM gegen eine Verringerung der Ladedauer aufgewogen werden. Mithilfe eines zu entwickelnden, präzisen LM-Submodells kann eine weitere Verfeinerung des Verfahrens mit höherer Genauigkeit erfolgen. Die Stabilität des Algorithmus und die geringe Sensitivität gegenüber Parameterunsicherheiten

helfen hierbei. Für die Anwendung an einer realen Elektrode ist die Verbindung der Regelung mit einem Zustandsschätzer notwendig. Dieser ersetzt den hier simulativ durchgeführten Schritt *Lösen für $k + 1$* durch Messung des Klemmenverhaltens und Schätzens der benötigten, jedoch nicht messbaren internen Zellzustände. Mit Abschluss dieser Arbeit befindet sich ein solcher Zustandsschätzer im Entwicklungsstadium und kann daher nicht verwendet werden. Auf den Vorgriff bisher unveröffentlichter Teilergebnisse wird verzichtet. Für die Anwendung in einer Vollzelle ohne Referenzelektrode ist zudem ein parametrisiertes und validiertes Vollze-Modell notwendig (vgl. Unterabschnitt 5.6.2).

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die diskrete, elektrochemische Modellierung poröser Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Hierzu wurde ein aus der Energieübertragungs- und Nachrichtentechnik stammendes und für elektrochemische Systeme adaptiertes Frequenzbereichsmodell in den Zeitbereich übertragen, die sich ergebenden mathematischen Zusammenhänge entwickelt und das Modell parametrisiert. Zudem erfolgte die Validierung und die Anwendung in einem Schnellladeverfahren. Die Anforderung beinhaltet neben Echtzeitfähigkeit zum Einsatz im Batteriemanagementsystem auch die einfache und eindeutige Identifikation der Modellparameter und die Bereitstellung orts aufgelöster Elektrodenzustände. Der Modellierung voraus ging die Charakterisierung der zu untersuchenden Elektroden mittels der modellfreien Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten (DRT), um die benötigte Modellstruktur zu ermitteln und zu motivieren.

Da die DRT bisher in der Literatur nicht allumfassend mathematisch reproduzierbar beschrieben war, wurde im ersten Schritt die Methode analysiert und ein auf maximale Wiederhol- und Reproduzierbarkeit ausgelegter Algorithmus vorgestellt und in *ec-idea*⁴ veröffentlicht. Für die Reproduzierbarkeit ist die Beschreibung der Struktur des zu lösenden, mathematisch schlecht gestellten Optimierungsproblems sowie die Art der Regularisierung in Verbindung mit dem Regularisierungsparameter λ unerlässlich. Darüber hinaus zeigt sich, dass auch die Zahl der vom Anwender vorzudefinierenden Zeitkonstanten signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Optimierung, namentlich die Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten, hat. Mit dem verwendeten Optimierungsalgorithmus resultiert für die meisten Anwendungen ein Regularisierungsparameter von $0,1 \leq \lambda \leq 0,2$. Die ideale Zahl der Zeitkonstanten entspricht für alle betrachteten Impedanzspektren dem Dreifachen der gemessenen Datenpunkte. Die DRT ist, aufgrund der mathematischen Darstellung, in ihrer Grundform ausschließlich für resistiv-kapazitive Systeme geeignet. Da dies für reale, elektrochemische Systeme eine starke Limitierung darstellt, wurden mit *cut-and-shift* eine modellfreie Vorverarbeitungsmethode und mit der eDRT eine Erweiterung der Verteilungsfunktion entwickelt und eingeführt, die die Charakterisierung allgemeiner elektrochemischer Systeme erlauben und von der von Danzer veröffentlichten gDRT abgeleitet ist.

Neben der Charakterisierung von polymeren und keramischen Festelektrolyten für LIB in interdisziplinärer Kooperation am BayBatt wurde die eDRT primär dazu verwendet, durch die Identifikation und Trennung der Elektrodenprozesse an Anode und Kathode die Modellstruktur des diskreten Elektrodenmodells abzuleiten. Hierzu wurde eine kommerzielle Pouchzelle deassembliert. Deren extrahierte Elektroden wurden anschließend in einem Drei-Elektroden-Aufbau mit Lithium-Gegenelektrode und Lithium-Referenzelektrode in Experimentalzellformat mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und eDRT DOL-abhängig charakterisiert. Die Impedanzspektren zeigen eine signifikante Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad und eine starke Stauchung der beobachteten Halbkreise, erlauben aufgrund teilweise stark überlappender Bereiche der Ortskurven aber keine Identifikation, Trennung und Quantifizierung der Elektrodenprozesse. Die eDRT ermöglicht genau diese Analyse: Für die Anode werden drei charakteristische Merkmale sichtbar, welche aufgrund der DOL-Studie mit abnehmender charakteristischer Zeitkonstante dem Ladungstransport im Feststoff, dem Ladungsdurchtritt an der Elektrode-Elek-

⁴ www.ec-idea.uni-bayreuth.de, für nicht-kommerzielle Zwecke kostenlose Softwareumgebung zur Berechnung der DRT

trolyt-Grenzschicht und der SEI zugeordnet werden können. Die Kathode zeigt im Impedanzspektrum ein zusätzliches Merkmal bei sehr großen Frequenzen, welches mithilfe der eDRT als vierter Prozess identifiziert wird. Nach Stand der Wissenschaft handelt es sich hierbei um den Übergang zwischen Elektrodenmaterial und Stromableiter oder zwischen den Aktivmaterialpartikeln. Mit abnehmender charakteristischer Frequenz können außerdem SPI, Ladungsdurchtritt und Lithiumtransport im Aktivmaterial Merkmalen der Verteilungsfunktion zugewiesen werden.

Kapitel 4 beschreibt die Notwendigkeit der Modellierung von LIB, kategorisiert die hierzu verwendeten Ansätze und stellt zwei Modellkategorien, welche für die Einordnung des im Anschluss entwickelten Modells relevant sind, ausführlich vor. Hierzu zählen einerseits Ersatzschaltbilder, welche konzentrierte und verteilte elektrische Netzwerkelemente einsetzen, um das Klemmenverhalten der LIB zu charakterisieren und nachzubilden. Abhängig von den gewählten Elementen ist eine Korrelation dieser mit zellinternen, nicht messbaren Prozessen möglich. Somit können bei ausreichender Modellgüte zellinterne Zustände abgeschätzt werden. Da die verwendeten elektrischen Netzwerke keine örtliche Auflösung der LIB oder deren Komponenten beinhalten, können die Zustände nur global angegeben werden. In der Literatur ist bekannt, dass örtlich verteilte Prozesse das Elektrodenverhalten jedoch maßgeblich beeinflussen. Vorteil des Modells ist die einfache Parametrierbarkeit aufgrund der geringen Zahl an Elementen und der geringe Berechnungsaufwand, durch welchen ESB-Modelle typischerweise echtzeitfähig sind.

Bei der zweiten betrachteten Modellkategorie handelt es sich um einen physikalisch-chemisch motivierten Ansatz, welcher physikalische und elektrochemische Gleichungen nutzt, um das Verhalten der LIB zu beschreiben: Ladungs- und Massentransportprozesse werden durch partielle Differentialgleichungen beschrieben, die Ladungsdurchtrittsreaktion mithilfe der Butler-Volmer-Gleichung. Dadurch ist eine ortsabhängige Analyse der zellinternen Zustände möglich. Nachteilig ist der große Aufwand, welcher zur Bestimmung der Modellparameter notwendig ist, sowie die Rechenzeit, da aufgrund der PDGL aufwändige numerische Verfahren eingesetzt werden müssen. Dieses nach seinem Entwickler John Newman benannte Modell wird daher bevorzugt in der naturwissenschaftlichen und grundlegenden Forschung eingesetzt.

Die vorgestellten Ansätze erfüllen die oben genannten Anforderungen jeweils nur teilweise und konträr. Daher wird in Kapitel 5 das bisher beinahe ausschließlich im Frequenzbereich eingesetzte Leiterbahn- oder Kettenleitermodell in den Zeitbereich transformiert und für die Charakterisierung von porösen Elektroden angepasst. Für die Transformation ist eine Diskretisierung der differentiellen Elemente notwendig, wodurch implizit eine örtliche Diskretisierung für die Stromableiternormale und in der Pseudodimension des Aktivmaterial-Partikelradius entsteht. Somit werden mithilfe von konzentrierten Netzwerkelementen aufgrund der Modellstruktur Ortsinformationen über die elektrodeninternen Zustände gewonnen. Die eingesetzten Elemente sind durch die Beobachtungen aus der eDRT motiviert und charakterisieren mithilfe von Widerständen und Kondensatoren die oben genannten, identifizierten Prozesse. Für eine umfassende Analyse wird das Modell im Frequenz- und Zeitbereich unabhängig voneinander implementiert. Im Frequenzbereich lässt sich die Impedanz bzw. Übertragungsfunktion iterativ in Abhängigkeit der gewählten Diskretisierung formulieren und effizient berechnen. Im Zeitbereich entstehen aufgrund der reaktiven Elemente gewöhnliche Differentialgleichungen sowie durch Anwendung der Kirchhoff'schen Gesetze algebraische Zusammenhänge. Somit wird das TLM durch ein differentiell-algebraisches Gleichungssystem beschrieben, für dessen Lösung das linear-implizite Euler-Verfahren angewendet wird. Hierdurch können Simulationen im Zeitbereich mit geringer Rechenzeit und großer numerischer Stabilität durchgeführt werden.

Die Modellparametrierung erfolgt im Frequenzbereich anhand der auch für die eDRT verwendeten

Impedanzmessungen an Experimentalzellen. Aufgrund der geringen Zahl von acht voneinander unabhängigen Modellparametern für die Anode erfolgt die Parametrierung effizient und eindeutig. Als entscheidend für eine hohe Güte der Parametrierung, welche mithilfe einer mathematischen Optimierung durch Anpassen des Modells an die Messung erfolgt, stellte sich die Wahl der Diskretisierung heraus. Das zentrale Ergebnis einer ausführlichen Metaparameterstudie ist, dass ab einer ausreichend feinen Diskretisierung ein valider Wertebereich existiert, in welchem sich die Parameter nur marginal voneinander unterscheiden.

Die Gültigkeit des Modells und der Parameter wird nicht nur im Frequenzbereich durch Überprüfen der Abweichung zwischen Messung und Modell gewährleistet, sondern auch durch Validierungssimulationen im Zeitbereich. Durch ein Konstantstromprofil mit niedriger Dynamik und den UDDS-Fahrzyklus, welcher mit hoher Dynamik im Sekundentakt variierende Lastströme fordert, wird die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung überprüft. Analog zum Frequenzbereich zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der gewählten Diskretisierung. Während eine grobe Auflösung zu starken Abweichungen und numerischen Instabilitäten führt, erreicht die Abweichung ab 10 bis 15 diskreten Elementen ein Plateau. Da mit zunehmender Auflösung die Dimension des Gleichungssystems anwächst, wird eine Diskretisierung empfohlen, welche am Beginn des Plateaus liegt und so hohe Recheneffizienz mit geringer Abweichung zur Messung vereint. Der Vergleich mit einem ESB, welches auf die identische Weise parametrierung wurde, zeigt eine Reduktion des RMSE gegenüber dem Stand der Technik. Zudem fällt auf, dass sich die Parameter der Grenzflächenprozesse unterscheiden. Die des TLM sind deutlich kleiner als die des ESB und als aufgrund der Halbkreisdurchmesser der Impedanzspektren zu erwarten ist. Ursache hierfür ist die örtliche Verteilung der Grenzflächeneffekte und die Kopplung der parallel ablaufenden Vorgänge über den ionischen Widerstand des Elektrolyten innerhalb der Elektrode, welche die Impedanz des eigentlichen Grenzflächenvorgangs an den Klemmen größer erscheinen lassen als sie physikalisch ist. Hierdurch ist weiterhin gezeigt, dass nulldimensionale ESB nicht geeignet sind, örtlich verteilte Vorgänge in porösen Elektroden zu quantifizieren, da der Effekt der endlichen Elektrolytleitfähigkeit damit nicht abgebildet werden kann.

Die Ergebnisse einer studentischen Arbeit zeigen eine vergleichbare Güte auch für das Kathodenmodell. Zudem konnte gezeigt werden, dass der hochfrequente Halbkreis im Impedanzspektrum der Kathode vom Elektroden-Stromableiter-Übergang hervorgerufen wird. Das Vollzellmodell, welches durch die Subtraktion des Anoden- vom Kathodenmodell entsteht, wurde entwickelt und anhand der Halbzellmessungen parametrierung. Zeitbereichssimulationen zeigen jedoch ein im Vergleich zu den Halbzellen verändertes elektrochemisches Verhalten, welches mit einer verringerten Überspannung einhergeht. Daher ist eine spezifische Parametrierung des Vollzellmodells basierend auf Drei-Elektroden-Messungen notwendig. Aus technischen Gründen war im Rahmen dieser Arbeit eine solche Messung nicht durchführbar.

Die detaillierte Analyse der elektrodeninternen Zustände der Anode während des Fahrzyklus zeigen, dass sowohl die Elektrode als auch die Partikel als Tiefpass wirken. Die jeweilige Oberfläche wird bei dynamischen Lastwechseln wesentlich stärker belastet als die inneren Bereiche. Entsprechend ist die Stromaufteilung inhomogen, wodurch auch die DOL zwischen Partikeloberfläche und -zentrum auseinanderdriften und im stromlosen Zustand an den Klemmen Ausgleichsströme innerhalb der Elektrode zu beobachten sind. Im Bereich der Interkalationsstufen der Graphit-Ruhepotentialkennlinie kommt es aufgrund des großen Potentialgradienten bei geringem DOL-Unterschied zudem zu einer Homogenisierung der in den Bereichen geringer Steigung ausgebildeten Gradienten.

Praktische Anwendung findet das entwickelte, parametrierung und validierte Modell ebenfalls sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich. Im Letztgenannten ist in Kapitel 6 eine Studie zum modellbasierten

Elektrodendesign anhand des Impedanzverhaltens vorgestellt. Der eigentlichen Designvariation geht die Untersuchung des Einflusses einzelner Modellparameter auf die Elektrodenimpedanz voraus. Bemerkenswert ist der Einfluss des ionischen Widerstandes, welcher scheinbar zu einer Vergrößerung der Widerstände von Ladungstransfer und SEI führt. Hierdurch ist die oben getroffene Aussage bestätigt, dass eine nulldimensionale Charakterisierung poröser Elektroden keine quantitative Aussage einzelner Prozesse erlaubt.

Die Designstudien umfassen den Elektrolytwiderstand in Elektrode und Separator, die Dicke der Elektrode, deren Porosität, die Größe der Aktivmaterialpartikel sowie die Kalandrierung, welche sich sowohl auf die Dicke als auch auf die Porosität auswirkt. Durch die Herleitung geometrischer und elektrotechnischer Zusammenhänge werden die Modellparameter angepasst, um der entsprechenden Designvariation zu entsprechen. Aus den in Kapitel 6 gezogenen Schlüssen ist hervorzuheben, dass mit zunehmender Elektrodendicke deren Impedanz wider der Intuition monoton abnimmt. Die Ratenfähigkeit der Elektrode nimmt dennoch ab, da die Impedanz langsamer ab- als die Kapazität zunimmt. Hinsichtlich der Kalandrierung ist zu beobachten, dass eine weniger starke Verpressung des Elektrodenmaterials zu einer leichten Verringerung der Impedanz führen würde. Da dies gleichzeitig mit einem 70 % größerem Volumen der Elektrode einhergeht, ist die vom Hersteller gewählte Dicke und Porosität günstig hinsichtlich des Einsatzzwecks als Hochenergiezelle. Auch die weiteren Studien deuten darauf hin, dass die Elektrode nahe am Designoptimum entworfen ist. Einzig eine Verkleinerung der Partikel könnte die Impedanz weiter senken, ohne Volumen oder Gewicht der Zelle nachteilig zu beeinflussen. Durch kleinere Partikel ist jedoch eine schnellere Alterung aufgrund der größeren elektrochemisch aktiven Oberfläche zu erwarten.

Das Zeitbereichsmodell wird schließlich verwendet, um mittels modellprädiktiver Regelung die Anode unter Berücksichtigung des Auftretens von Lithium-Metallabscheidung (LM) in möglichst kurzer Zeit zu lithiieren. Hierzu wird kurz die Idee der MPC vorgestellt und anschließend eine einfache Kostenfunktion definiert, welche das Oberflächenpotential der Anode auf einen Wert nahe des Abscheidungs-potentials von metallischem Lithium regelt. Als Nebenbedingung ist der Maximalstrom begrenzt. Es resultiert eine Ladetrajektorie, welche nach Erreichen des Sollpotentials den Strom über der Zeit immer weiter reduziert und das Oberflächenpotential konstant hält. Eine empirische Studie und ein mathematischer Beweis zeigen, dass für das gegebene regelungstechnische Optimierungsproblem ein Horizont von 1 ausreicht, um die optimale Lösung zu finden. Demzufolge muss nur ein Zeitschritt prädiziert werden, wodurch die Rechenzeit um mehr als 99,8 % gegenüber dem Referenzfall reduziert werden kann. Durch eine geschickte Näherung der Prädiktion ist zudem eine explizite Lösung möglich, wodurch der numerische Optimierungsalgorithmus obsolet wird und Echtzeitfähigkeit des Schnellladealgorithmus erreicht wird.

Mit dieser Strategie kann das schnellstmögliche Laden unter vollständiger Vermeidung von LM erreicht werden. Eine weitere Verkürzung der Ladezeit geht unvermeidbar mit LM einher. Da diese unter Umständen aufgrund der Reversibilität in geringem Maße akzeptiert werden kann, wenn im Gegenzug die Ladedauer signifikant abnimmt, wird eine erweiterte Kostenfunktion eingeführt. Diese wiegt die erhöhte Ladedauer, welche direkt aus einem reduzierten Ladestrom folgt, gegen die Menge an LM ab. Hierzu werden ein integraler Anteil der LM in Form der metallisch abgeschiedenen Ladungsmenge, ein proportionaler Term in Form des im aktuellen Zeitschritt zur Abscheidung führenden Anteils des Stroms und ein differentieller Anteil in Form der Änderung des LM-Stroms als Strafterme für auftretende LM sowie die Abweichung vom maximalen Ladestrom als Strafterm für eine erhöhte Ladedauer verwendet. Durch die Gewichtung der einzelnen Terme können die jeweiligen Anteile in ihrer Auswirkung variiert werden. Eine Parameterstudie der Gewichtungsfaktoren zeigt, dass sich für jede Ladedauer eine im

Hinblick auf die Alterung optimale und gegebenenfalls mehrere nicht optimale Ladetrajektorien ergeben. Somit lässt sich bedarfsgerecht für jede verfügbare Ladedauer die optimale Ladetrajektorie durch entsprechende Wahl der Gewichtungsfaktoren einstellen.

Da die Modellparameter trotz größter Sorgfalt während der Parametrierung stets eine Abweichung von der physikalischen Realität aufweisen, wird mithilfe einer statistischen Studie eruiert, inwiefern die Parameterunsicherheit Einfluss auf die Schnellladung hat. Es zeigt sich, dass bei bis zu 20 % variierenden Parametern nur wenig LM auftritt. Eine Vergrößerung des Sicherheitsfaktors im Sinne eines größeren Abstandes des Potential-Sollwerts zum Abscheidungspotential von metallischem Lithium reduziert die Wahrscheinlichkeit auftretender LM weiter, führt gleichzeitig jedoch zu einem Anstieg der Ladedauer. Aufbauend auf dieser Arbeit werden bereits mehrere Forschungsprojekte durchgeführt. Einerseits wird das elektrische um ein bidirektional gekoppeltes thermisches Modell erweitert, um somit den Gültigkeitsbereich über isotherme Betrachtungen hinaus zu erweitern. Außerdem soll ein an das Modell adaptierter Algorithmus zur Zustandsschätzung implementiert werden, mithilfe dessen das Modell im BMS eingesetzt werden kann. Zukünftig wird das Modell weiterhin für die Entwicklung von Elektroden mit Beimischung von Festelektrolyten verwendet, um diese zu charakterisieren und deren Design zu optimieren. Mit einem erweiterten LM-Modell kann zudem die Genauigkeit der Vorhersage von LM verbessert werden. Schließlich kann durch ein elektrochemisch-physikalisch motiviertes und numerisch stabiles Hysterese-Modell auch der Einfluss der Spannungshysterese der Ruhespannungskennlinie berücksichtigt werden, um die Modellgüte weiter zu erhöhen.

Literaturverzeichnis

- [1] Jossen, A.; Weydanz, W.: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, 2. überarbeitete Auflage*, ger, 2. Aufl., Cuviller Verlag, Göttingen, 2019
- [2] Korthauer, R.: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, ger, Korthauer, Reiner (editor.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg und s.l., 2013, 7 S.
- [3] Oudalov, A.; Cherkaoui, R.; Beguin, A.: (*Sizing and Optimal Operation of Battery Energy Storage System for Peak Shaving Application*), In: *2007 IEEE Lausanne Powertech, Lausanne, Switzerland, 1 - 5 July 2007*, 2007 IEEE Power Tech (Lausanne, Switzerland), Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE Lausanne PowerTech und Power Tech, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, 2007, S. 621–625
- [4] Plett, G.: *Battery Management Systems, Volume I*, eng, Artech House, Norwood, 2015, 1343 S.
- [5] Petzl, M.: „Zerstörungsfreie Charakterisierung von Lithium-Plating in Lithium-Ionen-Batterien“, Ulm: Universität Ulm, 2015
- [6] Waldmann, T.; Hogg, B.-I.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review*, In: *Journal of Power Sources 384*, S. 107–124, 2018
- [7] Ahmed, S. et al. *Enabling fast charging – A battery technology gap assessment*, In: *Journal of Power Sources 367*, S. 250–262, 2017
- [8] Vielstich, W.; Hamann, C.H.: *Elektrochemie*, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 662 S.
- [9] Newman, J.S.; Thomas-Alyea, K.E.; Alyea, K.E.T.: *Electrochemical systems*, 3. ed., Wiley, New York NY u.a., 2004, XX, 647 S
- [10] Haselrieder, W.; Ivanov, S.; Christen, D.K.; Bockholt, H.; Kwade, A. *Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries*, In: *ECS Transactions 50 (26)*, S. 59–70, 2013
- [11] Meyer, C.; Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A. *Characterization of the calendering process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries*, In: *Journal of Materials Processing Technology 249*, S. 172–178, 2017
- [12] Julien, C.; Mauger, A.; Vijn, A.; Zaghbi, K.: *Lithium Batteries*, Springer International Publishing, Cham, 2016
- [13] Xu, K. *Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond*, In: *Chemical reviews 114 (23)*, S. 11503–11618, 2014
- [14] Goodenough, J.B.; Kim, Y. *Challenges for Rechargeable Li Batteries*, In: *Chemistry of Materials 22 (3)*, S. 587–603, 2010
- [15] Schönleber, M.: *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2017

- [16] Krimalowski, A.; Thelakkat, M. *Sequential Co-Click Reactions with Poly(glycidyl propargyl ether) toward Single-Ion Conducting Electrolytes*, In: *Macromolecules* 52 (11), S. 4042–4051, 2019
- [17] Ma, Q. et al. *Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-Delocalized Polyanion*, In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 55 (7), S. 2521–2525, 2016
- [18] Renaud Bouchet et al. *Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries*, In: *Nature Materials* 12 (5), S. 452–457, 2013
- [19] Murata, K.; Izuchi, S.; Yoshihisa, Y. *An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries*, In: *Electrochimica Acta* 45 (8-9), S. 1501–1508, 2000
- [20] Rosenbach, D.; Mödl, N.; Hahn, M.; Petry, J.; Danzer, M.A.; Thelakkat, M. *Synthesis and Comparative Studies of Solvent-Free Brush Polymer Electrolytes for Lithium Batteries*, In: *ACS Applied Energy Materials*, 2019
- [21] Li, J. et al. *Polymers in Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries*, In: *Advanced Energy Materials* 11 (15), S. 2003239, 2021
- [22] Armand, M. *Polymer solid electrolytes - an overview*, In: *Solid State Ionics* 9-10, S. 745–754, 1983
- [23] Hanft, D.; Exner, J.; Moos, R. *Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity*, In: *Journal of Power Sources* 361, S. 61–69, 2017
- [24] Cheng, L. et al. *Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes*, In: *ACS applied materials & interfaces* 7 (32), S. 17649–17655, 2015
- [25] Li, Y.; Han, J.-T.; Wang, C. an; Xie, H.; Goodenough, J.B. *Optimizing Li^+ conductivity in a garnet framework*, In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (30), S. 15357, 2012
- [26] Zhu, Y. et al. *Dopant-Dependent Stability of Garnet Solid Electrolyte Interfaces with Lithium Metal*, In: *Advanced Energy Materials* 9 (12), S. 1803440, 2019
- [27] Hahn, M.; Rosenbach, D.; Krimalowski, A.; Nazarenius, T.; Moos, R.; Thelakkat, M.; Danzer, M.A. *Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis*, In: *Electrochimica Acta* 344, S. 136060, 2020
- [28] Fu, C.; Venturi, V.; Kim, J.; Ahmad, Z.; Ells, A.W.; Viswanathan, V.; Helms, B.A. *Universal chemomechanical design rules for solid-ion conductors to prevent dendrite formation in lithium metal batteries*, In: *Nature materials* 19 (7), S. 758–766, 2020
- [29] Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A.J. *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*, In: *Journal of Power Sources* 163 (2), S. 1003–1039, 2007
- [30] Müller, V.; Scurtu, R.-G.; Richter, K.; Waldmann, T.; Memm, M.; Danzer, M.A.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite/NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 166 (15), A3796–A3805, 2019
- [31] Müller, V.: „Investigation of the influence of mechanical pressure on the aging and the expansion of silicon-containing lithium-ion batteries“, en, University of Bayreuth, 2020

-
- [32] Wu, Y.P.; Rahm, E.; Holze, R. *Carbon anode materials for lithium ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 114 (2), S. 228–236, 2003
- [33] Winter, M.; Besenhard, J.O.; Spahr, M.E.; Novák, P. *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, In: *Advanced Materials* 10 (10), S. 725–763, 1998
- [34] Daniel, C.; Besenhard, J.O.: *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011
- [35] Ohzuku, T.; Matoba, N.; Sawai, K. *Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry*, In: *Journal of Power Sources* 97-98, S. 73–77, 2001
- [36] Peled, E. *The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 126 (12), S. 2047–2051, 1979
- [37] Agubra, V.A.; Fergus, J.W. *The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode*, In: *Journal of Power Sources* 268, S. 153–162, 2014
- [38] Zhang, S.; Ding, M.S.; Xu, K.; Allen, J.; Jow, T.R. *Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes*, In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (12), A206, 2001
- [39] Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D.P. *A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 153 (2), S. 380–384, 2006
- [40] Lu, M.; Cheng, H.; Yang, Y. *A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells*, In: *Electrochimica Acta* 53 (9), S. 3539–3546, 2008
- [41] Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*, In: *Electrochimica Acta* 55 (22), S. 6332–6341, 2010
- [42] Legrand, N.; Knosp, B.; Desprez, P.; Lopicque, F.; Raël, S. *Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling*, In: *Journal of Power Sources* 245, S. 208–216, 2014
- [43] Schindler, S.; Bauer, M.; Petzl, M.; Danzer, M.A. *Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 304, S. 170–180, 2016
- [44] Yang, X.-G.; Leng, Y.; Zhang, G.; Ge, S.; Wang, C.-Y. *Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging*, In: *Journal of Power Sources* 360, S. 28–40, 2017
- [45] Zhang, S.S. *The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery*, In: *Journal of Power Sources* 161 (2), S. 1385–1391, 2006
- [46] Zhang, S.S.; Xu, K.; Jow, T.R. *Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery*, In: *Journal of Power Sources* 160 (2), S. 1349–1354, 2006
- [47] Tomaszewska, A. et al. *Lithium-ion battery fast charging: A review*, In: *eTransportation* 1, S. 100011, 2019
- [48] Petzl, M.; Kasper, M.; Danzer, M.A. *Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study*, In: *Journal of Power Sources* 275, S. 799–807, 2015

- [49] Zinth, V.; Lüders, C. von; Hofmann, M.; Hattendorff, J.; Buchberger, I.; Erhard, S.; Rebelo-Kornmeier, J.; Jossen, A.; Gilles, R. *Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction*, In: *Journal of Power Sources* 271, S. 152–159, 2014
- [50] Birkl, C.R.; Roberts, M.R.; McTurk, E.; Bruce, P.G.; Howey, D.A. *Degradation diagnostics for lithium ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 341, S. 373–386, 2017
- [51] Schindler, S.; Danzer, M.A. *A novel mechanistic modeling framework for analysis of electrode balancing and degradation modes in commercial lithium-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 343, S. 226–236, 2017
- [52] Vetter, J. et al. *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 147 (1-2), S. 269–281, 2005
- [53] Schipper, F.; Erickson, E.M.; Erk, C.; Shin, J.-Y.; Chesneau, F.F.; Aurbach, D. *Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1), A6220–A6228, 2017
- [54] Noh, H.-J.; Youn, S.; Yoon, C.S.; Sun, Y.-K. *Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 233, S. 121–130, 2013
- [55] Park, M.; Zhang, X.; Chung, M.; Less, G.B.; Sastry, A.M. *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 195 (24), S. 7904–7929, 2010
- [56] Schindler, S.: „Diskrete elektrochemische Modellierung und experimentelle Identifikation von Lithium-Ionen-Zellen basierend auf Halbzellpotentialen“, Elektrische Energiesysteme, Dissertation, Bayreuth: Universität Bayreuth, 235 S.
- [57] Deutsches Institut für Normung e.V., Hrsg.: *Elektrische Straßenfahrzeuge - Batteriesysteme - Anforderungen an die Gestaltung von Lithium-Ionen Batteriezellen*, DIN, Version 2016-3, 5. Feb. 2016
- [58] Raccichini, R.; Amores, M.; Hinds, G. *Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries, A Diagnostic Perspective*, In: *Batteries* 5 (1), S. 12, 2019
- [59] 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 (2), A80–A87, 2016
- [60] Guo, D.; Yang, G.; Zhao, G.; Yi, M.; Feng, X.; Han, X.; Lu, L.; Ouyang, M. *Determination of the Differential Capacity of Lithium-Ion Batteries by the Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectra*, In: *Energies* 13 (4), S. 915, 2020
- [61] Schönleber, M.; Ivers-Tiffée, E. *The Distribution Function of Differential Capacity as a new tool for analyzing the capacitive properties of Lithium-Ion batteries*, In: *Electrochemistry Communications* 61, S. 45–48, 2015
- [62] 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, S. 250–259, 2017
- [63] Mao, J.; Tiedemann, W.; Newman, J. *Simulation of temperature rise in Li-ion cells at very high currents*, In: *Journal of Power Sources* 271, S. 444–454, 2014

-
- [64] Kindermann, F.M.; Noel, A.; Erhard, S.V.; Jossen, A. *Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements*, In: *Electrochimica Acta* 185, S. 107–116, 2015
- [65] Atkins, P.W.; Paula, J. de; Keeler, J.: *Atkins' physical chemistry*, eng, Eleventh edition, Atkins, Peter W. (VerfasserIn) De Paula, Julio (VerfasserIn) Keeler, James (VerfasserIn) Atkins, Peter W. (VerfasserIn) De Paula, Julio (VerfasserIn) Keeler, James (VerfasserIn), Oxford University Press, Oxford und New York, 2018, 908 S.
- [66] Doyle, M.; Fuller, T.F.; Newman, J. *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (6), S. 1526, 1993
- [67] Fuller, T.F.; Doyle, M.; Newman, J. *Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1), S. 1, 1994
- [68] Gerschler, J.B.; Sauer, D.U. *Investigation of Open-Circuit-Voltage Behaviour of Lithium-Ion Batteries with Various Cathode Materials under Special Consideration of Voltage Equalisation Phenomena*, In: *International Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium EVS24*, 2009
- [69] Tjandra, R.; Thanagasundram, S.; Tseng, K.J.; Jossen, A.: (*Improved lithium-ion battery model with hysteresis effect*), In: *IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), 2014, 15 - 18 June 2014, Adoba Hotel Dearborn/Detroit, Dearborn, Michigan, USA*, 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC) (Dearborn, MI), Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE Transportation Electrification Conference and Expo und ITEC, IEEE, Piscataway, NJ, 2014, S. 1–8
- [70] Dreyer, W.; Jannik, J.; Guhlke, C.; Huth, R.; Moskon, J.; Gaberscek, M. *The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries*, In: *Nature materials* 9 (5), S. 448–453, 2010
- [71] Schmalzl, T.: „Diskrete Elektrochemische Modellierung einer Lithium-Ionen-Batterie mit NMC-Kathode“, Elektrische Energiesysteme, Masterarbeit, Bayreuth: Universität Bayreuth, 2021-01-11
- [72] Rodrigues, M.-T.F.; Kalaga, K.; Trask, S.E.; Dees, D.W.; Shkrob, I.A.; Abraham, D.P. *Fast Charging of Li-Ion Cells: Part I. Using Li/Cu Reference Electrodes to Probe Individual Electrode Potentials*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (6), A996–A1003, 2019
- [73] Schindler, S.; Bauer, M.; Cheetamun, H.; Danzer, M.A. *Fast charging of lithium-ion cells: Identification of aging-minimal current profiles using a design of experiment approach and a mechanistic degradation analysis*, In: *Journal of Energy Storage* 19, S. 364–378, 2018
- [74] Notten, P.; Veld, J.O.h.; van Beek, J. *Boostcharging Li-ion batteries: A challenging new charging concept*, In: *Journal of Power Sources* 145 (1), S. 89–94, 2005
- [75] Chen, L.-R.; Wu, S.-L.; Shieh, D.-T.; Chen, T.-R. *Sinusoidal-Ripple-Current Charging Strategy and Optimal Charging Frequency Study for Li-Ion Batteries*, In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 60 (1), S. 88–97, 2013
- [76] Guo, Z.; Liaw, B.Y.; Qiu, X.; Gao, L.; Zhang, C. *Optimal charging method for lithium ion batteries using a universal voltage protocol accommodating aging*, In: *Journal of Power Sources* 274, S. 957–964, 2015

- [77] Ayoub, E.; Karami, N.: (*Review on the charging techniques of a Li-Ion battery*), In: *2015 Third International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering (TAECE 2015)*, Beirut, Lebanon, 29 April - 1 May 2015, 2015 Third International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering (TAECE) (Beirut, Lebanon), International Conference on Technological Advances in Electrical, Electronics and Computer Engineering und TAECE, IEEE, Piscataway, NJ, 2015, S. 50–55
- [78] Shkrob, I.A.; Rodrigues, M.-T.F.; Abraham, D.P. *Fast Charging of Li-Ion Cells: Part V. Design and Demonstration of Protocols to Avoid Li-Plating*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 168 (1), S. 010512, 2021
- [79] Liu, Y.-H.; Luo, Y.-F. *Search for an Optimal Rapid-Charging Pattern for Li-Ion Batteries Using the Taguchi Approach*, In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 57 (12), S. 3963–3971, 2010
- [80] Maia, L.K.; Drünert, L.; La Mantia, F.; Zondervan, E. *Expanding the lifetime of Li-ion batteries through optimization of charging profiles*, In: *Journal of Cleaner Production* 225, S. 928–938, 2019
- [81] Waldmann, T.; Kasper, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments*, In: *Electrochimica Acta* 178, S. 525–532, 2015
- [82] Pu, X.; Liu, M.; Li, L.; Zhang, C.; Pang, Y.; Jiang, C.; Shao, L.; Hu, W.; Wang, Z.L. *Efficient Charging of Li-Ion Batteries with Pulsed Output Current of Triboelectric Nanogenerators*, In: *Advanced science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany)* 3 (1), S. 1500255, 2016
- [83] Perez, H.E.; Hu, X.; Dey, S.; Moura, S.J. *Optimal Charging of Li-Ion Batteries With Coupled Electro-Thermal-Aging Dynamics*, In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 66 (9), S. 7761–7770, 2017
- [84] Xavier, M.A.; Trimboli, M.S. *Lithium-ion battery cell-level control using constrained model predictive control and equivalent circuit models*, In: *Journal of Power Sources* 285, S. 374–384, 2015
- [85] Yin, Y.; Hu, Y.; Choe, S.-Y.; Cho, H.; Joe, W.T. *New fast charging method of lithium-ion batteries based on a reduced order electrochemical model considering side reaction*, In: *Journal of Power Sources* 423, S. 367–379, 2019
- [86] Yan, J.; Xu, G.; Qian, H.; Xu, Y.; Song, Z. *Model Predictive Control-Based Fast Charging for Vehicular Batteries*, In: *Energies* 4 (8), S. 1178–1196, 2011
- [87] Keil, P.; Schuster, S.F.; Wilhelm, J.; Travi, J.; Hauser, A.; Karl, R.C.; Jossen, A. *Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (9), A1872–A1880, 2016
- [88] Arbin Instruments: *LBT-21084 Specifications*, hrsg. von Arbin Instruments, Arbin Instruments
- [89] EPA- United States Environmental Protection Agency: *Emission Standards Reference Guide, EPA Urban Dynamometer Driving Schedule (UDDS)*, United States Environmental Protection Agency, 23.02.2017, URL: <https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/epa-urban-dynamometer-driving-schedule-udds>, Abrufdatum: 28.11.2018

-
- [90] Habedank, J.B.; Kraft, L.; Rheinfeld, A.; Krezdorn, C.; Jossen, A.; Zaeh, M.F. *Increasing the Discharge Rate Capability of Lithium-Ion Cells with Laser-Structured Graphite Anodes: Modeling and Simulation*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (7), A1563–A1573, 2018
- [91] Ovejas, V.J.; Cuadras, A. *State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells*, In: *Journal of Power Sources* 418, S. 176–185, 2019
- [92] Petzl, M.; Danzer, M.A. *Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries*, In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 28 (3), S. 675–681, 2013
- [93] Fleischhammer, M.; Waldmann, T.; Bisle, G.; Hogg, B.-I.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 274, S. 432–439, 2015
- [94] Severson, K.A. et al. *Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation*, In: *Nature Energy* 4 (5), S. 383–391, 2019
- [95] Heinze, J. *Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, In: *Angewandte Chemie* 96 (11), S. 823–840, 1984
- [96] Ivers-Tiffée, E.; Weber, A. *Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times*, In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 125 (4), S. 193–201, 2017
- [97] Illig, J.; Schmidt, J.P.; Weiss, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells*, In: *Journal of Power Sources* 239, S. 670–679, 2013
- [98] Hahn, M.; Schindler, S.; Triebs, L.-C.; Danzer, M.A. *Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems*, In: *Batteries* 5 (2), S. 43, 2019
- [99] Barsoukov, E. *Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes, In situ impedance investigation of thickness and potential dependence*, In: *Solid State Ionics* 116 (3-4), S. 249–261, 1999
- [100] Barsoukov, E.; Kim, J.H.; Yoon, C.O.; Lee, H. *Universal battery parameterization to yield a non-linear equivalent circuit valid for battery simulation at arbitrary load*, In: *Journal of Power Sources* 83 (1-2), S. 61–70, 1999
- [101] Illig, J.; Ender, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Modeling graphite anodes with serial and transmission line models*, In: *Journal of Power Sources* 282, S. 335–347, 2015
- [102] Graves, C.; Ebbesen, S.D.; Mogensén, M. *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells, Performance and durability*, In: *Solid State Ionics* 192 (1), S. 398–403, 2011
- [103] Weiß, A.; Schindler, S.; Galbiati, S.; Danzer, M.A.; Zeis, R. *Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra*, In: *Electrochimica Acta* 230, S. 391–398, 2017
- [104] Exner, J.; Fuierer, P.; Moos, R. *Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films*, In: *Thin Solid Films* 573, S. 185–190, 2014
- [105] Thomas, B.J.; Ward, L.C.; Cornish, B.H. *Bioimpedance spectrometry in the determination of body water compartments: Accuracy and clinical significance*, In: *Applied Radiation and Isotopes* 49 (5-6), S. 447–455, 1998

- [106] Barsoukov, E.; Macdonald, J.R., Hrsg.: *Impedance spectroscopy, Theory, experiment, and applications*, eng, Second edition, Barsoukov, Evgenij (editor of compilation,) Macdonald, James Ross (editor of compilation,) Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. publication, Hoboken, New Jersey, 2005, 595 S.
- [107] Kramers, M.H.A.: (*La diffusion de la lumière par les atomes*), In: *Atti Cong. Intern. Fisici, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, Bd. 2, 1927, S. 545–557
- [108] L. Kronig, R. de. *On the Theory of Dispersion of X-Rays*, In: *Journal of the Optical Society of America* 12 (6), S. 547, 1926
- [109] Kokam Co., L.: *Cell Specification Data, SLPB 526495*
- [110] Schindler, S.; Danzer, M.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, S. 157–166, 2017
- [111] Saidani, F.; Hutter, F.X.; Scurtu, R.-G.; Braunwarth, W.; Burghartz, J.N. *Lithium-ion battery models: a comparative study and a model-based powerline communication*, In: *Advances in Radio Science* 15, S. 83–91, 2017
- [112] Schmidt, J.P.; Berg, P.; Schönleber, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *The distribution of relaxation times as basis for generalized time-domain models for Li-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 221, S. 70–77, 2013
- [113] Jossen, A. *Fundamentals of battery dynamics*, In: *Journal of Power Sources* 154 (2), S. 530–538, 2006
- [114] Schichlein, H.; Müller, A.C.; Voigts, M.; Krügel, A.; Ivers-Tiffée, E. *Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells*, In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (8), S. 875–882, 2002
- [115] Sumi, H.; Yamaguchi, T.; Hamamoto, K.; Suzuki, T.; Fujishiro, Y.; Matsui, T.; Eguchi, K. *AC impedance characteristics for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells*, In: *Electrochimica Acta* 67, S. 159–165, 2012
- [116] Tikhonov, A.N.: *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, eng, Goncharsky, A. V. (BeteiligteR) Hazewinkel, M. (BeteiligteR), Springer Netherlands, Dordrecht, 2010, 1256 S.
- [117] Weese, J. *A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization*, In: *Computer Physics Communications* 69 (1), S. 99–111, 1992
- [118] Ciucci, F.; Chen, C. *Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data Using the Distribution of Relaxation Times, A Bayesian and Hierarchical Bayesian Approach*, In: *Electrochimica Acta* 167, S. 439–454, 2015
- [119] Wan, T.H.; Saccoccio, M.; Chen, C.; Ciucci, F. *Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution, Implementing Radial Basis Functions with DRTtools*, In: *Electrochimica Acta* 184, S. 483–499, 2015
- [120] Triebs, L.-C.: „Verteilung der Zeitkonstanten als Charakterisierungsmethode Elektrochemischer Systeme“, EES, Masterarbeit, Bayreuth: Universität Bayreuth, 2018-08-12
- [121] Wu, L. *A parameter choice method for Tikhonov regularization*, In: *ETNA. Electronic Transactions on Numerical Analysis [electronic only]* 16, S. 107–128, 2003

-
- [122] Kaipio, J.; Somersalo, E.: *Statistical and Computational Inverse Problems*, eng, Kaipio, Jari (VerfasserIn) Somersalo, Erkki (VerfasserIn), Springer Science+Business Media Inc, New York, NY, 2005, 339 S.
- [123] Lawson, C.L.; Hanson, R.J.: *Solving least squares problems*, eng, Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM 3600 Market Street Floor 6 Philadelphia PA 19104), Philadelphia, Pa, 1995, 337 S.
- [124] Gavriljuk, A.L.; Osinkin, D.A.; Bronin, D.I. *The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy*, In: *Russian Journal of Electrochemistry* 53 (6), S. 575–588, 2017
- [125] Davies, A.R.; Anderssen, R.S. *Optimisation in the regularisation ill-posed problems*, In: *The Journal of the Australian Mathematical Society. Series B. Applied Mathematics* 28 (1), S. 114–133, 1986
- [126] Saccoccio, M.; Wan, T.H.; Chen, C.; Ciucci, F. *Optimal Regularization in Distribution of Relaxation Times applied to Electrochemical Impedance Spectroscopy: Ridge and Lasso Regression Methods - A Theoretical and Experimental Study*, In: *Electrochimica Acta* 147, S. 470–482, 2014
- [127] Hansen, P.C. *Analysis of Discrete Ill-Posed Problems by Means of the L-Curve*, In: *SIAM Review* 34 (4), S. 561–580, 1992
- [128] Hansen, P.C.; O’Leary, D.P. *The Use of the L-Curve in the Regularization of Discrete Ill-Posed Problems*, In: *SIAM Journal on Scientific Computing* 14 (6), S. 1487–1503, 1993
- [129] Schadeck, U.; Hahn, M.; Gerdes, T.; Krenkel, W.; Danzer, M.A.; Moos, R. *Sodium Borosilicate Glass Separators as an Electrolyte Additive Donor for Improving the Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (14), A3416–A3424, 2019
- [130] Mandl, M.; Becherer, J.; Kramer, D.; Mönig, R.; Diemant, T.; Behm, R.J.; Hahn, M.; Böse, O.; Danzer, M.A. *Sodium metal anodes: Deposition and dissolution behaviour and SEI formation*, In: *Electrochimica Acta* 354, S. 136698, 2020
- [131] Illig, J.; Ender, M.; Chrobak, T.; Schmidt, J.P.; Klotz, D.; Ivers–Tiffée, E. *Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 159 (7), A952–A960, 2012
- [132] Boukamp, B.A. *A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Impedance Data Validation*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 142 (6), S. 1885, 1995
- [133] Danzer, M.A. *Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra*, In: *Batteries* 5 (3), S. 53, 2019
- [134] Andreas Ondrusek: „Untersuchung des Degradationsverhaltens von Direktmethanolbrennstoffzellen-Stacks durch Variation der Betriebsparameter und Betriebsstrategie“, Diplomarbeit, Bayreuth: Universität Bayreuth, 2017-09-28
- [135] Aurbach, D. *Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 89 (2), S. 206–218, 2000
- [136] Bisquert, J.; Grätzel, M.; Wang, Q.; Fabregat-Santiago, F. *Three-channel transmission line impedance model for mesoscopic oxide electrodes functionalized with a conductive coating*, In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (23), S. 11284–11290, 2006

- [137] Doyle, M.; Meyers, J.P.; Newman, J. *Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (1), S. 99, 2000
- [138] Boukamp, B.A. *Derivation of a Distribution Function of Relaxation Times for the (fractal) Finite Length Warburg*, In: *Electrochimica Acta* 252, S. 154–163, 2017
- [139] Levi, M.D.; Aurbach, D. *Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium*, In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (23), S. 4630–4640, 1997
- [140] Piao, T. *Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (8), S. 2794, 1999
- [141] Katzer, F.; Danzer, M.A. *Analysis and detection of lithium deposition after fast charging of lithium-ion batteries by investigating the impedance relaxation*, In: *Journal of Power Sources* 503, S. 230009, 2021
- [142] Fuchs, G.; Willenberg, L.; Ringbeck, F.; Sauer, D.U. *Post-Mortem Analysis of Inhomogeneous Induced Pressure on Commercial Lithium-Ion Pouch Cells and Their Effects*, In: *Sustainability* 11 (23), S. 6738, 2019
- [143] Carelli, S.; Quarti, M.; Yagci, M.C.; Bessler, W.G. *Modeling and Experimental Validation of a High-Power Lithium-Ion Pouch Cell with LCO/NCA Blend Cathode*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (13), A2990–A3003, 2019
- [144] Mayur, M.; Yagci, M.C.; Carelli, S.; Margulies, P.; Velten, D.; Bessler, W.G. *Identification of stoichiometric and microstructural parameters of a lithium-ion cell with blend electrode*, In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (42), S. 23672–23684, 2019
- [145] Hahn, M.; Schiela, A.; Mößle, P.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Revealing inhomogeneities in electrode lithiation using a real-time discrete electro-chemical model*, In: *Journal of Power Sources* 477, S. 228672, 2020
- [146] Binder GmbH: *Datenblatt MK 115*, 2017
- [147] Binder GmbH: *Datenblatt KT 53*, 2020
- [148] Arbin Instruments: *Datenblatt LBT 21084*, 2017
- [149] Arbin Instruments: *Datenblatt LBT 20084*, 2019
- [150] ZAHNER-elektrik GmbH & Co.KG: *Datenblatt ZENNIUM pro*, 2021
- [151] C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH: *Datenblattt Gamry Interface 1010E*, 2019
- [152] Katzer, F.; Jahn, L.; Hahn, M.; Danzer, M.A. *Model-based lithium deposition detection method using differential voltage analysis*, In: *Journal of Power Sources* 512, S. 230449, 2021
- [153] Haregewoin, A.M.; Wotango, A.S.; Hwang, B.-J. *Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives*, In: *Energy Environ. Sci.* 9 (6), S. 1955–1988, 2016
- [154] Jung, S.-K.; Gwon, H.; Hong, J.; Park, K.-Y.; Seo, D.-H.; Kim, H.; Hyun, J.; Yang, W.; Kang, K. *Understanding the Degradation Mechanisms of LiNi 0.5 Co 0.2 Mn 0.3 O 2 Cathode Material in Lithium Ion Batteries*, In: *Advanced Energy Materials* 4 (1), S. 1300787, 2014
- [155] Lee, T.J.; Kim, H.-s.; Hwang, H.S.; Soon, J.; Jung, J.; Ryu, J.H.; Oh, S.M. *Solid Permeable Interface (SPI) on a High-Voltage Positive Electrode of Lithium-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (3), A575–A583, 2018

-
- [156] Leng, Y.; Ge, S.; Marple, D.; Yang, X.-G.; Bauer, C.; Lamp, P.; Wang, C.-Y. *Electrochemical Cycle-Life Characterization of High Energy Lithium-Ion Cells with Thick Li(Ni 0.6 Mn 0.2 Co 0.2)O₂ and Graphite Electrodes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (6), A1037–A1049, 2017
- [157] Li, T.; Yuan, X.-Z.; Zhang, L.; Song, D.; Shi, K.; Bock, C. *Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries*, In: *Electrochemical Energy Reviews* 3 (1), S. 43–80, 2020
- [158] Shafiei Sabet, P.; Sauer, D.U. *Separation of predominant processes in electrochemical impedance spectra of lithium-ion batteries with nickel-manganese-cobalt cathodes*, In: *Journal of Power Sources* 425, S. 121–129, 2019
- [159] Xia, J.; Ma, L.; Nelson, K.J.; Nie, M.; Lu, Z.; Dahn, J.R. *A Study of Li-Ion Cells Operated to 4.5 V and at 55°C*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (10), A2399–A2406, 2016
- [160] Xu, R.; Vasconcelos, L.S. de; Shi, J.; Li, J.; Zhao, K. *Disintegration of Meatball Electrodes for LiNi_xMn_yCo_zO₂ Cathode Materials*, In: *Experimental Mechanics* 58 (4), S. 549–559, 2018
- [161] Gaberscek, M.; Moskon, J.; Erjavec, B.; Dominko, R.; Jamnik, J. *The Importance of Interphase Contacts in Li Ion Electrodes: The Meaning of the High-Frequency Impedance Arc*, In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 11 (10), A170, 2008
- [162] Fang, W.; Ramadass, P.; Zhang, Z. *Study of internal short in a Li-ion cell-II. Numerical investigation using a 3D electrochemical-thermal model*, In: *Journal of Power Sources* 248, S. 1090–1098, 2014
- [163] Greve, L.; Fehrenbach, C. *Mechanical testing and macro-mechanical finite element simulation of the deformation, fracture, and short circuit initiation of cylindrical Lithium ion battery cells*, In: *Journal of Power Sources* 214, S. 377–385, 2012
- [164] Liu, K.; Hu, X.; Wei, Z.; Li, Y.; Jiang, Y. *Modified Gaussian Process Regression Models for Cyclic Capacity Prediction of Lithium-Ion Batteries*, In: *IEEE Transactions on Transportation Electrification* 5 (4), S. 1225–1236, 2019
- [165] Hu, X.; Li, S.E.; Yang, Y. *Advanced Machine Learning Approach for Lithium-Ion Battery State Estimation in Electric Vehicles*, In: *IEEE Transactions on Transportation Electrification* 2 (2), S. 140–149, 2016
- [166] Kandasamy, N.; Badrinarayanan, R.; Kanamarlapudi, V.; Tseng, K.; Soong, B.-H. *Performance Analysis of Machine-Learning Approaches for Modeling the Charging/Discharging Profiles of Stationary Battery Systems with Non-Uniform Cell Aging*, In: *Batteries* 3 (4), S. 18, 2017
- [167] Kang, L.; Zhao, X.; Ma, J. *A new neural network model for the state-of-charge estimation in the battery degradation process*, In: *Applied Energy* 121, S. 20–27, 2014
- [168] O’Gorman, C.C.; Ingersoll, D.; Jungst, R.G.; Paez, T.L.: *(Artificial neural network simulation of battery performance)*, In: *Proceedings of the Thirty-First Hawaii International Conference on System Sciences*, Thirty-First Hawaii International Conference on System Sciences (Kohala Coast, HI, USA), IEEE Comput. Soc, 6-9 Jan. 1998, S. 115–121
- [169] Führer, A.; Heidemann, K.; Nerreter, W.: *Stationäre Vorgänge, Mit 72 durchgerechneten Beispielen, 62 Praxisbezügen und 149 Aufgaben mit Lösungen*, ger, 9., aktualisierte Aufl., Hanser, München, 2012, 284 S.
- [170] Führer, A.; Heidemann, K.; Nerreter, W.: *Grundgebiete der Elektrotechnik. Band 2: Zeitabhängige Vorgänge*, 10., neu bearbeitete Auflage, 2019, 1Online-Ressource (320 Seiten)

- [171] Li, S.; Cheng, X.: (*A comparative study on RC models of lithium-ion battery*), In: *2014 IEEE Conference and Expo Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific)*, 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific) (Beijing, China), IEEE, 2014, S. 1–4
- [172] Guenther, C.; Barillas, J.K.; Stumpp, S.; Danzer, M.A.: (*A dynamic battery model for simulation of battery-to-grid applications*), In: *3rd IEEE PES International Conference and Exhibition on Innovative Smart Grid Technologies (ISGT Europe), 2012, 14 - 17 Oct. 2012, Berlin, Germany*, 2012 3rd IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies Europe (ISGT Europe) (Berlin, Germany), Power & Energy Society, IEEE PES International Conference and Exhibition on Innovative Smart Grid Technologies - Europe und ISGT Europe, IEEE, Piscataway, NJ, 2012, S. 1–7
- [173] Nguyen, T.Q.; Breitkopf, C. *Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data*, In: *Journal of The Electrochemical Society 165 (14)*, E826–E831, 2018
- [174] Motupally, S. *Proton Diffusion in Nickel Hydroxide Films*, In: *Journal of The Electrochemical Society 142 (5)*, S. 1401, 1995
- [175] Hairer, E.; Nørsett, S.P.; Wanner, G.: *Solving Ordinary Differential Equations I, Nonstiff problems*, eng, 2., rev. ed., 3. printing, Springer, Berlin, 2008, 528 S.
- [176] Plett, G.: *Battery Management Systems, Volume II*, eng, Artech House, Norwood, 2015, 1329 S.
- [177] Hu, X.; Li, S.; Peng, H. *A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources 198*, S. 359–367, 2012
- [178] Buller, S.: *Impedance-based simulation models for energy storage devices in advanced automotive power systems*, Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2002, eng, Shaker, Aachen, 2003, 138 S.
- [179] Buller, S.; Thele, M.; Karden, E.; Doncker, R.W. de. *Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications*, In: *Journal of Power Sources 113 (2)*, S. 422–430, 2003
- [180] Greenleaf, M.; Li, H.; Zheng, J.P. *Modeling of Li_xFePO_4 Cathode Li-Ion Batteries Using Linear Electrical Circuit Model*, In: *IEEE Transactions on Sustainable Energy 4 (4)*, S. 1065–1070, 2013
- [181] Hu, X.; Stanton, S.; Cai, L.; White, R.E. *Model order reduction for solid-phase diffusion in physics-based lithium ion cell models*, In: *Journal of Power Sources 218*, S. 212–220, 2012
- [182] Samad, N.A.; Wang, B.; Siegel, J.B.; Stefanopoulou, A.G. *Parameterization of Battery Electro-thermal Models Coupled With Finite Element Flow Models for Cooling*, In: *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control 139 (7)*, S. 071003, 2017
- [183] Rahn, C.D.; Wang, Z.: *Battery systems engineering*, eng, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, 2013, 237 S.
- [184] Klee Barillas, J.; Li, J.; Günther, C.; Danzer, M.A. *A comparative study and validation of state estimation algorithms for Li-ion batteries in battery management systems*, In: *Applied Energy 155*, S. 455–462, 2015
- [185] He, H.; Zhang, X.; Xiong, R.; Xu, Y.; Guo, H. *Online model-based estimation of state-of-charge and open-circuit voltage of lithium-ion batteries in electric vehicles*, In: *Energy 39 (1)*, S. 310–318, 2012

-
- [186] Farmann, A.; Sauer, D.U. *A comprehensive review of on-board State-of-Available-Power prediction techniques for lithium-ion batteries in electric vehicles*, In: *Journal of Power Sources* 329, S. 123–137, 2016
- [187] Sepasi, S.; Ghorbani, R.; Liaw, B.Y. *A novel on-board state-of-charge estimation method for aged Li-ion batteries based on model adaptive extended Kalman filter*, In: *Journal of Power Sources* 245, S. 337–344, 2014
- [188] Gantenbein, S.; Weiss, M.; Ivers-Tiffée, E. *Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I*, In: *Journal of Power Sources* 379, S. 317–327, 2018
- [189] Gomadam, P.M.; Weidner, J.W.; Dougal, R.A.; White, R.E. *Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems*, In: *Journal of Power Sources* 110 (2), S. 267–284, 2002
- [190] Paxton, B. *Modeling of Nickel/Metal Hydride Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (11), S. 3818, 1997
- [191] Ning, G.; White, R.E.; Popov, B.N. *A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries*, In: *Electrochimica Acta* 51 (10), S. 2012–2022, 2006
- [192] Chiu, K.-C.; Lin, C.-H.; Yeh, S.-F.; Lin, Y.-H.; Chen, K.-C. *An electrochemical modeling of lithium-ion battery nail penetration*, In: *Journal of Power Sources* 251, S. 254–263, 2014
- [193] Santhanagopalan, S.; Ramadass, P.; Zhang, J. *Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell*, In: *Journal of Power Sources* 194 (1), S. 550–557, 2009
- [194] Wang, S.; Lu, L.; Liu, X. *A simulation on safety of LiFePO₄/C cell using electrochemical-thermal coupling model*, In: *Journal of Power Sources* 244, S. 101–108, 2013
- [195] Zhao, W.; Luo, G.; Wang, C.-Y. *Modeling Internal Shorting Process in Large-Format Li-Ion Cells*, In: *Journal of the Electrochemical Society* 162 (7), A1352–A1364, 2015
- [196] Bernardi, D.M.; Gu, H.; Schoene, A.Y. *Two-Dimensional Mathematical Model of a Lead-Acid Cell*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (8), S. 2250, 1993
- [197] Hahn, M.: „Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen für Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen für Hochstromanwendungen im Motorsportbereich“, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, Masterarbeit, München: Technische Universität München, 2017-01-18
- [198] Baker, D.R.; Verbrugge, M.W. *Modeling Overcharge at Graphite Electrodes: Plating and Dissolution of Lithium*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 167 (1), S. 013504, 2020
- [199] Smith, K.; Wang, C.-Y. *Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles*, In: *Journal of Power Sources* 161 (1), S. 628–639, 2006
- [200] Erhard, S.V.; Osswald, P.J.; Wilhelm, J.; Rheinfeld, A.; Kosch, S.; Jossen, A. *Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (14), A2707–A2719, 2015
- [201] Erhard, S.V. et al. *Simulation and Measurement of the Current Density Distribution in Lithium-Ion Batteries by a Multi-Tab Cell Approach*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1), A6324–A6333, 2017
- [202] Rheinfeld, A.; Sturm, J.; Noel, A.; Wilhelm, J.; Kriston, A.; Pfrang, A.; Jossen, A. *Quasi-Isothermal External Short Circuit Tests Applied to Lithium-Ion Cells: Part II. Modeling and Simulation*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2), A151–A177, 2019

- [203] Sturm, J.; Ludwig, S.; Zwirner, J.; Ramirez-Garcia, C.; Heinrich, B.; Horsche, M.F.; Jossen, A. *Suitability of physicochemical models for embedded systems regarding a nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion battery*, In: *Journal of Power Sources* 436, S. 226834, 2019
- [204] Heaviside, O.: *Electrical Papers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2011
- [205] Romeo, F.; Santomauro, M. *Time-Domain Simulation of n Coupled Transmission Lines*, In: *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 35 (2), S. 131–137, 1987
- [206] Sadiku, M.; Agba, L.C. *A simple introduction to the transmission-line modeling*, In: *IEEE Transactions on Circuits and Systems* 37 (8), S. 991–999, 1990
- [207] Wilcox, D.J.; Condon, M. *Time-domain model for multiconductor power transmission lines*, In: *IEE Proceedings - Generation, Transmission and Distribution* 145 (4), S. 473, 1998
- [208] Euler, J.; Nonnenmacher, W. *Stromverteilung in porösen Elektroden*, In: *Electrochimica Acta* 2 (4), S. 268–286, 1960
- [209] Levie, R. de. *On porous electrodes in electrolyte solutions*, In: *Electrochimica Acta* 8 (10), S. 751–780, 1963
- [210] Cachet, C.; Wiart, R. *Couple axial gradients of potential and concentration in a cylindrical pore electrode, An impedance model*, In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 195 (1), S. 21–37, 1985
- [211] Jamnik, J.; Maier, J.; Pejovnik, S. *A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors*, In: *Electrochimica Acta* 44 (24), S. 4139–4145, 1999
- [212] Qu, D. *The ac impedance studies for porous MnO₂ cathode by means of modified transmission line model*, In: *Journal of Power Sources* 102 (1-2), S. 270–276, 2001
- [213] Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W.A.; Gasteiger, H.A. *Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (7), A1373–A1387, 2016
- [214] Witzenhausen, H.; Kabitz, S.; Sauer, D.U.: *(Coupled thermal and impedance based spatially resolved electric model for fault analysis of lithium ion battery modules)*, In: *Electrical systems for aircraft, railway and ship propulsion (ESARS), 2012, 16 - 18 Oct. 2012, Bologna, Italy ; [2nd International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway and Ship Propulsion, 2012 Electrical Systems for Aircraft, Railway and Ship Propulsion (ESARS) (Bologna, Italy), IEEE Power & Energy Society u. a., IEEE, Piscataway, NJ, 2012, S. 1–6*
- [215] Witzenhausen, H.: „Elektrische Batteriespeichermodelle: Modellbildung, Parameteridentifikation und Modellreduktion“, Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe, Dissertation, Aachen: RWTH Aachen, 2017
- [216] Smith, K.; Wang, C.-Y. *Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles*, In: *Journal of Power Sources* 160 (1), S. 662–673, 2006
- [217] Peterson, S.W.; Wheeler, D.R. *Direct Measurements of Effective Electronic Transport in Porous Li-Ion Electrodes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 161 (14), A2175–A2181, 2014
- [218] Doyle, M.; Fuller, T.F.; Newman, J. *The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells*, In: *Electrochimica Acta* 39 (13), S. 2073–2081, 1994
- [219] Sturm, J.; Rheinfeld, A.; Zilberman, I.; Spingler, F.B.; Kosch, S.; Frie, F.; Jossen, A. *Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging*, In: *Journal of Power Sources* 412, S. 204–223, 2019

-
- [220] Valøen, L.O.; Reimers, J.N. *Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 152 (5), A882, 2005
- [221] Jacobsen, T.; West, K. *Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry*, In: *Electrochimica Acta* 40 (2), S. 255–262, 1995
- [222] Hahn, M.; Grüne, L.; Plank, C.; Katzer, F.; Rütther, T.; Jahn, L.; Danzer, M.A. *Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model*, In: *Journal of Energy Storage* 42, S. 103056, 2021
- [223] Schwarz, H.R.; Köckler, N.: *Numerische Mathematik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011
- [224] Marsden, J.E.; Sirovich, L.; Golubitsky, M.; Antman, S.S.; Deuffhard, P.; Bornemann, F.: *Scientific Computing with Ordinary Differential Equations*, Springer New York, New York, NY, 2002
- [225] Hosea, M.E.; Shampine, L.F. *Analysis and implementation of TR-BDF2*, In: *Applied Numerical Mathematics* 20 (1-2), S. 21–37, 1996
- [226] Shampine, L.F.; Reichelt, M.W.; Kierzenka, J.A. *Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink*, In: *SIAM Review* 41 (3), S. 538–552, 1999
- [227] Coleman, T.F.; Li, Y. *An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds*, In: *SIAM Journal on Optimization* 6 (2), S. 418–445, 1996
- [228] Coleman, T.F.; Li, Y. *On the convergence of interior-reflective Newton methods for nonlinear minimization subject to bounds*, In: *Mathematical Programming* 67 (1-3), S. 189–224, 1994
- [229] Mathworks: *Dokumentation lsqnonlin*, URL: <https://de.mathworks.com/help/optim/ug/lsqnonlin.html#buuhch7-options>, Abrufdatum: 07.12.2020
- [230] Ohzuku, T.; Iwakoshi, Y.; Sawai, K. *Formation of Lithium–Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 140 (9), S. 2490–2498, 1993
- [231] Bitzer, B.; Gruhle, A. *A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness*, In: *Journal of Power Sources* 262, S. 297–302, 2014
- [232] Lee, J.H.; Lee, H.M.; Ahn, S. *Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles—thin rectangular lithium ion and polymer cells*, In: *Journal of Power Sources* 119-121, S. 833–837, 2003
- [233] Doyle, M.; Newman, J.; Gozdz, A.S.; Schmutz, C.N.; Tarascon, J.-M. *Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (6), S. 1890–1903, 1996
- [234] Bates, A.; Mukherjee, S.; Schuppert, N.; Son, B.; Kim, J.G.; Park, S. *Modeling and simulation of 2D lithium-ion solid state battery*, In: *International Journal of Energy Research* 39 (11), S. 1505–1518, 2015
- [235] Wang, J.: *Real-time embedded systems*, eng, Wang, Jiacun (VerfasserIn), John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, USA, 2017, 1 S.
- [236] Campestrini, C.; Kosch, S.; Jossen, A. *Influence of change in open circuit voltage on the state of charge estimation with an extended Kalman filter*, In: *Journal of Energy Storage* 12, S. 149–156, 2017

- [237] M. Farkhondeh; M. Safari; M. Pritzker; M. Fowler; Taeyoung Han; Jasmine Wang; C. Delacourt. *Full-Range Simulation of a Commercial LiFePO₄ Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 161 (3), A201, 2013
- [238] Plank, C.: „Ortsaufgelöste elektrochemisch-thermische Modellierung von Graphitelektroden mit variabler Diskretisierung“, Lehrstuhl für elektrische Energiesysteme, Masterarbeit, Bayreuth: Universität Bayreuth, 2020-06-24
- [239] Antartis, D.; Dillon, S.; Chasiotis, I. *Effect of porosity on electrochemical and mechanical properties of composite Li-ion anodes*, In: *Journal of Composite Materials* 49 (15), S. 1849–1862, 2015
- [240] Petzl, M.; Danzer, M.A. *Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 254, S. 80–87, 2014
- [241] Uhlmann, C.; Illig, J.; Ender, M.; Schuster, R.; Ivers-Tiffée, E. *In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells*, In: *Journal of Power Sources* 279, S. 428–438, 2015
- [242] Lunze, J.: *Regelungstechnik 1, Systemtheoretische Grundlagen, Analyse und Entwurf einschleifiger Regelungen*, ger, 8., neu bearb. Aufl., Springer Berlin, Berlin, 2010, 710 S.
- [243] Grüne, L.; Pannek, J.: *Nonlinear model predictive control, Theory and algorithms*, eng, Second edition, Grüne, Lars (VerfasserIn) Pannek, Jürgen (VerfasserIn), Springer, Cham, 2017, 456 S.
- [244] Suresh, R.; Rengaswamy, R. *Modeling and control of battery systems. Part II: A model predictive controller for optimal charging*, In: *Computers & Chemical Engineering* 119, S. 326–335, 2018
- [245] Yin, Y.; Choe, S.-Y. *Actively temperature controlled health-aware fast charging method for lithium-ion battery using nonlinear model predictive control*, In: *Applied Energy* 271, S. 115232, 2020
- [246] Zou, C.; Hu, X.; Wei, Z.; Wik, T.; Egardt, B. *Electrochemical Estimation and Control for Lithium-Ion Battery Health-Aware Fast Charging*, In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 65 (8), S. 6635–6645, 2018
- [247] Li, Y.; Vilathgamuwa, M.; Wikner, E.; Wei, Z.; Zhang, X.; Thiringer, T.; Wik, T.; Zou, C. *Electrochemical Model-Based Fast Charging: Physical Constraint-Triggered PI Control*, In: *IEEE Transactions on Energy Conversion*, S. 1, 2021
- [248] Lüders, C. von; Keil, J.; Webersberger, M.; Jossen, A. *Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries*, In: *Journal of Power Sources* 414, S. 41–47, 2019

Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeines Funktionsprinzip einer Sekundärbatterie mit anionischem oder kationischem Austauschion.	5
1.2	Veranschaulichung der verschiedenen IS von Lithium in Graphit. Größen der Atome (Kohlenstoff in Schwarz, Lithium grün) sowie deren Abstände nicht maßstäblich. Nach [2; 33].	9
1.3	Exemplarische Darstellung der Ruhespannungskennlinie einer Graphit-Elektrode in Abhängigkeit des DOL.	10
1.4	LIB-Zellen verschiedener Bauformen: Rundzelle (a), prismatische Zelle (b) und Pouch-Zelle (c).	14
1.5	Veranschaulichung des stark begrenzten, zulässigen Betriebsbereichs einer LIB mit Temperatur-, Spannungs- und Strombegrenzung. Qualitative Darstellung. Maximaler Lade- und Entladestrom kann sich unterscheiden.	16
1.6	Veranschaulichung der differentiellen Kapazität: Die Inverse der Steigung der OCV entspricht einer elektrischen Kapazität, welche bei der Batterie ladezustands- bzw. ladungsabhängig ist.	17
1.7	Exemplarische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung mit $-15 \text{ mV} < \eta_{CT} < 15 \text{ mV}$, $i_0 = 5 \text{ mA/cm}^2$ und $\alpha_a = \alpha_k = 0,5$	19
1.8	Veranschaulichung des Doppelschichtmodells mit starrem und diffusem Bereich sowie dem dazugehörigen Potentialverlauf. Nach [8].	21
1.9	Darstellung verschiedener Ladeverfahren für LIB. (a) CCCV, (b) CPCV, (c) MCCCVCV, (d) Boost-Laden, (e) Pulsladen, (f) universelles, elektrochemisch-motiviertes Verfahren nach Guo [76]. Abbildung nach [47].	23
2.1	Typische Pulsbelastung mit einem Strom in Entlade- und Laderichtung sowie die Systemantwort mit PT_1 - und superponiertem proportionalverstärktem Verhalten.	26
2.2	Messung zur Bestimmung der Ratenfähigkeit einer LIB durch Entladung mit Konstantströmen verschiedener Amplitude und Bestimmung der Entladekapazität.	26
2.3	Typische Kapazitätsmessung einer kommerziellen LIB mit CCCV-Entladung aus dem vollgeladenen Zustand mit einer Stromrate von etwa 1C und dem Abbruchkriterium der CV-Phase von C/10. Die Kapazität information ist implizit über die entladene Ladungsmenge, d.h. das Integral des Entladestroms, enthalten.	27
2.4	Veranschaulichung der galvanostatischen EIS an einem fiktiven, nichtlinearen Strom-Spannungs-Diagramm mit Messung um Arbeitspunkt im linearen Bereich.	30
2.5	Nyquist-Diagramm einer kommerziellen Pouchzelle mit 21 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkten pro Dekade und einer Stromamplitude von $\hat{I} = 120 \text{ mA}$ bei einer Zellkapazität von 3,3 A h (a) und eine fiktive, anschauliche Darstellung mit deutlicherer Auftrennung der charakteristischen Bereiche (b).	31
2.6	Typische Zeitkonstanten von chemischen, physikalischen und thermischen Prozessen sowie Messmethoden und deren Bandbreite nach [113].	32

2.7	Nyquist-Diagramm einer konstruierten, seriellen Verschaltung aus einem RC-Element und einem ZARC-Element mit 100 logarithmisch gleichverteilten Datenpunkten zwischen 10 mHz und 1 MHz (a) sowie die berechnete, normierte DRT mit $\lambda = 0,1$ und $n_\tau = 3n_f$ (b).	36
2.8	Normierte Verteilungsfunktionen zum Impedanzspektrum aus Abbildung 2.7 (a) mit variiertem Regularisierungsparameter λ . Nach [98].	37
2.9	<i>sse</i> der aus der DRT rekonstruierten Impedanz für verschiedene n_τ in Abhängigkeit von λ (a) und der vergrößerte Ausschnitt für kleine λ (b) sowie die normierte Verteilung der Zeitkonstanten g für ebendiese n_τ (c) und die auf $\frac{n_\tau}{n_f}$ normierte Verteilungsfunktion (d). Nach [98].	39
2.10	Kondition der regularisierten Matrix in Abhängigkeit der Zahl der Zeitkonstanten ($100 \leq n_\tau \leq 500$, entspricht $n_f \leq n_\tau \leq 5n_f$) und des Regularisierungsparameters ($1 \cdot 10^{-3} \leq \lambda \leq 1 \cdot 10^1$). Nach [98]-	41
2.11	Nyquist-Diagramm einer konstruierten, seriellen Verschaltung aus zwei RC-Elementen mit $R_1 = R_2 = 10 \text{ m}\Omega$ und $C_2 = 10 \text{ F}$, C_1 variiert gemäß Legende, welche auch für (a) gilt. 300 logarithmisch gleichverteilte Datenpunkte zwischen 1 mHz und 10 kHz (a) sowie die berechnete DRT mit $\lambda = 0,1$ und $n_\tau = 3n_f$ (b).	44
2.12	Verteilungsfunktion, Peakfit und Darstellung der getrennten Peaks für $C_1 = 5 \text{ F}$ aus Abbildung 2.11.	44
2.13	Impedanzspektrum (a), potentiostatisch (Amplitude 20 mV) aufgenommen zwischen 3 MHz und 100 mHz mit 7 logarithmisch gleichverteilten Messpunkten pro Frequenzdekade und die dazugehörigen Verteilungsfunktionen (eDRT) (b) mit $\lambda = 0,1$, um drei Dekaden nach unten erweiterten Frequenzbereich und $n_\tau = 3n_f$. Polymerelektrolyt P(GPE-EG3) ₁₀₀ + LiTFSI [27] nach vorheriger Gleichstrombelastung gemäß [27] und insgesamt fünf Tage Betrachtungszeitraum. Die in (b) dargestellte Legende gilt auch für (a). Nach [27].	46
2.14	Ladezustandsabhängige Impedanzspektren einer kommerziellen LIB-Pouchzelle (Kokam SLPB526495) (a) sowie die entsprechenden Verteilungsfunktionen (b). (c) zeigt beispielhaft die gemessene und rekonstruierte Impedanz für 20 % SOC mit abgezogenem ohmschen Offset (<i>cut-and-shift</i>) und (d) die Abweichung zwischen Messung und aus der DRT rekonstruierten Impedanz. Die Legende in (a) gilt gleichermaßen für (b). Nach [98].	47
3.1	Konfigurationen der Experimentalzellen: Arbeitselektrode (Anode oder Kathode) gegen Lithium-Metall ohne (links) und mit (Mitte) Referenzelektrode sowie Vollzell-Konfiguration (rechts), jeweils mit Glasfaserseparator. Schichtdicken nur qualitativ, nicht maßstäblich abgebildet.	53
3.2	Ruhe Spannungskennlinien von Anoden- (a) nach [145] und Kathodenhalbzelle (b) nach [71] der kommerziellen Pouchzelle.	55
3.3	Ruhe Spannungskennlinie der Experimental-Vollzelle (a) und die Zusammensetzung dieser aus Anoden- und Kathodenkennlinie (b). Daten aus [71].	56
3.4	Impedanzspektren der Anode (a) und Darstellung der Spektren für DOL zwischen 10 % und 80 % mit identischer Farbskala (b). Nach [145].	57
3.5	eDRT der Anoden-Impedanzspektren aus Abbildung 3.4. (a) Verteilungsfunktion mit Farbskala wie Abbildung 3.4, (b) ohmscher Anteil der eDRT, (c) kapazitiver Anteil der eDRT, (d) induktiver Anteil der eDRT.	58

3.6	Impedanzspektren der Kathode (a), Vergrößerung für sehr hohe Frequenzen (b) und Vergrößerung für bessere Sichtbarkeit der Spektren mit $DOL < 90\%$ (c) jeweils mit identischer Farbskala. Nach Messungen aus [71].	59
3.7	eDRT der Kathode. (a) Verteilungsfunktion, (b) Ausschnitt für $DOL \leq 80\%$ mit Farbskala wie (a), (c) ohmscher Anteil der eDRT, (d) kapazitiver Anteil der eDRT, (e) induktiver Anteil der eDRT. $\lambda = 0,5$. Zugrunde liegende Messdaten aus [71].	60
3.8	Impedanzspektren der Vollzelle (a), Vergrößerung für Ladezustände $SOC \geq 20\%$ mit identischer Farbskala (b).	61
3.9	eDRT der Vollzelle. (a) Verteilungsfunktion, (b) Ausschnitt für $SOC \geq 20\%$ mit Farbskala wie (a), (c) ohmscher Anteil der eDRT, (d) kapazitiver Anteil der eDRT, (d) induktiver Anteil der eDRT. $\lambda = 0,6$	63
3.10	Strom während der Belastung mit elf konsekutiven, skalierten UDDS-Fahrzyklen und gemessene Spannung der Anodenhalbzelle (a) sowie vergrößerte Darstellung der ersten 360 s (b). Jeder Zyklus dauert 1370 s und gibt im Sekundentakt einen Stromwert vor.	64
3.11	Konstantstrom zur Lithiierung, entspricht etwa $C/10$, und die gemessene Spannungsantwort der Anode.	65
4.1	Häufig verwendete Ersatzschaltbildelemente: Ohmscher Widerstand (a), Induktivität (b), Kapazität (c), Warburg-Element (d), Konstantphasenelement (e), RC-Element (f) und ZARC-Element (g).	69
4.2	Nyquist-Diagramm von SIW, FLW und FSW mit normierten Parametern $D = L_{\text{diff}} = R_W = Q_{\text{CPE}} = 1$ mit 100 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkten zwischen 10 mHz und 100 Hz. Die niederfrequenten Äste von SIW und FSW sind abgeschnitten, der Verlauf bleibt identisch für beliebig niedrige Frequenzen.	70
4.3	Darstellung von FLW mit gepunktetem Abschluss und FSW mit gestricheltem Abschluss als elektrische Ersatzschaltbilder mit einer unendlichen Zahl an Elementen.	71
4.4	Nyquist-Diagramm von normierten ZARC-Elementen mit normierten $R = Q_{\text{CPE}} = 1$ und veränderlichem Exponenten φ von 0 (grün) bis 1 (rot) in Schrittweite 0,1 (a) und der Maximalwert des invertierten Imaginärteils in Abhängigkeit von φ (b). Für $\varphi = 1$ entspricht das ZARC-Element einem RC-Element.	71
4.5	Erweitertes elektrisches ESB einer Lithium-Ionen-Zelle im Zeitbereich.	73
4.6	Elektrochemisch-physikalisch präzise Modellierung von Ruhespannung, Ladungsdurchtritt und Doppelschicht (schwarz) und typischerweise verwendeter Modellansatz (grün) (a) sowie die entsprechenden Kennlinien der Doppelschichtkapazität (b).	74
4.7	Veranschaulichung der pseudo-Zweidimensionalität nach [197].	78
5.1	Allgemeine Darstellung des TLM mit zwei parallelen Leitern und einer Kopplung dieser Leiter mit einer unendlichen Zahl infinitesimaler Querspfade. Die Elementsymbole repräsentieren beliebige Elemente oder jedwede Kombinationen dieser.	84
5.2	Reduzierte Darstellung des TLM mit ohmschem ionischen Widerstand des Elektrolyten und vernachlässigtem elektronischen Widerstand der Elektroden.	84
5.3	Geometrische, nicht maßstäbliche Darstellung des reduzierten TLM mit Grenzflächen (GF)- und Partikelüberspannung sowie der flüssigen Phase, der festen Phase und der dazwischenliegenden Grenzfläche.	85

5.4	Geometrische, nicht maßstäbliche Darstellung des reduzierten TLM mit CT, SEI und Partikelüberspannung sowie der flüssigen Phase, der festen Phase und der dazwischenliegenden Grenzfläche.	86
5.5	Veranschaulichung des diskreten Leiterbahnmodells für eine LIB-Anode: x -Dimension mit ionischem, widerstandsbehaftetem Pfad in der flüssigen Phase, SEI und CT der Grenzfläche sowie die Spannung des Partikels als Repräsentation der festen Phase (a), Partikelmodell mit SST-Widerstand und Ruhespannung im Zeitbereich (b) sowie mit differentieller Kapazität im Frequenzbereich (c).	87
5.6	Graphische Umstrukturierung des TLM für $n = 1$ (a) bis $n = 4$ (d) zur iterativen Entwicklung der Übertragungsfunktion.	88
5.7	Graphische Umstrukturierung des TLM-Partikelmodells für $m = 1$ (a) bis $m = 4$ (d) zur iterativen Entwicklung der Übertragungsfunktion.	89
5.8	Gegenüberstellung des Partikelmodells des TLM und der geschlossenen Übertragungsfunktion eines sphärischen FSW. Es gilt hier $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$, $m = 10^7$. Es wurden 100 logarithmisch gleichverteilte Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$ verwendet.	91
5.9	Partikelmodell des TLM mit $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$ und 100 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$. m wird von 1 bis 100 000 variiert. Als Referenz ist das FSW aus Abbildung 5.8 dargestellt.	92
5.10	Vergrößerte Ausschnitte von Abbildung 5.9: (a) niedrigster Frequenzpunkt, (b) höchste Frequenzpunkte. Die Legende in (a) gilt gleichermaßen für (b).	93
5.11	Modellvorstellung der Interkalation und Einlagerung des Lithiums im Partikel: 1. Lithium als Ion im Elektrolyt bzw. der SEI, 2. Ladungsdurchtritt des Lithiums, 3. Einlagerung des Lithiums in der Gitterstruktur der Elektrode. Die Pfeile repräsentieren die Bewegung des Teilchens, welche aufgrund der endlichen Leitfähigkeit mit Verlusten bzw. Überspannungen einhergeht. Variante a) mit Einlagerung im Inneren der Oberflächenschicht, b) Einlagerung im Mittel bei Hälfte der Oberflächenschicht und c) Einlagerung direkt an der Oberfläche ohne weiteren Ionentransport. Die gestrichelte Linie halbiert die Dicke der Oberflächenschicht. Der Übersichtlichkeit halber ist o.B.d.A. $m = 3$ gewählt. Nach [222].	94
5.12	Partikelmodell des TLM mit $R_{\text{SST}} = 10 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 20 \text{ F}$ und 100 logarithmisch gleichverteilten Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$. m wird von 1 bis 100, der Widerstand $R_{\text{SST},1}$ ist in voller Höhe, halbiert sowie zu Null gesetzt variiert. Als Referenz ist das FSW aus Abbildung 5.8 dargestellt.	95
5.13	Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 5.12 für hohe Frequenzen.	95
5.14	Darstellung des n -ten Querspads (QP) mit zur Herleitung der beschreibenden Gleichung notwendigen Hilfsgrößen sowie den zu berechnenden Zustandsgrößen in rot.	96
5.15	Darstellung der zur Berechnung der ionischen Ströme im Elektrolyten verwendeten Masche mit den zu berechnenden Zustandsgrößen in rot.	97
5.16	ι -te Spannungsquelle im i -ten Querspad mit zur Berechnung der Ladung erforderlichen Ströme.	98
5.17	Zur Berechnung von $I_{\text{SST},i,\iota}$ notwendige Masche.	98
5.18	Veranschaulichung des Leiterbahnmodells in der Elektroden- (a) und Partikeldimension (b). Zustandsgrößen sind rot und die Eingangsgröße weiß beschriftet.	99

5.19	Masche zur Berechnung der Ausgangsspannung des TLM über den separatornahen Querschnitt.	102
5.20	Gemessenes und nach Optimierung (Version ohne $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 4000$, $m_{Fit} = 3000$) modelliertes Impedanzspektrum der Anode (a) sowie die relative Abweichung zwischen Messung und Modell (b), getrennt nach Real- und Imaginärteil. $DOL = 50\%$	106
5.21	Gemittelter Fehler in Abhängigkeit des Ladezustands für die vier Modellvarianten getrennt nach Real- und Imaginärteil für $n_{Fit} = 4000$, $m_{Fit} = 3000$	107
5.22	Parameterwerte für die vier Modellvarianten mit einer Diskretisierung von $n_{Fit} = 4000$, $m_{Fit} = 3000$	110
5.23	RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen in (a), (c), (e). CC-Lithiierung in (b), (d), (f). Parameter aus Optimierung mit $n_{Fit} = 4000$, $m_{Fit} = 3000$ und FSW in (a), (b), ohne Oberflächen-Transportwiderstand in (c), (d) sowie mit vollem Oberflächen-Transportwiderstand in (e), (f).	113
5.24	Zeitverlauf der UDDS-Messung und -Simulation mit FSW-Modellvariante und $n_{Fit} = 4 \cdot 10^5$ (a) sowie die zugehörige Differenz (b). (c) und (d) zeigen die ersten 240 Sekunden vergrößert, genauso (e) und (f), bei welchen T_s auf 10 ms verringert ist. Die Legende in (a) gilt gleichermaßen in (c) und (e).	115
5.25	Ausführungszeit eines einzelnen Zeitschritts der Zeitbereichssimulation auf der MicroLabBox (a) innerhalb der ersten fünf Sekunden für $n_{Val} = m_{Val} = 5$ sowie (b) gemittelt über die 100 s Gesamtdauer der Simulation für variierte n_{Val} und m_{Val} , je $\in \{2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 75, 100\}$. Nicht dargestellte Datenpunkte konnten aufgrund nicht ausreichendem Speichers nicht simuliert werden. Nach [145].	123
5.26	Klemmenverhalten von Messung und Validierungssimulation der ausgewählten Modell- und Parametervariante. Konstantstrom-Lithiierung mit ca. C/10 (a) und die Abweichung zwischen Messung und Simulation (c) sowie der ersten 140 s des UDDS-Zyklus (b) und die Abweichung zwischen Messung und Simulation über dem gesamten Fahrzyklus (d). Nach [145].	126
5.27	Detailbetrachtung der Validierungssimulation (UDDS): Ladungstransferüberspannung zu Beginn der Simulation (a) und nach etwa 1 600 s (b) sowie SEI-Überspannung zu denselben Zeitschritten (c) bzw. (d). (e) zeigt den DOL der separatornahen Partikelschicht über dem Partikelradius, (f) den DOL der Partikeloberflächen aller 15 Elektrodenschichten. Farbindizierung von grün ($i = 1$) bis rot ($i = 15$). Nach [145].	127
5.28	Detailbetrachtung der Validierungssimulation (UDDS): Ionische Ströme im Elektrolyt innerhalb der Elektrode zu Beginn der Simulation (a) und nach etwa 1 600 s (b), jeweils mit Klemmenstrom I_0 (schwarz) sowie dem Grenzflächen-Strom, welcher in der jeweiligen Elektrodenschicht von der flüssigen in die feste Domäne übergeht (c) bzw. (d). (e) und (f) zeigen den durch den Feststofftransport hervorgerufenen Strom im Partikel am Separator über dem Partikelradius sowie den Partikel-Oberflächenstrom $I_{GF,1}$ in schwarz. Farbindizierung von grün ($i = 1$) bis rot ($i = 15$).	129
5.29	Widerstände des Referenz-Ersatzschaltbilds in Abhängigkeit des DOL zur Evaluierung der Modellgüte des TLM gegenüber einem Standard-ESB. Nach [145].	131
5.30	gemessene und mit ESB und TLM modellierte Spannungsantwort bei Belastung mit UDDS-Fahrzyklus (a) und bei CC-Lithiierung (b).	131

5.31	Relative Elementgröße des i -ten Elements bei verschiedenen, nicht-konstanten Diskretisierungen (a) sowie der resultierende Abstand des Elements vom Separator (b), beide nach [238]. Die Legende in (a) gilt auch für (b).	132
5.32	Veranschaulichung des Leiterbahnmodells in der Elektrodendimension für die Kathode in zwei Varianten: Mit Elektroden-Ableiter-Widerstand (a) sowie mit Partikel-Partikel-Widerstand (b). Zustandsgrößen sind rot und die Eingangsgröße weiß beschriftet.	134
5.33	Gemessenes und nach Optimierung (CCI, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, $m_{\text{Fit}} = 15$) modelliertes Impedanzspektrum (a) sowie die relative Abweichung zwischen Messung und Modell (b), getrennt nach Real- und Imaginärteil. $DOL = 50\%$. (c) und (d) zeigen die analogen Abbildungen für die PPI-Modellvariante. Nach [71].	135
5.34	Aus Optimierung erhaltene Parameter des Kathodenmodells nach [71].	136
5.35	Validierungsmessung und -simulation der Kathode. (a) Konstantstrom-Delithierung zwischen $DOL = 90\%$ und 0% mit $0,6\text{ mA}$, entsprechend ca. $C/14$ und (b) die Differenz zwischen Messung und Simulation. (c) UDDS-Zyklus und (d) Differenz zwischen Messung und Simulation. Nach [71].	137
5.36	Veranschaulichung des Leiterbahnmodells in der Elektrodendimension für die Vollzelle. Zustandsgrößen sind rot und die Eingangsgröße weiß beschriftet. Die jeweiligen Parameter sind für Anode und Kathode unterschiedlich, jedoch hier in der Beschriftung nicht kenntlich gemacht.	138
5.37	Aus Halbzell-Modell für die Vollzelle skalierte Parameter der Anode.	139
5.38	Aus Halbzell-Modell für die Vollzelle skalierte Parameter der Kathode.	140
5.39	Validierungssimulationen des Vollzellmodells: Konstantstromprofil mit $0,6\text{ mA}$ (a), UDDS-Profil der Vollzelle (b) und die jeweiligen Halbzellen, gemessen über eine Referenzelektrode und Simulationsergebnis aus dem für die Vollzelle skalierten Halbzellmodellen: Anode (c) und Kathode (d).	141
5.40	Dicke des Separators in den Experimentalzellen: Vollzellkonfiguration mit dünnen Elektroden (links) und als Halbzelle mit dicker Lithium-Gegenelektrode (rechts), wodurch der Separator stärker verpresst wird. Darstellung nicht maßstäblich.	141
5.41	Idee der dDRT: Verteilte Anordnung der Verteilungsfunktion mit Kopplung über ionischen Widerstand analog zur TLM-Modellstruktur.	143
6.1	Auswirkung veränderter Modellparameter der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche auf die Ortskurve des TLM: Variation von Ladungsdurchtrittswiderstand (a), Doppelschichtkapazität (b), SEI-Widerstand (c) und SEI-Kapazität (d). Alle Werte variiert zwischen dem 0- und 5-fachen des Originalwerts.	148
6.2	Auswirkung veränderter Modellparameter des Elektrolyten und Partikels auf die Ortskurve des TLM: Variation von Separatorwiderstand R_0 (a), ionischem Widerstand innerhalb der Elektrode R_{ion} (b), Feststoff-Transportwiderstand R_{SST} (c) und differentieller Kapazität C_{diff} (d). Alle Werte variiert zwischen dem 0- und 5-fachen des Originalwerts. C_{diff} führt für einen Wert von 0 F zu keinen endlichen Impedanzwerten. Eine entsprechende Abbildung ist daher nicht dargestellt.	150
6.3	Studie zum veränderten Elektrolytwiderstand, welcher sich auf den ionischen Widerstand der Elektrode und den Separatorwiderstand auswirkt: Variation vom 0-fachen bis zum 5-fachen des originalen Werts.	152

6.4	Gegenüberstellung der Auswirkung verschiedener Parametervariationen: I) mit originalen Parametern, II) mit verdoppeltem R_{ion} , III) mit verdoppeltem R_{CT} und R_{SEI} , IV) mit verdoppeltem R_{CT} , R_{SEI} und R_{SST} . Die weiteren Parameter sind jeweils unverändert. (a) Impedanzspektren, (b) eDRT mit $\lambda = 0,1$, $n_\tau = 3n_f$, Erweiterung um 1 Frequenzdekade in jede Richtung über den Messbereich.	153
6.5	Auswirkung der veränderten Elektrodendicke auf das Impedanzspektrum. Die Legende gibt das Verhältnis der Dicke zum Ursprungswert an.	155
6.6	Veranschaulichung verschiedener möglicher Pfade des Stroms durch die Elektrode bei dünner (oben) und dicker (unten) Elektrode.	155
6.7	Impedanzspektren mit variiert Porosität ε_1 (a). Die Grenzen entsprechen $\varepsilon_1 = 1\%$ bzw. $\varepsilon_{\text{so}} = 1\%$. Ausschnitt auf ε_1 mit geringster Impedanz (b) sowie der Zusammenhang zwischen Porosität und Elektrodenkapazität (c).	157
6.8	Analyse zu R_{SST} bei vergrößertem Kugelradius: normierter Ursprungsradius (ausgefüllte Kreise) mit $m = 15$ und verdoppelter Radius (Ringe) mit $m = 30$	159
6.9	Auswirkung der veränderten Partikelgröße auf das Impedanzspektrum. Die Legende gibt das Verhältnis des Kugelradius zum Ursprungswert $\frac{r_{\text{par,var}}}{r_{\text{par,orig}}}$ an.	160
6.10	Auswirkung der veränderten Kalandrierung auf das Impedanzspektrum. Die Legende gibt das Verhältnis der variierten zur ursprünglichen Dicke $\frac{l_{\text{E,orig}}}{l_{\text{E,var}}}$ an. (b) zeigt einen Ausschnitt von (a) für die Fälle geringer Impedanz.	162
7.1	Simulation einer Konstantstrom-Lithiierung mit variiert Stromstärke bis $U_{\text{LM}} = 0$: DOL bei Erreichen der Abbruchbedingung des ESB sowie des TLM an der separatornahen Partikeloberfläche (Index 1,1) und im Mittel (a), Zeitdauer bis zum Erreichen der Abbruchbedingung in Abhängigkeit des Stroms für das ESB und das TLM (b). Nach [145].	164
7.2	Ablaufdiagramm des verwendeten MPC-Algorithmus. Nach [222].	166
7.3	Ergebnis der modellprädiktiven Schnellladeregelung mit variablem Horizont. (a) Klemmen- und LM-Potential sowie der Ladestrom, (b) LM-Potential der 15 diskreten Elektrodenschichten (separatornah grün, ableiternah rot), (c) mittlerer DOL, (d) DOL der Partikeloberfläche der 15 diskreten Elektrodenschichten (Farbskala wie (b)). Nach [222].	169
7.4	Ladestrom I_0 und U_{LM} für variablen Horizont, $N = 10$ und $N = 1$. Nach [222].	171
7.5	Ladeströme für die expliziten Näherungslösungen I) bis III) (a), deren Abweichung vom Referenzfall (b) und die resultierende U_{LM} (c). Nach [222].	172
7.6	Ladezeit in Abhängigkeit der in (a), (b) und (c) dargestellten Werte der Gewichtungsfaktoren. Der jeweils nicht dargestellte Wert ist zu 0 gesetzt. Nach [222].	175
7.7	Relative Häufigkeit der erreichten EOC (a) und der Menge metallisch abgeschiedenen Lithiums, wobei jede Säule ein Intervall von $3 \mu\text{Ah}$ repräsentiert (b) und die Auftragung der metallisch abgeschiedenen Ladungsmenge über der Ladezeit (c). Nach [222].	176
7.8	Trajektorien mit $t_{\text{EOC}} = 1380\text{s}$ und variiertem Q_{LM} (a), optimale Ladetrajektorien für alle t_{EOC} (b). Nach [222].	177
7.9	Beiträge der Terme der Kostenfunktion während des optimalen Ladevorgangs für $t_{\text{EOC}} = 1380\text{s}$. Nach [222].	178
7.10	Ladungsmenge des abgeschiedenen Lithiums für je 10000 Simulationen je Sollwert mit jeweils zufallsverteilten Modellparametern (a) und die Verteilung der Ladezeit bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums für dieselben Simulationen (b). Nach [222].	179

A.1	Zeitbereichsmessungen der Kathoden-Halbzelle: Konstantstrom-Ladeprofil (a), UDDS-Fahrzyklus (b) und die Vergrößerung des ersten Zyklus (c). Stromprofil des UDDS-Profiles identisch zum in Abbildung 3.10 dargestellten. Nach [71].	217
A.2	Zeitbereichsmessungen der Vollzelle in Experimentalzellkonfiguration: Konstantstrom-Ladeprofil (a), UDDS-Fahrzyklus (b) und die jeweiligen Halbzellspannungen der Anode (c) und Kathode (d) während der Vollzell-Belastung. Stromprofil des UDDS-Profiles identisch zum in Abbildung 3.10 dargestellten. Nach [71].	218
B.1	Weitere Parameterkonstellationen zugehörig zu Abbildung 5.8 zur Validierung der analytischen Formel des FSW. $m = 1 \cdot 10^7$, 100 logarithmisch gleichverteilte Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$. (a) $R_{\text{SST}} = 1 \Omega$, $C_{\text{diff}} = F$, (b) $R_{\text{SST}} = 15 \text{ k}\Omega$, $C_{\text{diff}} = 3 F$, (c) $R_{\text{SST}} = 2 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 7 \text{ kF}$, (d) $R_{\text{SST}} = 950 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 950 F$	219
C.1	Ladezustandsabhängiges, differentiell-algebraisches Gleichungssystem beispielhaft für $n = 4$ und $m = 3$	220
D.1	Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 4$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Der Datenpunkt bei 0% DOL ist abgeschnitten und liegt bei mind. 1000% relativer Abweichung.	221
D.2	Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 40$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Der Datenpunkt bei 0% DOL ist abgeschnitten und liegt bei mind. 50% relativer Abweichung.	222
D.3	Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 400$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Der Datenpunkt bei 0% DOL ist abgeschnitten und liegt bei mind. 50% relativer Abweichung.	223
D.4	Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 4000$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	224
D.5	Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 40000$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	225
D.6	Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 400000$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	226
D.7	Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	227
D.8	Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	228
D.9	Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	229
D.10	Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 4000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	230
D.11	Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 40000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$	231

- D.12 Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. 232
- E.1 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit FSW als Partikelmodell, (a) $n_{\text{Fit}} = 4$, (b) $n_{\text{Fit}} = 40$, (c) $n_{\text{Fit}} = 400$, (d) $n_{\text{Fit}} = 4\,000$, (e) $n_{\text{Fit}} = 40\,000$ sowie (f) $n_{\text{Fit}} = 400\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 236
- E.2 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 237
- E.3 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 238
- E.4 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 239
- E.5 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 4\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 240
- E.6 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 241
- E.7 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 242
- E.8 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 243
- E.9 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 244
- E.10 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 245

- E.11 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{Fit} = 4000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 246
- E.12 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{Fit} = 40000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. . . . 247
- E.13 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{Fit} = 400000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 248
- E.14 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 4$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 249
- E.15 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 40$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 250
- E.16 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 400$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 251
- E.17 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 4000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 252
- E.18 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 40000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 253
- E.19 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 400000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 254
- E.20 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit FSW als Partikelmodell, (a) $n_{Fit} = 4$, (b) $n_{Fit} = 40$, (c) $n_{Fit} = 400$, (d) $n_{Fit} = 4000$, (e) $n_{Fit} = 40000$ sowie (f) $n_{Fit} = 400000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 255
- E.21 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{Fit} = 4$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 256

- E.33 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 268
- E.34 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 269
- E.35 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 270
- E.36 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 4\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 271
- E.37 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 272
- E.38 RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. C/10. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs. 273

Tabellenverzeichnis

2.1	Optimiertes λ , bestimmt aus verschiedenen Optimalitätskriterien für die Serienschaltung von RC- und ZARC-Element aus Abbildung 2.7 nach [120].	38
3.1	Spannungsgrenzen der Experimentalzellen.	53
4.1	Zeitbereichsgleichungen und Übertragungsfunktionen häufig verwendeter ESB-Elemente.	69
5.1	Zusammenfassung der das TLM vollständig beschreibenden DAE mit roten Zustands- und blauer Eingangsgröße, aufgeteilt nach Zustandsgrößen und sortiert nach ihrem Auftreten in \boldsymbol{x}	100
5.2	Solver-Parameter für die Parameteranpassung.	105
5.3	Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierteter Diskretisierung auf Basis der FSW-Modellversion wie in Abbildung E.1 bzw. Abbildung E.20 dargestellt. Alle Werte in V.	116
5.4	Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierteter Diskretisierung auf Basis der Modellversion ohne $R_{SST,1}$ wie in Abbildung E.2-E.7 bzw. Abbildung E.21-E.26 dargestellt. Alle Werte in V.	117
5.5	Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierteter Diskretisierung auf Basis der Modellversion mit halbiertem $R_{SST,1}$ wie in Abbildung E.8-E.13 bzw. Abbildung E.27-E.32 dargestellt. Alle Werte in V.	118
5.6	Minimaler und mittlerer RMSE sowie der Median der Zeitbereichssimulationen variierteter Diskretisierung auf Basis der Modellversion mit vollem $R_{SST,1}$ wie in Abbildung E.14-E.19 bzw. Abbildung E.33-E.38 dargestellt. Alle Werte in V.	119
7.1	Rechenzeit des simulierten Ladevorgangs mit verschiedenen N auf einer Windows-Workstation (Intel® Core™ i7-9700, 32 GB Arbeitsspeicher) mit parallelisiertem Optimierungsalgorithmus. Nach [222].	170
7.2	Mittlere und maximale Ladungsmenge des metallisch abgeschiedenen Lithiums bei variiertem U_{Soll}	179

Anhang

A Messergebnisse der Kathoden-Halbzelle und Vollzelle

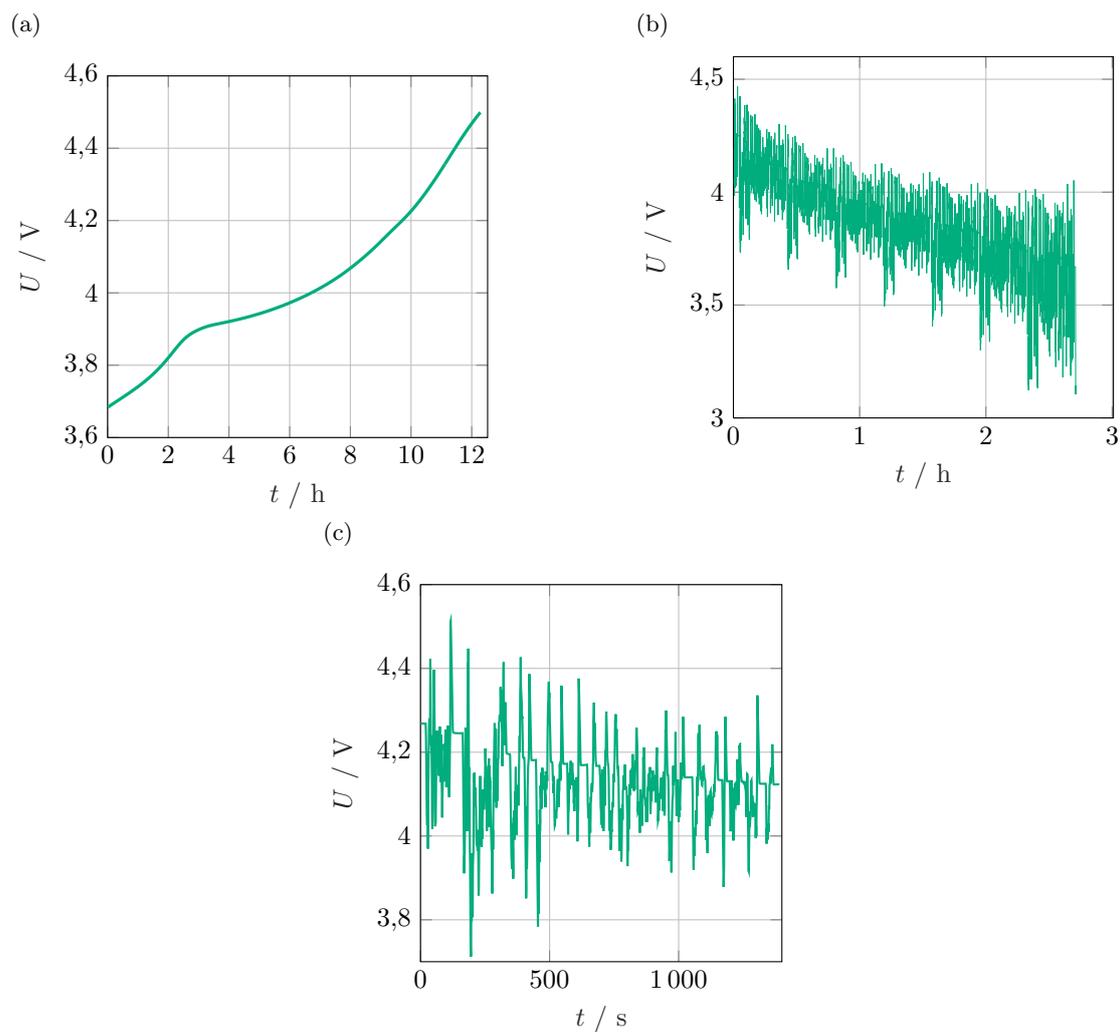


Abbildung A.1: Zeitbereichsmessungen der Kathoden-Halbzelle: Konstantstrom-Ladeprofil (a), UDDS-Fahrzyklus (b) und die Vergrößerung des ersten Zyklus (c). Stromprofil des UDDS-Profiles identisch zum in Abbildung 3.10 dargestellten. Nach [71].

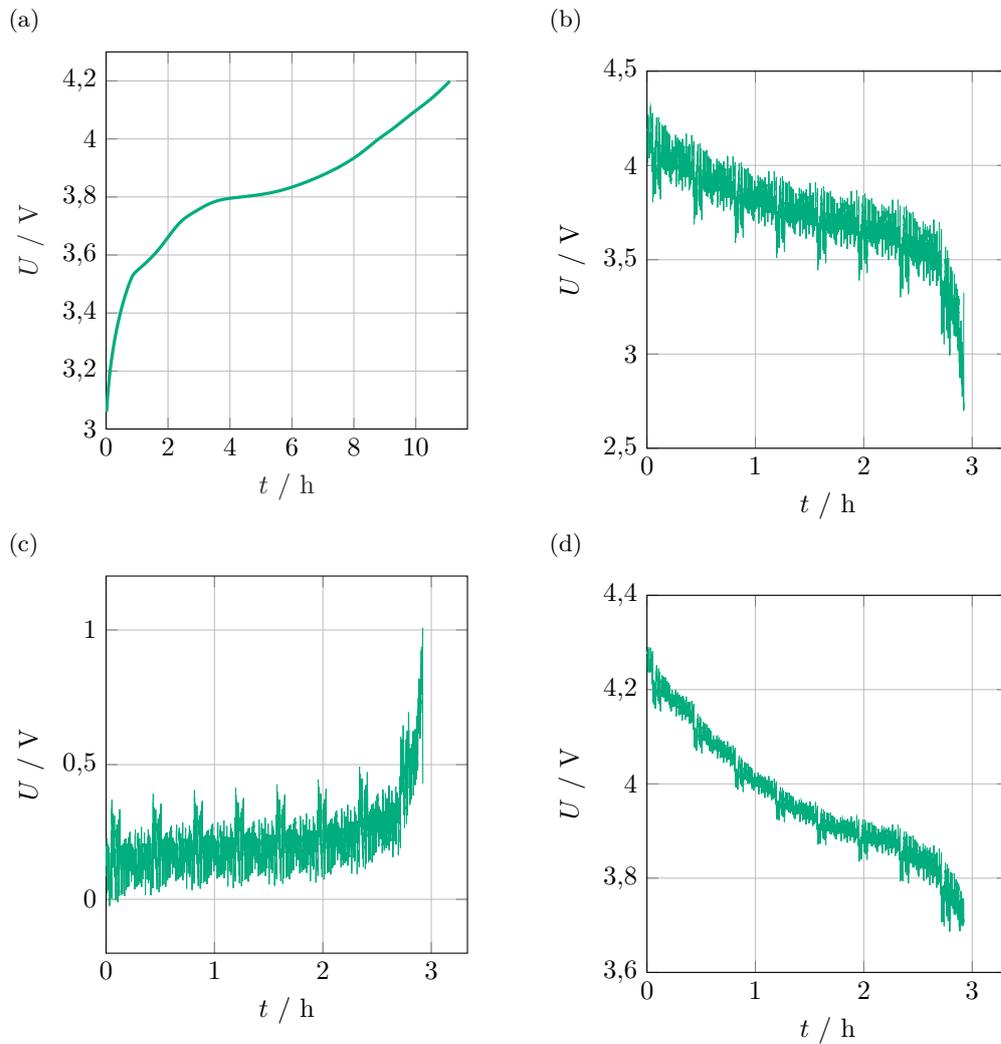


Abbildung A.2: Zeitbereichsmessungen der Vollzelle in Experimentalzellkonfiguration: Konstantstrom-Ladeprofil (a), UDDS-Fahrzyklus (b) und die jeweiligen Halbzellspannungen der Anode (c) und Kathode (d) während der Vollzell-Belastung. Stromprofil des UDDS-Profiles identisch zum in Abbildung 3.10 dargestellten. Nach [71].

B Leiterbahnmodell im Frequenzbereich

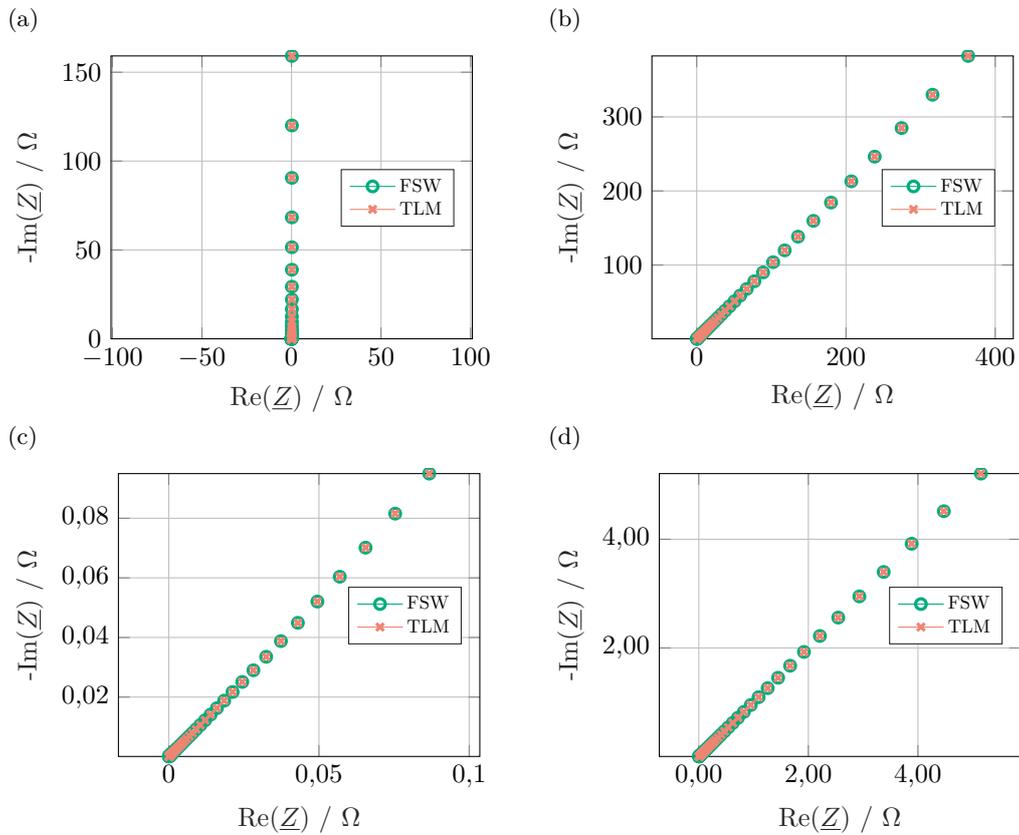


Abbildung B.1: Weitere Parameterkonstellationen zugehörig zu Abbildung 5.8 zur Validierung der analytischen Formel des FSW. $m = 1 \cdot 10^7$, 100 logarithmisch gleichverteilte Frequenzpunkte mit $f \in [1 \text{ mHz}, 1 \text{ kHz}]$. (a) $R_{\text{SST}} = 1 \Omega$, $C_{\text{diff}} = \text{F}$, (b) $R_{\text{SST}} = 15 \text{ k}\Omega$, $C_{\text{diff}} = 3 \text{ F}$, (c) $R_{\text{SST}} = 2 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 7 \text{ kF}$, (d) $R_{\text{SST}} = 950 \Omega$, $C_{\text{diff}} = 950 \text{ F}$.

D Modellparametrierung

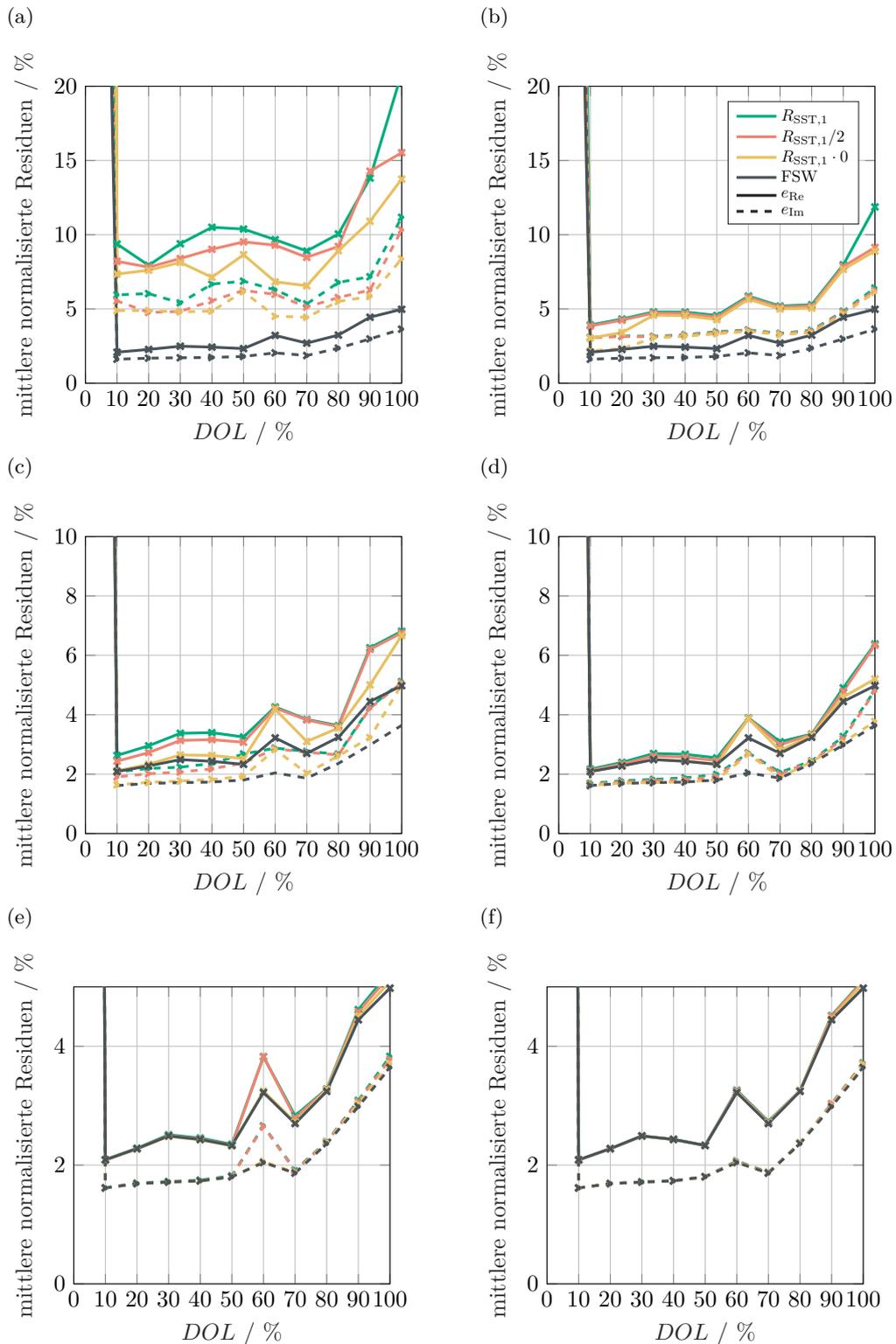


Abbildung D.1: Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 4$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Der Datenpunkt bei 0% DOL ist abgeschnitten und liegt bei mind. 1000% relativer Abweichung.

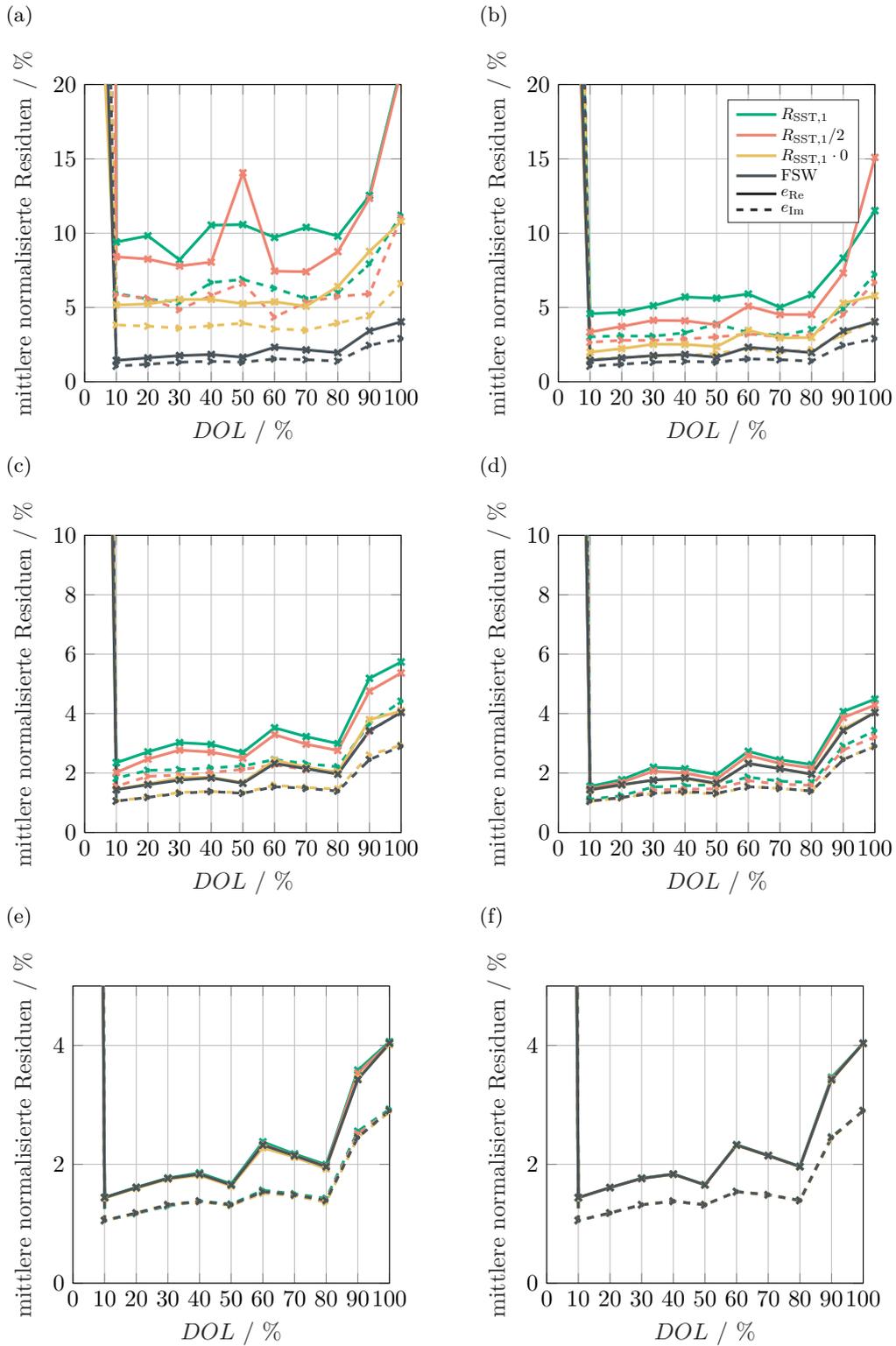


Abbildung D.2: Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 40$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Der Datenpunkt bei 0% DOL ist abgeschnitten und liegt bei mind. 50% relativer Abweichung.

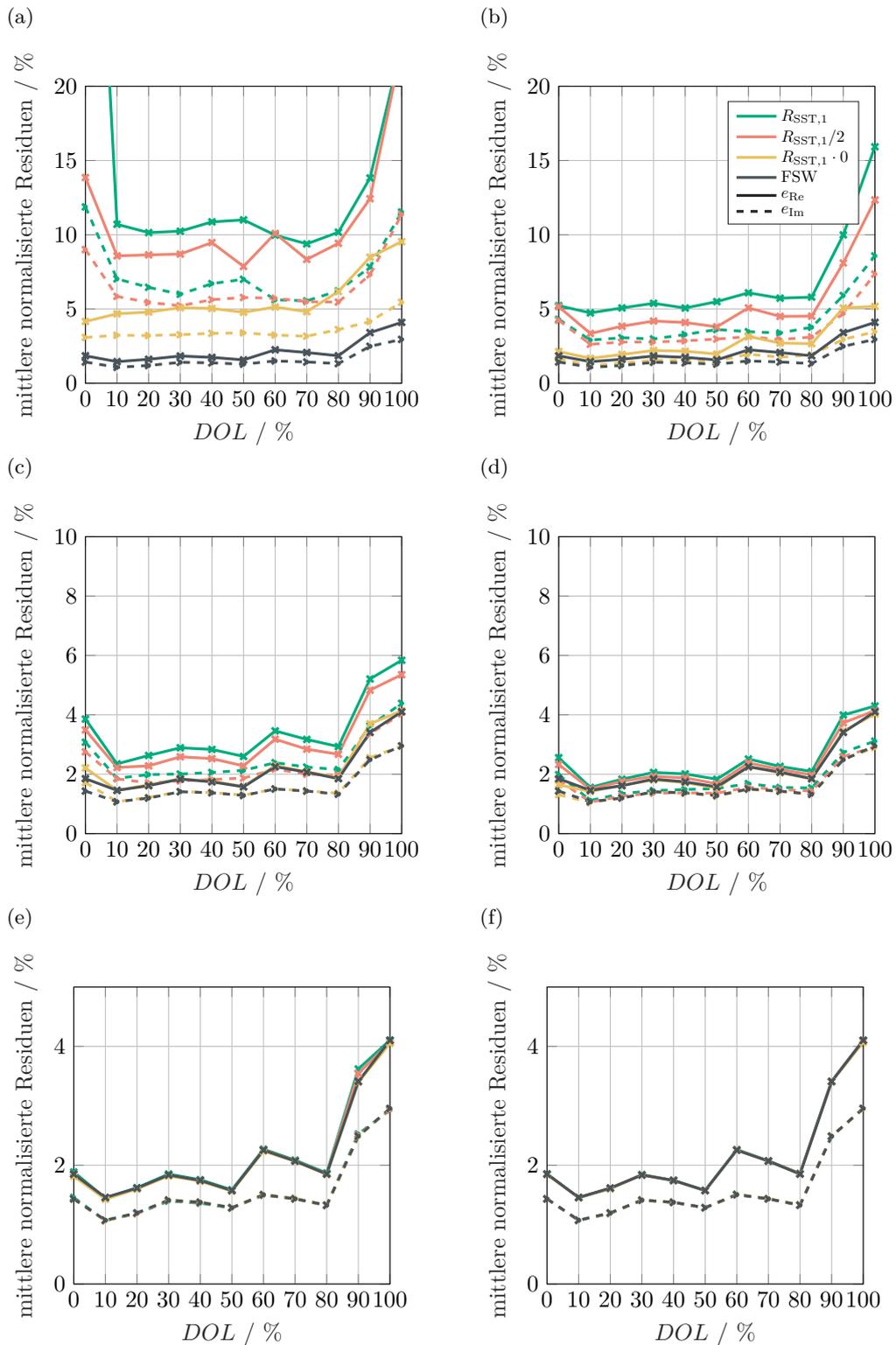


Abbildung D.3: Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 400$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Der Datenpunkt bei 0% DOL ist abgeschnitten und liegt bei mind. 50% relativer Abweichung.

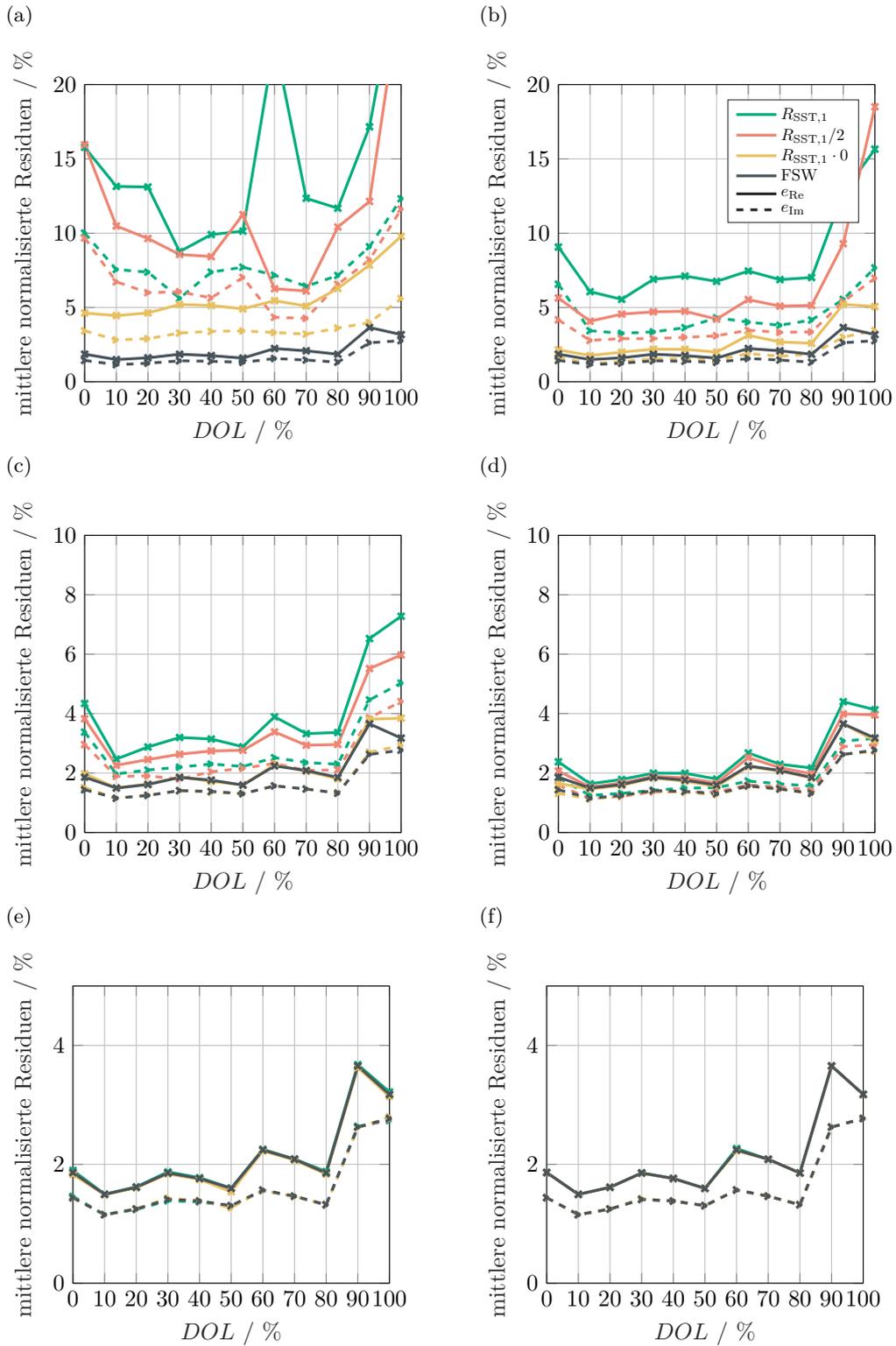


Abbildung D.4: Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{Fit} = 4000$ und (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$, (f) $m_{Fit} = 300000$.

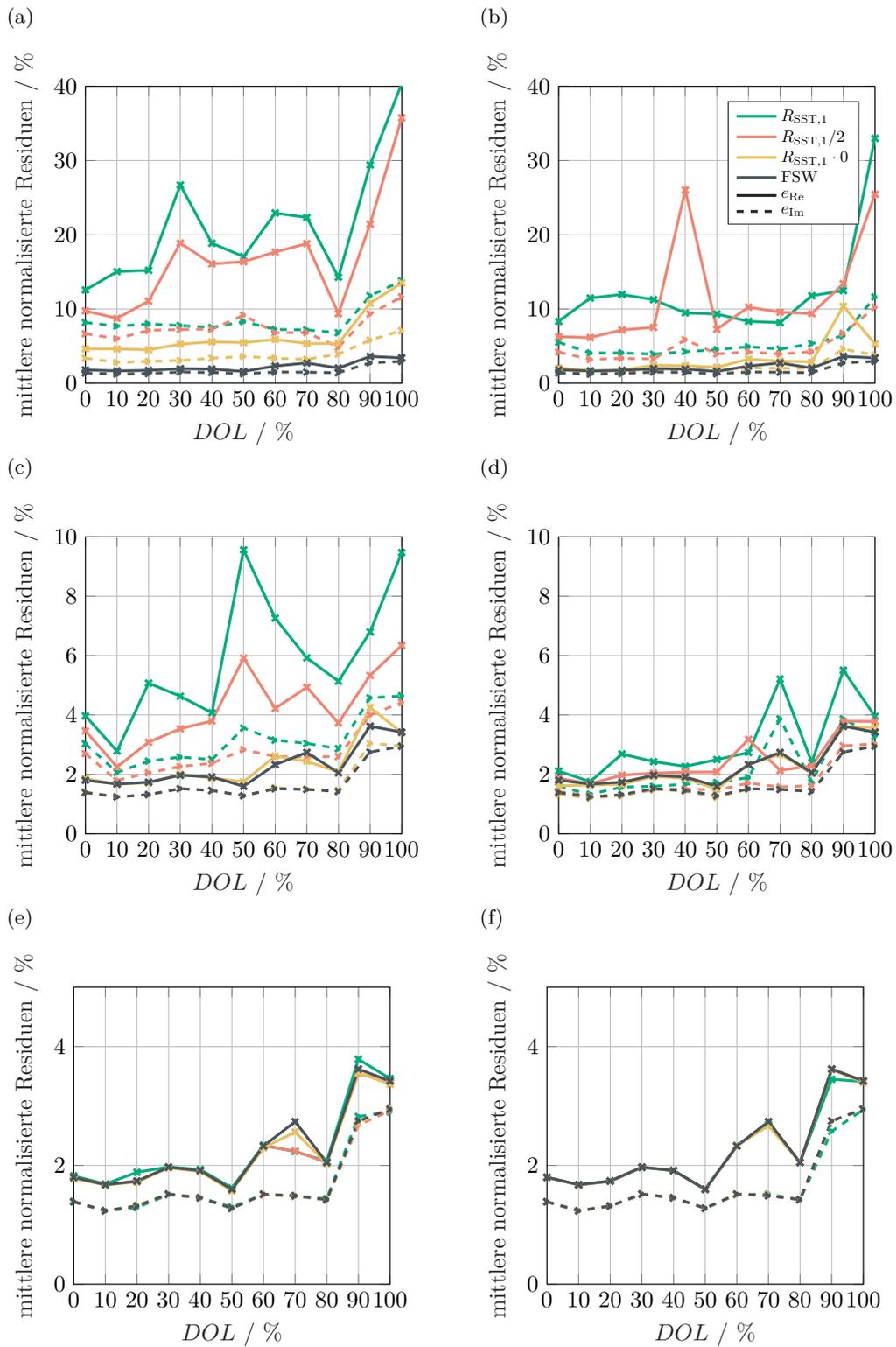


Abbildung D.5: Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 40\,000$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$.

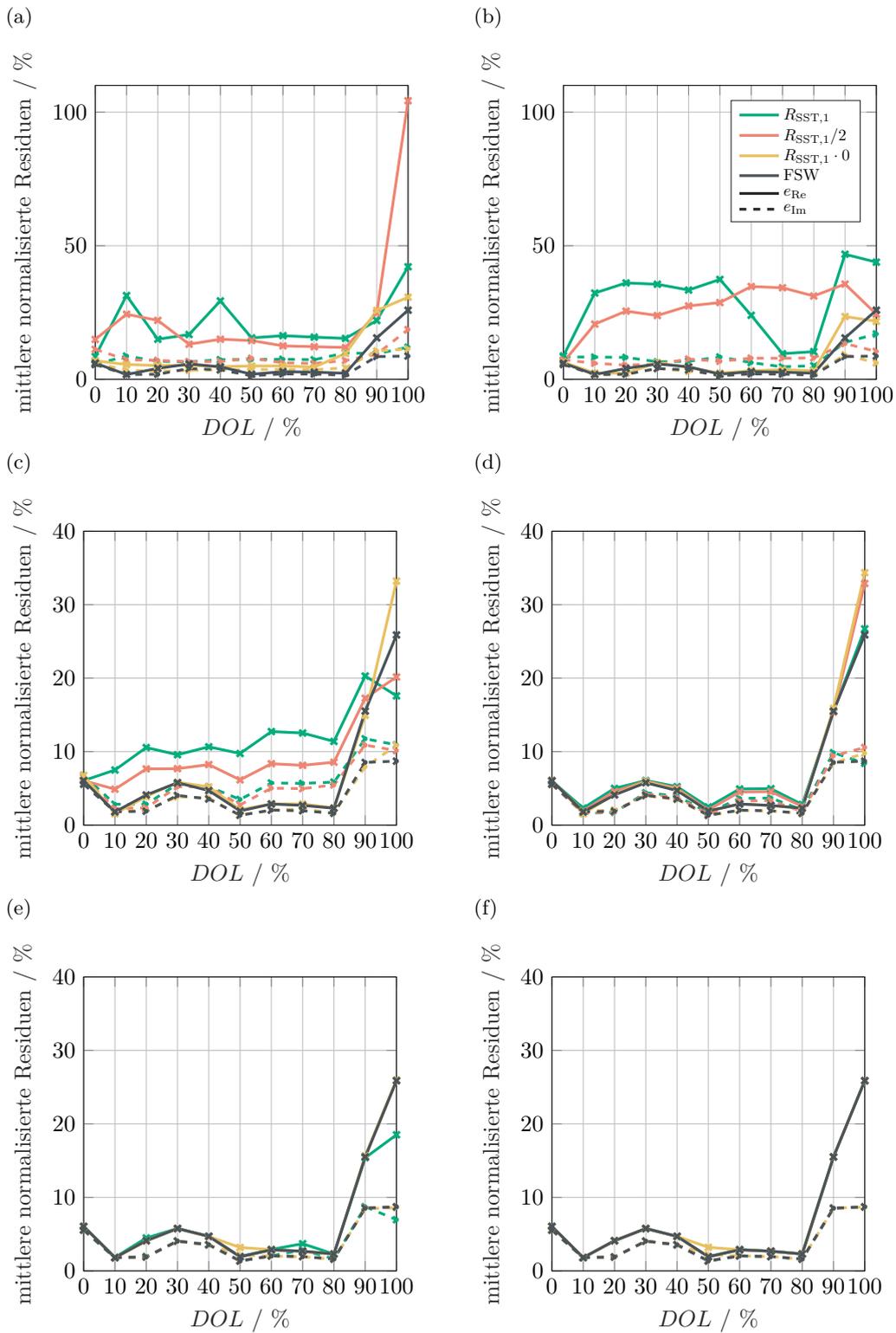


Abbildung D.6: Mittlere Abweichung des Real- und Imaginärteil des Parameterfits für $n_{\text{Fit}} = 400\,000$ und (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$, (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$.

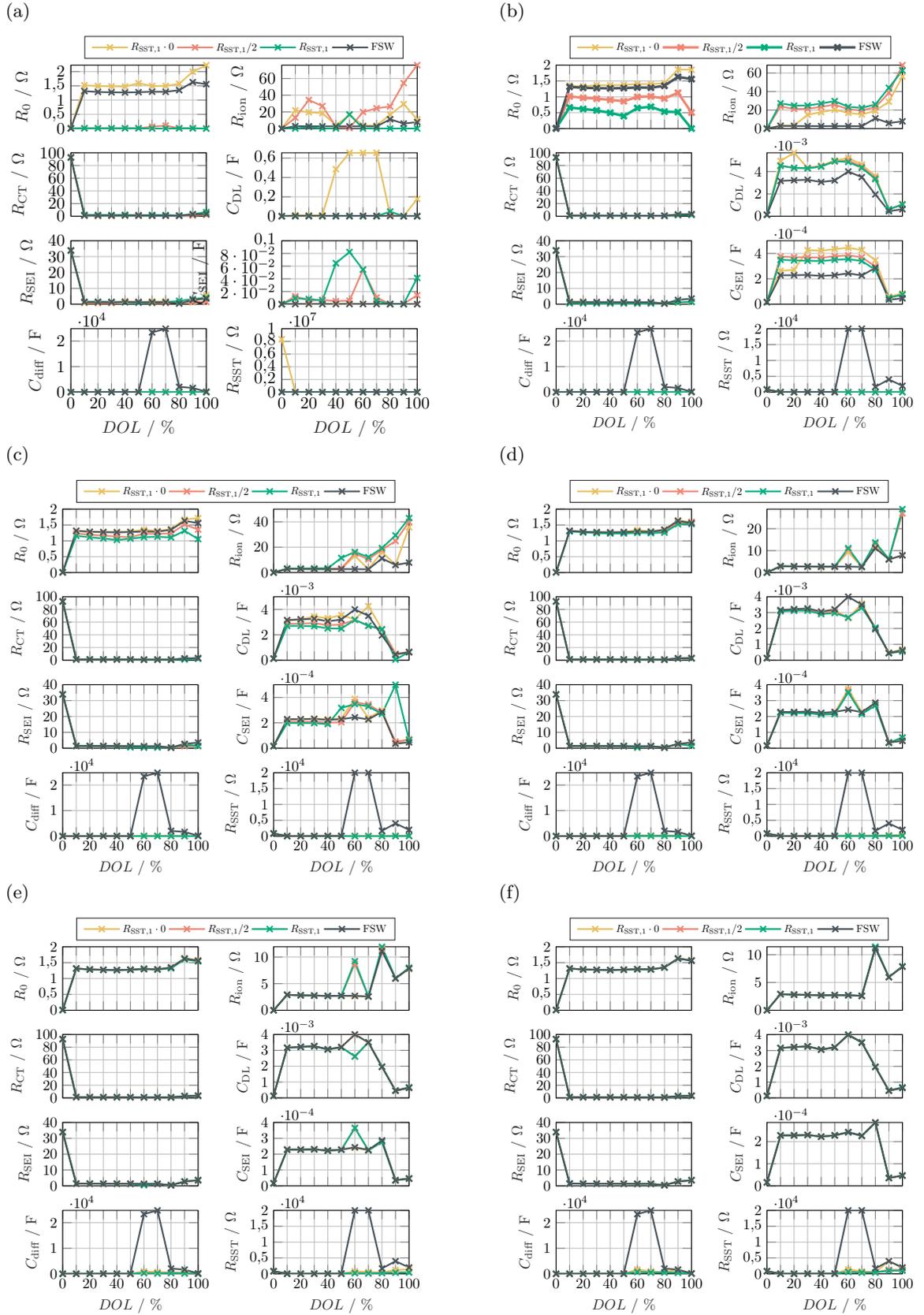


Abbildung D.7: Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$.

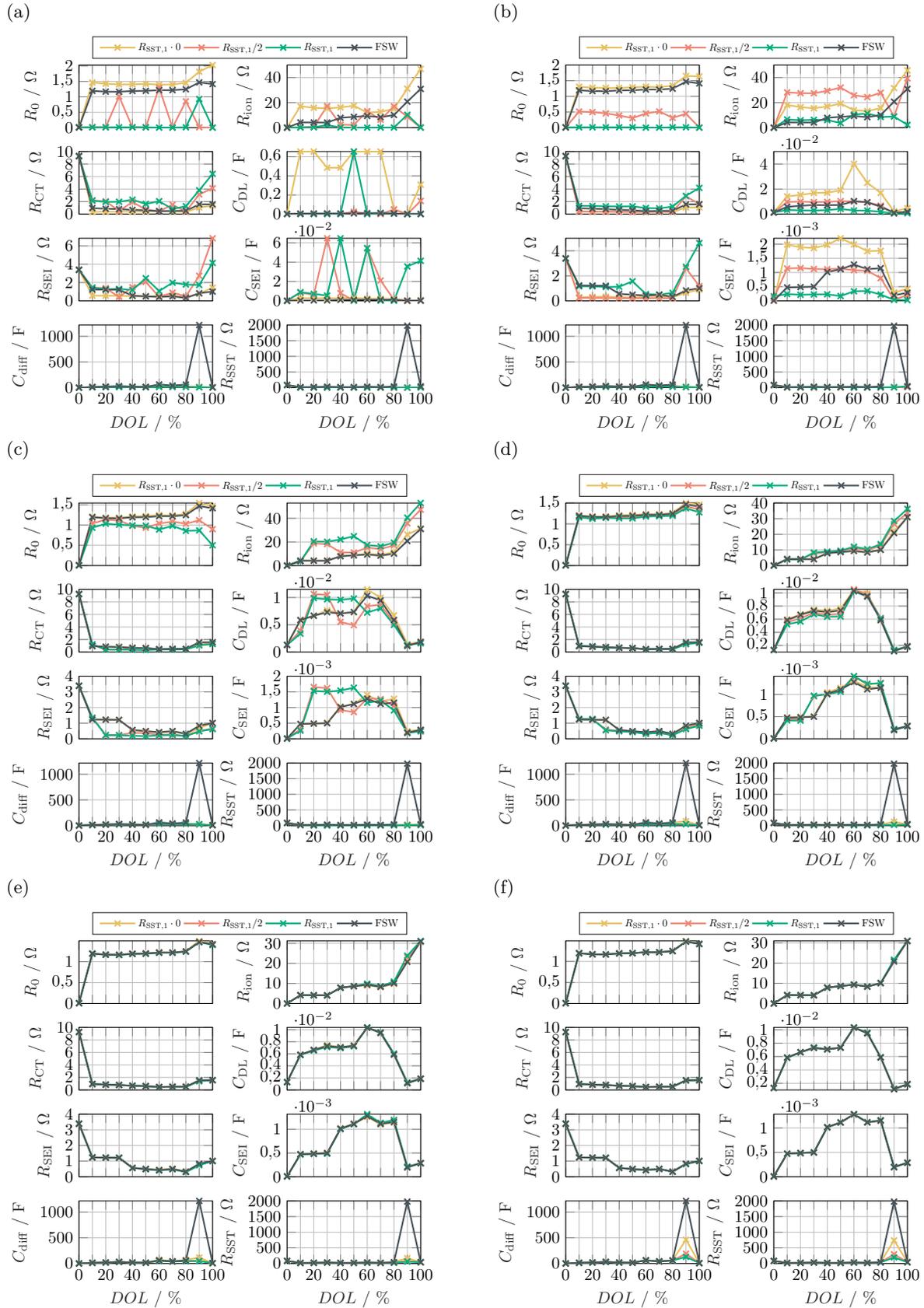


Abbildung D.8: Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{Fit} = 40$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$.

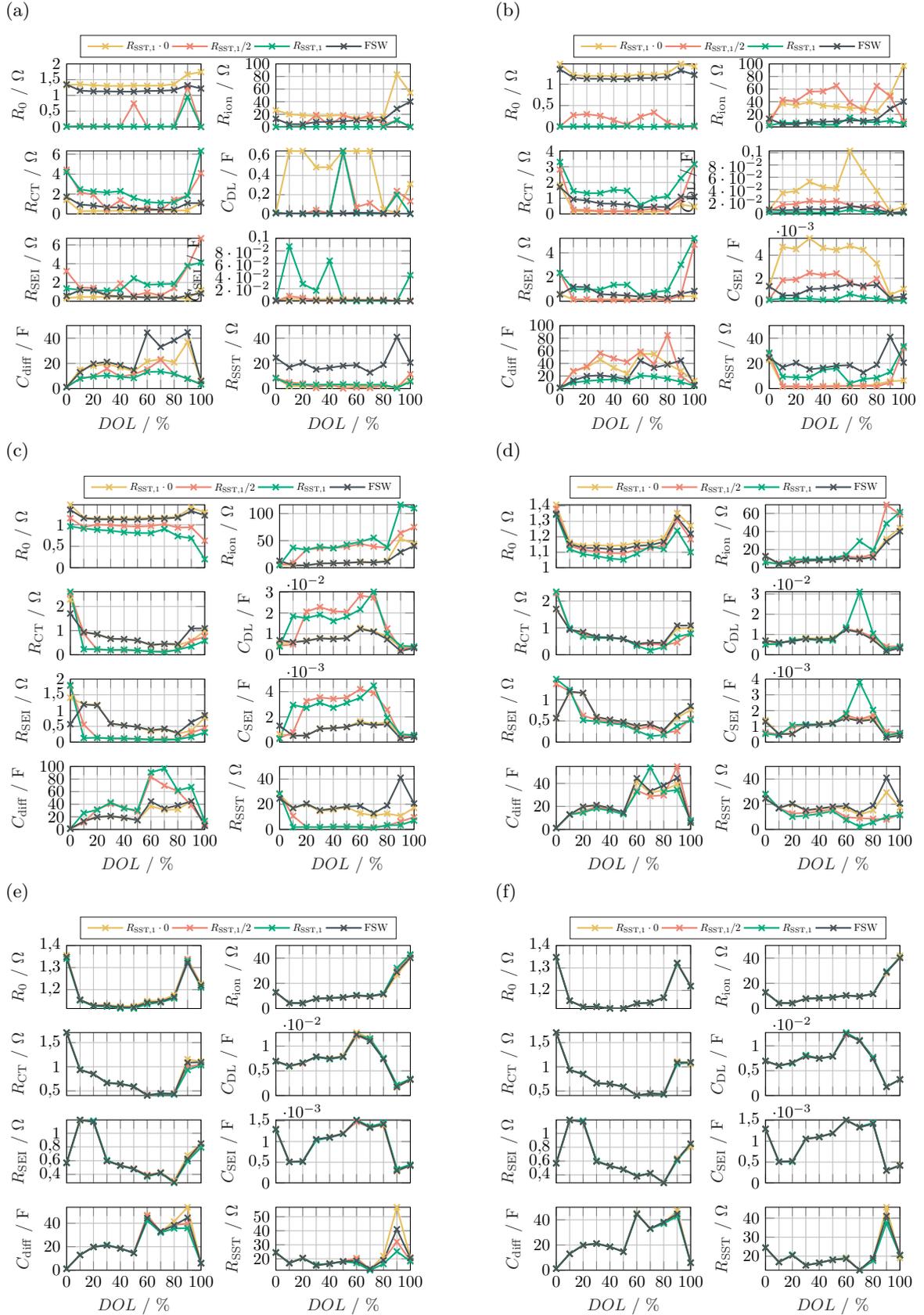


Abbildung D.9: Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{Fit} = 400$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$.

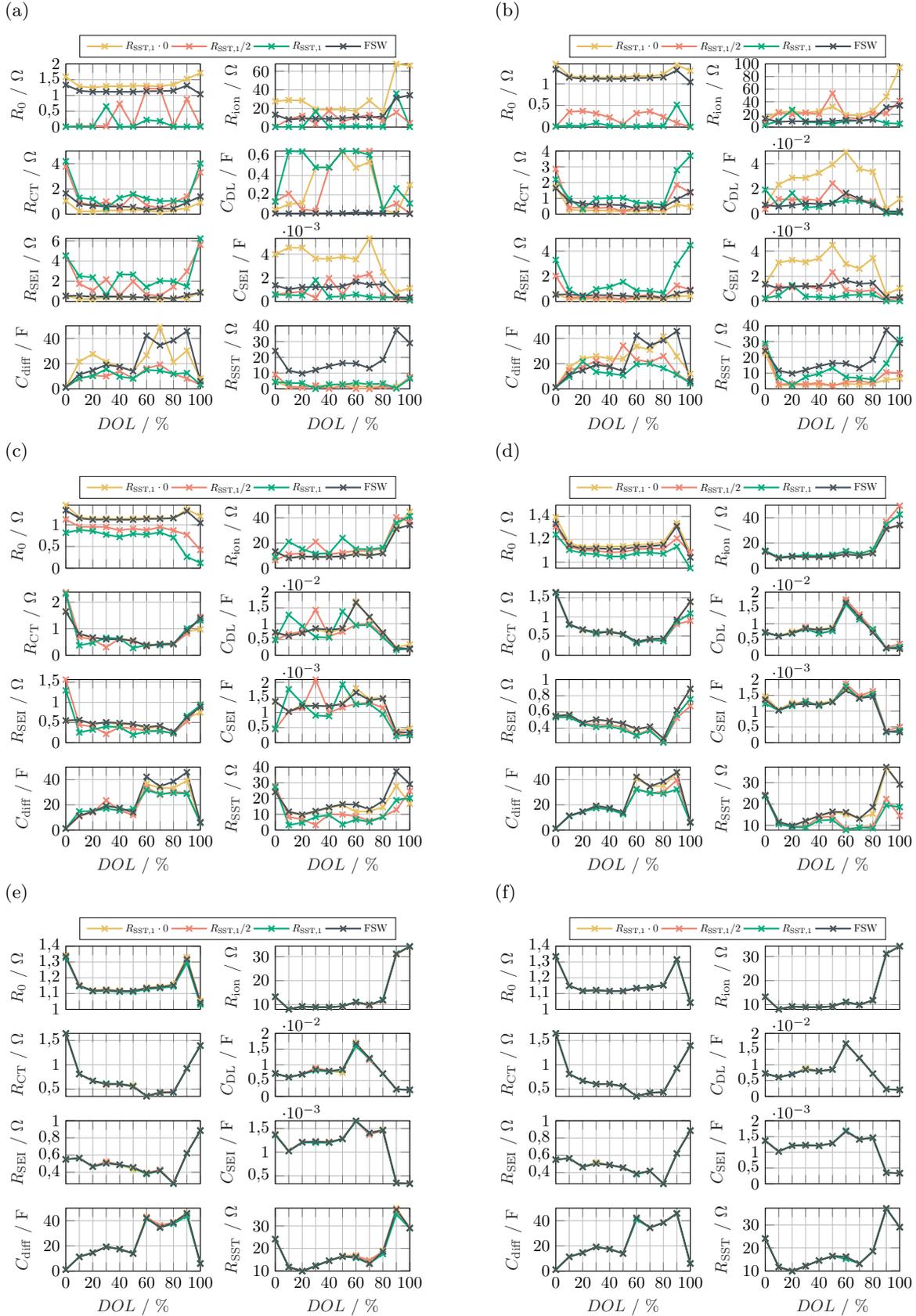


Abbildung D.10: Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 4000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$.

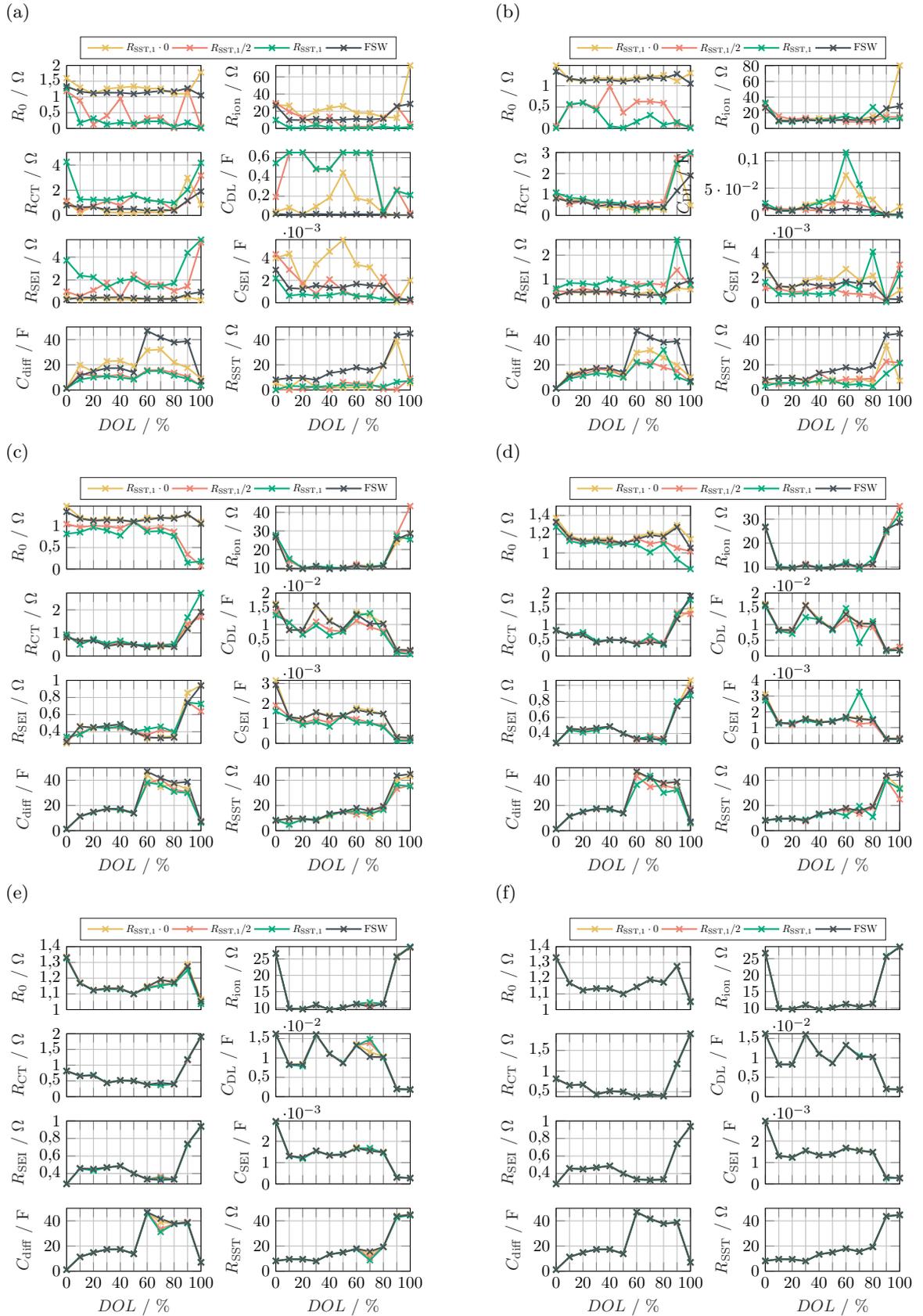


Abbildung D.11: Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$.

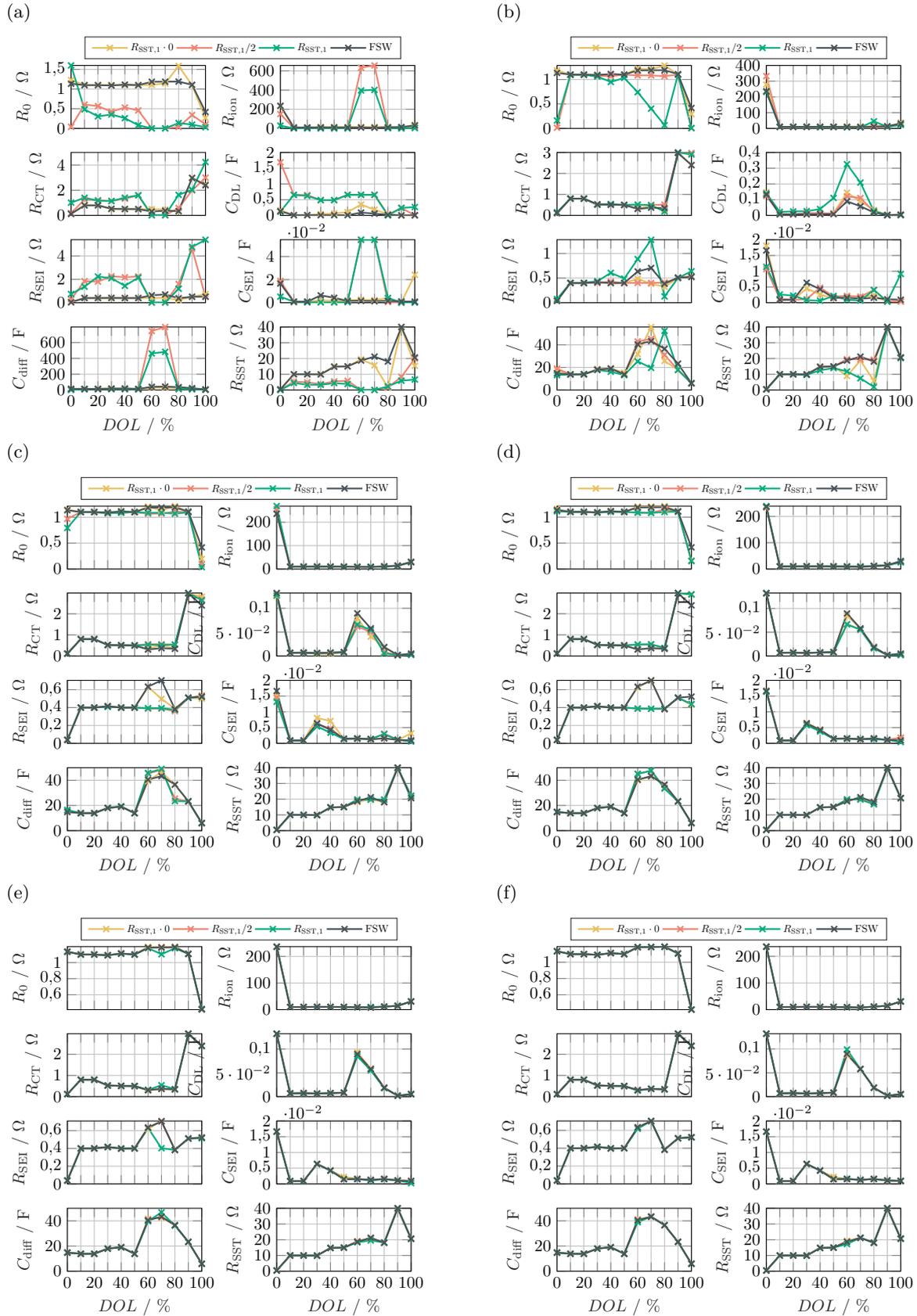


Abbildung D.12: Optimierte Modellparameter für die vier Modellvarianten. $n_{Fit} = 400\,000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3\,000$, (e) $m_{Fit} = 30\,000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300\,000$.

E Modellvalidierung

An dieser Stelle werden die in Abbildung E.1 bis Abbildung E.19 dargestellten, mittleren Abweichungen (RMSE) für den UDDS-Zyklus in Abhängigkeit der Modellvariante sowie der Diskretisierung im Frequenzbereich für variierte Diskretisierungen im Zeitbereich von n_{Val} bzw. m_{Val} im Wertebereich zwischen 2 und 100 für den UDDS-Zyklus dargestellt und die Beobachtungen im Detail ausgearbeitet. Jeder Schnittpunkt der Netzlinien entspricht einem simulierten Diskretisierungs-Tupel, ggf. fehlende Datenpunkte resultieren aus Simulationen, deren Fehler im nicht darstellbaren Maße groß ist. Analog sind in Abbildung E.20 bis Abbildung E.38 die Abweichungen für das CC-Profil dargestellt. Jede der Abbildungen enthält das Ergebnis von $14^2 = 196$ individuellen Simulationen. Die globale Bewertung der erhaltenen Ergebnisse sowie deren Einordnung und die Betrachtung von im Folgenden erwähnten Sonderfällen erfolgt in Abschnitt 5.5.

In den meisten Fällen formt der RMSE für größere Werte für n_{Val} und m_{Val} im Zeitbereich ein Plateau aus, in welchem sich der Fehler nicht in erheblichem Maße verändert. Für kleine n_{Val} und m_{Val} unterscheiden sich die Graphen je nach zugrundeliegendem Parametersatz. Zudem scheint es sich bei einigen Datenpunkten um Ausreißer zu handeln, deren RMSE deutlich über dem der benachbarten Punkte liegt.

Die Modellversion mit FSW ist im Zeitbereich mangels analytischer Übertragbarkeit mit vollem Wert von $R_{\text{SST},1}$ abgebildet. Es zeigt sich in Abbildung E.1, dass Fits mit kleinen $n_{\text{Fit}} \leq 40$ zu keinen sinnvollen Ergebnissen im Zeitbereich führen. Für $n_{\text{Fit}} = 400$ ergibt sich ein eng umfasstes Minimum für $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 2$ und ein Plateau mit nur unwesentlich höherem RMSE für n_{Val} bzw. $m_{\text{Val}} \geq 10$. Abgesehen von besagtem Minimum bei (2,2) wirkt sich zudem eine grobe Diskretisierung der Partikel signifikant stärker negativ auf den RMSE aus als die Ableiterdiskretisierung. Dasselbe Verhalten ist auch für $n_{\text{Fit}} > 400$ zu beobachten, hier entfällt das Minimum bei (2,2) und findet sich stattdessen im Bereich des Plateaus mit etwa 35 mV. Die Abweichung zwischen Messung und Simulation der CC-Lithiierung in Abbildung E.20 zeigt hingegen für kleine m_{Fit} das Plateau-Verhalten mit steilem Anstieg bei kleinen m_{Val} (bei allerdings großem absolutem RMSE), während für größere n_{Fit} kleine m_{Val} die geringste Abweichung liefern. Hier liegt der Plateaubereich bei etwa 15 mV bis 18 mV und ist damit kleiner als für das dynamische Profil. Der Hauptgrund hierfür liegt in der Stromamplitude begründet, welche für die CC-Validierung bei etwa C/10 und für den UDDS-Zyklus bei bis zu 3C liegt. Somit schlagen sich Abweichungen hinsichtlich der Parameter deutlich stärker in der Überspannung nieder. Zudem berücksichtigt das Modell die Stromabhängigkeit des Ladungsdurchtrittswiderstandes nicht, welche bei 3C zum Tragen kommt.

Abbildung E.2-E.7 zeigen die Abweichungen für das CC-Profil für die Modellvariante ohne Oberflächen-Transportwiderstand. $n_{\text{Fit}} = 4$ liefert sowohl für das UDDS- (Plateaubereich zwischen 35 mV und 170 mV, $m_{\text{Fit}} \in \{3, 3 \cdot 10^4, 3 \cdot 10^5\}$ nur für wenige $(n_{\text{Val}}, m_{\text{Val}})$ mit Ergebnissen) als auch das CC-Profil (Plateaubereich zwischen 60 mV und 80 mV) verhältnismäßig große Abweichungen. Eine signifikante Abhängigkeit von n_{Val} ist in keinem Fall erkennbar und der Zusammenhang zwischen RMSE und m_{Val} zeigt keine eindeutige Tendenz: Während im CC-Profil (Abbildung E.21), $30 < m_{\text{Fit}} < 3000$ die Abweichung für kleine m_{Val} monoton abnimmt, bildet sich für $m_{\text{Fit}} \in \{3 \cdot 10^4, 3 \cdot 10^5\}$ ein Maximum des RMSE um $m_{\text{Val}} = 10$ mit für kleinere m_{Val} anschließendem steilem Abfall. Im UDDS-Profil (Abbildung E.2) ist für die Fälle $m_{\text{Fit}} \in \{30, 300\}$ ein monotoner Anstieg des RMSE mit sinkendem m_{Val} zu beobachten. $m_{\text{Fit}} = 3000$ dagegen zeigt ein Maximum mit folgendem, steilem Abfall für kleine m_{Val} . Die in Abbildung E.3 bzw. Abbildung E.22 gezeigten RMSE ($n_{\text{Fit}} = 40$) zeichnen ein wesentlich konsistenteres Bild. Insbesondere das CC-Profil liefert für m_{Fit} zwischen 3 und 3000 qualitativ identische

Verläufe mit großem, flachen Plateau und ansteigendem RMSE für kleine n_{Val} und m_{Val} . Das Niveau des Plateaus nimmt mit zunehmendem m_{Fit} leicht, aber kontinuierlich ab. Mit weiter steigendem m_{Fit} ergibt sich zunächst ein zusätzliches Minimum bei kleinen m_{Val} , welches schließlich für das größte m_{Fit} deutlich ausgeprägter wird. Das UDDS-Profil zeigt für $n_{\text{Fit}} = 40$ und $m_{\text{Fit}} < 3000$ einen starken Anstieg des RMSE für kleine n_{Val} und ein wenig ausgeprägtes, aber dennoch gut erkennbares Minimum im Bereich von $m_{\text{Val}} = 10$. Die Plateaus liegen zwischen 35 mV und 40 mV. Mit zunehmendem m_{Fit} kehrt sich das Verhalten um: Kleine n_{Val} führen zu minimalem RMSE und um $m_{\text{Val}} = 10$ bildet sich ein scharfes Maximum aus. Das Plateau liegt zudem höher.

Weiter zunehmendes $n_{\text{Fit}} = 400$ (Abbildung E.4 und E.23) erhöht die Konsistenz. Sowohl für das CC- als auch das UDDS-Profil verhalten sich die Abweichungen für $m_{\text{Fit}} \in \{3, 30\}$ bzw. $m_{\text{Fit}} \geq 300$ qualitativ identisch. Für die kleineren m_{Fit} zeigt sich eine starke Abhängigkeit von (kleinen) n_{Val} und eine leichter ausgeprägte Abhängigkeit von m_{Val} hin zu größerem RMSE (CC) bzw. ein ebenfalls starker Abfall, allerdings gefolgt von einem lokalen Minimum für zunehmende n_{Val} und ein für kleine m_{Val} abnehmender RMSE (UDDS). Das Niveau des Plateaus nimmt von $m_{\text{Fit}} = 3$ zu 30 ab. Weiter steigende m_{Fit} zeigen ansteigenden RMSE für kleine n_{Val} mit monotonem Verlauf und m_{Val} mit leichtem Minimum um $m_{\text{Val}} = 10$ für die CC-Simulation, das UDDS-Profil zeigt zudem ein Minimum bei $n_{\text{Val}} = 10$. Die Plateauhöhen unterscheiden sich nicht signifikant, einzig für sehr kleine n_{Val} und m_{Val} ergeben sich quantitative Unterschiede. Abbildung E.5 und E.24, welche den RMSE für $n_{\text{Fit}} = 4000$ zeigen, unterscheiden sich nur in einzelnen Details von $n_{\text{Fit}} = 400$. Insbesondere der Datenpunkt $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 100$, $m_{\text{Fit}} = 30$ fällt durch einen geringeren RMSE optisch auf, der Unterschied ist absolut gesehen jedoch vernachlässigbar. Dasselbe gilt für $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^4$ mit einem Ausreißer im UDDS-Profil und $m_{\text{Fit}} = 3$. Die weitgehend identischen RMSE zwischen $n_{\text{Fit}} = 400$ und $4 \cdot 10^4$ korrelieren mit den in diesem Bereich gefundenen, sich nur minimal unterscheidenden und konsistenten Parametern.

$n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$ führt im Zeitbereich insbesondere bei CC-Belastung (Abbildung E.26) zu einem abweichenden Verhalten des RMSE. Das bisher in allen Fällen beobachtete Plateau ist nicht vorhanden, stattdessen ergibt sich ein monoton wachsender RMSE mit zunehmendem m_{Val} und ein stark schwankender Verlauf mit zunehmenden n_{Val} bei großen m_{Val} . Auch die Absolutwerte sind mit > 20 mV deutlich größer als für kleinere n_{Fit} . Für das dynamische Lastprofil (Abbildung E.7) zeigt sich ein analoges, jedoch weniger stark ausgeprägtes Verhalten. Zudem fällt eine große Zahl an Ausreißern bei $n_{\text{Val}} = m_{\text{Val}} = 100$ auf. Diese könnte durch die starke Änderung der vergleichsweise inkonsistenten Parameter, welche zu numerischen Problemen bei der Lösung des DAE führen, verursacht sein.

Die diskretisierungsabhängigen RMSE der Modellvariante mit halbiertem Oberflächen-Transportwiderstand sind in Abbildung E.8-E.13 und Abbildung E.27-E.32 gezeigt. Mit $n_{\text{Fit}} = 4$ führt diese Modellvariante zu einem signifikant anderen Verlauf der Abweichung des CC-Profiles als die Version ohne Oberflächen-Transportwiderstand: Sowohl das CC- als auch das UDDS-Profil weisen einen starken Anstieg des RMSE mit klein werdendem m_{Val} auf, während die n_{Val} -Abhängigkeit äußerst gering ausfällt. Das Plateau ist für die Konstantstrombelastung nahezu unabhängig von m_{Fit} ; das UDDS-Profil zeigt einen Anstieg des Plateaus mit zunehmendem m_{Fit} . Da sich die Modellparameter, abgesehen von R_0 bei $m_{\text{Fit}} = 3$, nicht signifikant unterscheiden, entstammt das grundsätzlich unterschiedliche Verhalten dem veränderten Oberflächenwiderstand. Auch in Abbildung E.9 (UDDS, $n_{\text{Fit}} = 40$) zeigt sich eine hohe qualitative Übereinstimmung zu Abbildung E.3, während sich für das CC-Profil analog zu $n_{\text{Fit}} = 4$ Unterschiede einstellen. Diese betreffen insbesondere kleine m_{Val} , welche mit halbiertem Oberflächenwiderstand zu kleineren, ohne Oberflächenwiderstand zu größeren RMSE führen. Die Plateauhöhe nimmt für den UDDS mit zunehmendem m_{Fit} zu, für die CC-Simulation ab.

Wie für die Variante ohne $R_{\text{SST},1}$ liefern auch die Simulationen mit dem halben Oberflächenwiderstand

nahezu identische Ergebnisse in einem weiten Bereich von $n_{\text{Fit}} \in \{4 \cdot 10^1, 4 \cdot 10^2, 4 \cdot 10^3, 4 \cdot 10^4\}$ und alle m_{Fit} . Die Höhen der Plateaus unterscheiden sich auch hier nicht signifikant, es ergeben sich leichte Schwankungen um 35 mV für den UDDS-Zyklus und 16 mV für die CC-Lithiierung. Ausnahme bildet auch hier $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$. Das Plateau der CC-Simulation liegt, abgesehen von $m_{\text{Fit}} = 3$, auf deutlich über 20 mV und beide Profile führen zu starken Schwankungen bei großen m_{Val} sowie zu einer vergrößerten Zahl an Ausreißern.

Als letztes steht die Betrachtung der Validierungssimulation der Variante mit vollem $R_{\text{SST},1}$ aus. In Abbildung E.14-E.19 sind die RMSE der UDDS- und in Abbildung E.33-E.38 die der korrespondierenden CC-Profilen dargestellt. $n_{\text{Fit}} = 4$ führt hier zum qualitativ identischen Ergebnis wie bei halbiertem Oberflächenwiderstand mit starkem Anstieg für kleine m_{Val} und ohne bedeutende Abhängigkeit von n_{Val} . Beide Profile weisen mit zunehmendem m_{Fit} eine wachsende Plateauhöhe auf. Wie bei den anderen Versionen auch ist die Abweichung für das kleine n_{Fit} insgesamt deutlich erhöht. Mit der Erhöhung auf $n_{\text{Fit}} = 40$ verhält sich der RMSE des UDDS-Profiles analog zur Version mit halbiertem – und damit abweichend von der ohne – $R_{\text{SST},1}$. Im CC-Fall bildet sich in Abbildung E.34 im Gegensatz zu Abbildung E.28 ein Minimum für $m_{\text{Fit}} \leq 3000$ zwischen $m_{\text{Val}} = 3$ und 5 aus. Die Plateaus befinden sich auf einem um wenige mV höherem Niveau und sind zwischen $300 \leq m_{\text{Fit}} \leq 3 \cdot 10^4$ mit 14 mV (CC) und 35 mV (UDDS) am kleinsten.

Zwischen $400 \leq n_{\text{Fit}} \leq 3 \cdot 10^4$ sind auch in dieser Modellvariante nur im Detail Unterschiede zu erkennen. Die CC-Simulation zeigt für kleine m_{Val} einen Abfall des Fehlers und für kleine n_{Val} eine Zunahme. Große m_{Fit} besitzen anstelle des streng monotonen Abfalls mit sinkendem m_{Val} ein Minimum, welches sich mit zunehmendem n_{Fit} stärker ausprägt. Die Plateaus liegen mit > 35 mV höher als die der Vergleichsmodelle bei identischer Diskretisierung. Der RMSE der UDDS-Simulation verhält sich für besagte n_{Fit} ebenfalls identisch. Hier fällt jedoch $m_{\text{Fit}} = 3$ für alle Fälle aus der Reihe, da hier ein Abfall anstelle des Anstiegs für kleine m_{Val} , welcher bei $m_{\text{Fit}} > 3$ zu beobachten ist, auftritt. Kleine n_{Val} führen ebenfalls zu einem Anstieg des RMSE, der allerdings signifikant weniger ausgeprägt ist als für eine grobe Partikeldiskretisierung. $n_{\text{Fit}} = 4 \cdot 10^5$ führt auch hier zu einer größeren Abweichung verglichen zu kleineren Werten der Ableiterdiskretisierung sowie zu einem nicht glatten Verlauf bei großen m_{Val} in der CC-Simulation (Abbildung E.38). Hier gleichen sich die Verläufe aller vier Modellvarianten. Der Verlauf des RMSE des UDDS-Profiles, dargestellt in Abbildung E.19, gleicht dem mit halbiertem Oberflächenwiderstand (Abbildung E.13) bei größeren Absolutwerten.

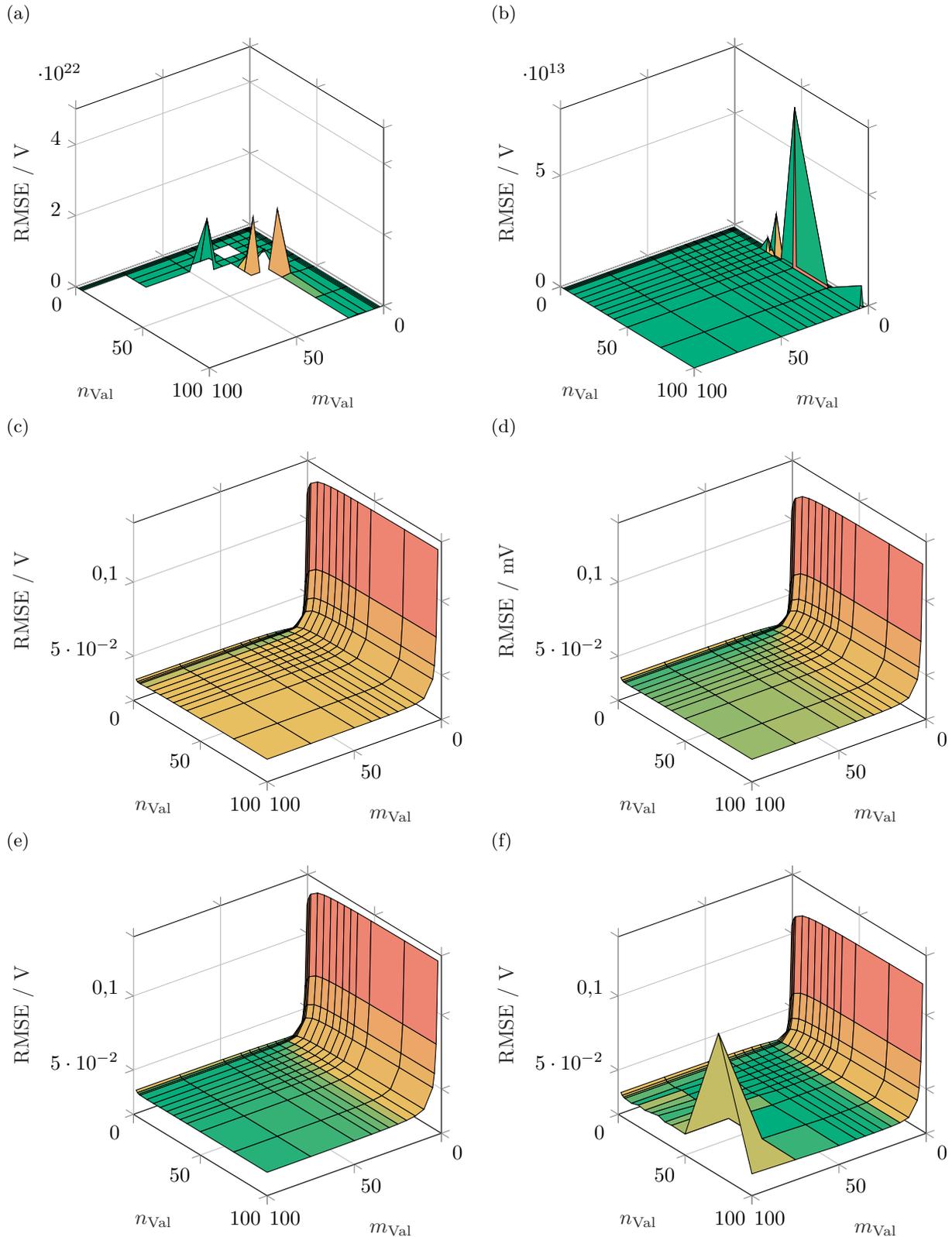


Abbildung E.1: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit FSW als Partikelmodell, (a) $n_{\text{Fit}} = 4$, (b) $n_{\text{Fit}} = 40$, (c) $n_{\text{Fit}} = 400$, (d) $n_{\text{Fit}} = 4000$, (e) $n_{\text{Fit}} = 40000$ sowie (f) $n_{\text{Fit}} = 400000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

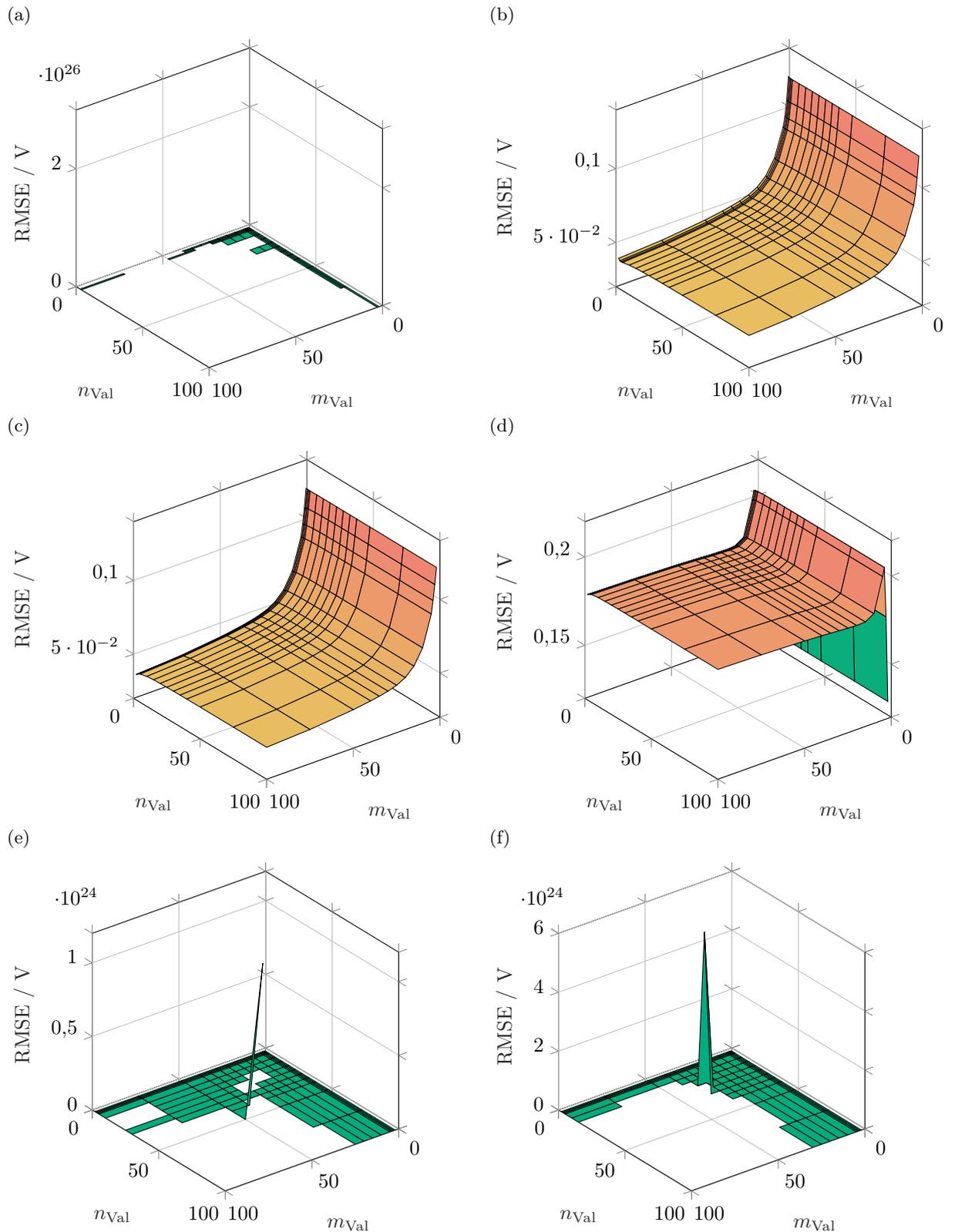


Abbildung E.2: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

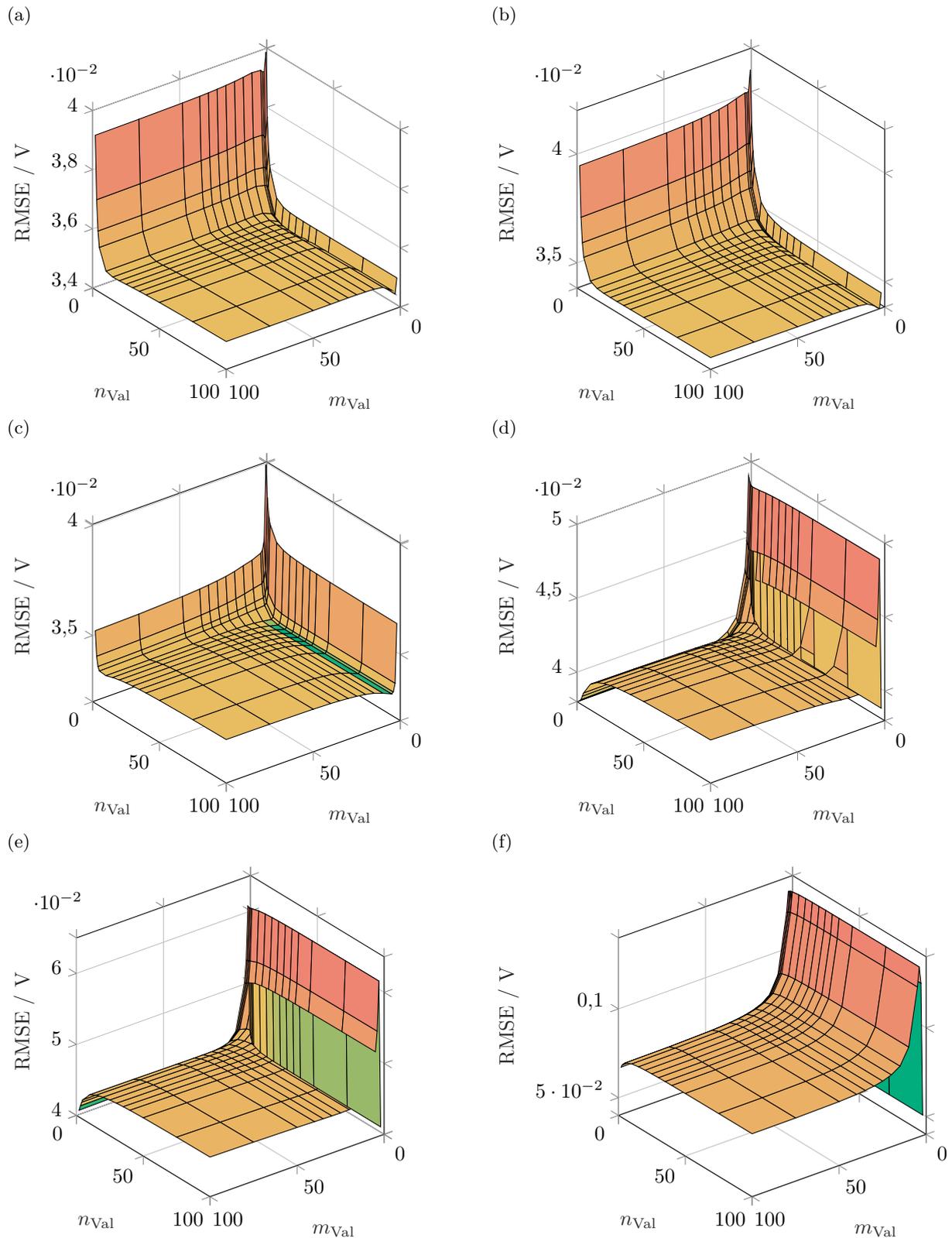


Abbildung E.3: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

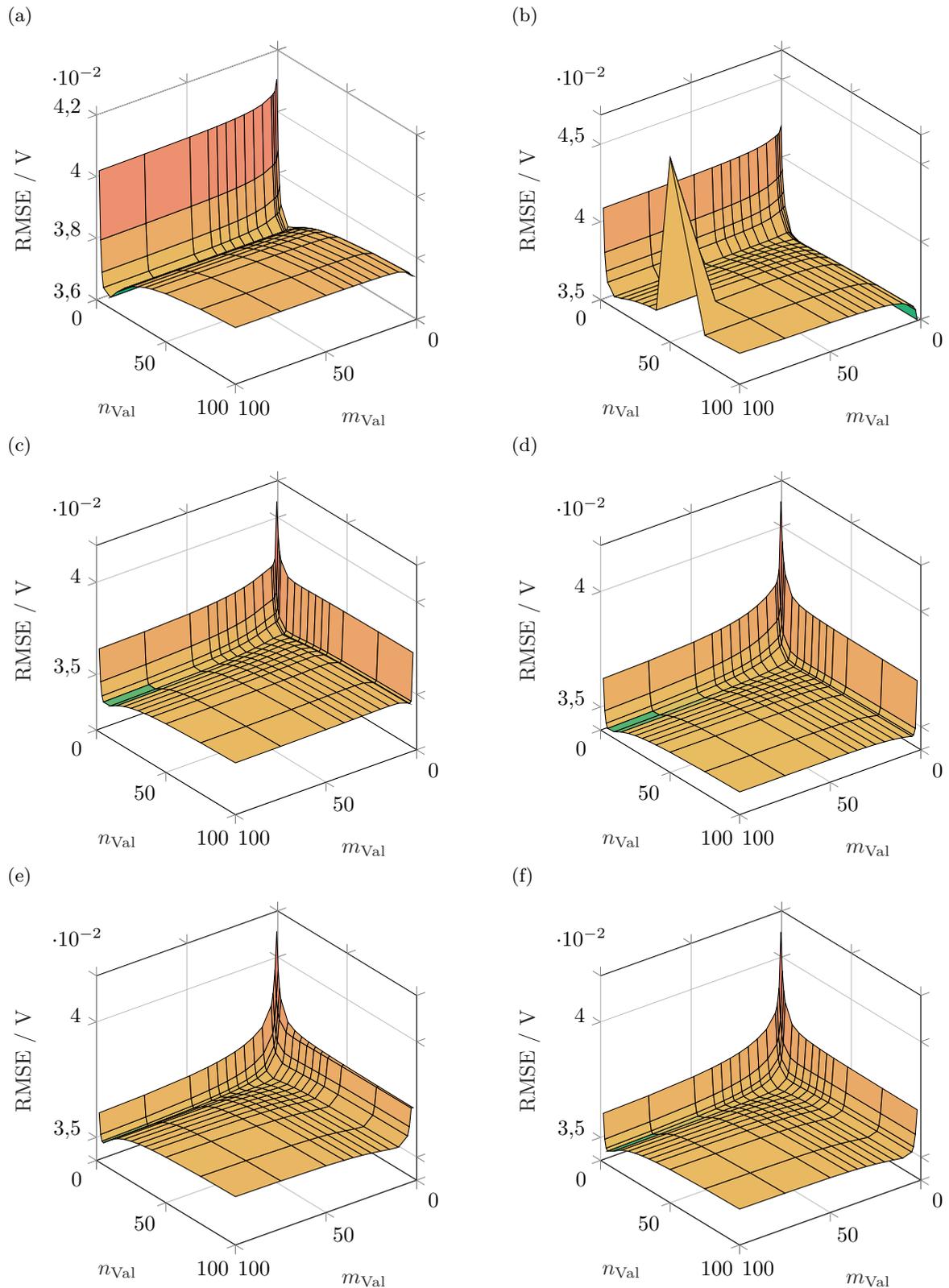


Abbildung E.4: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

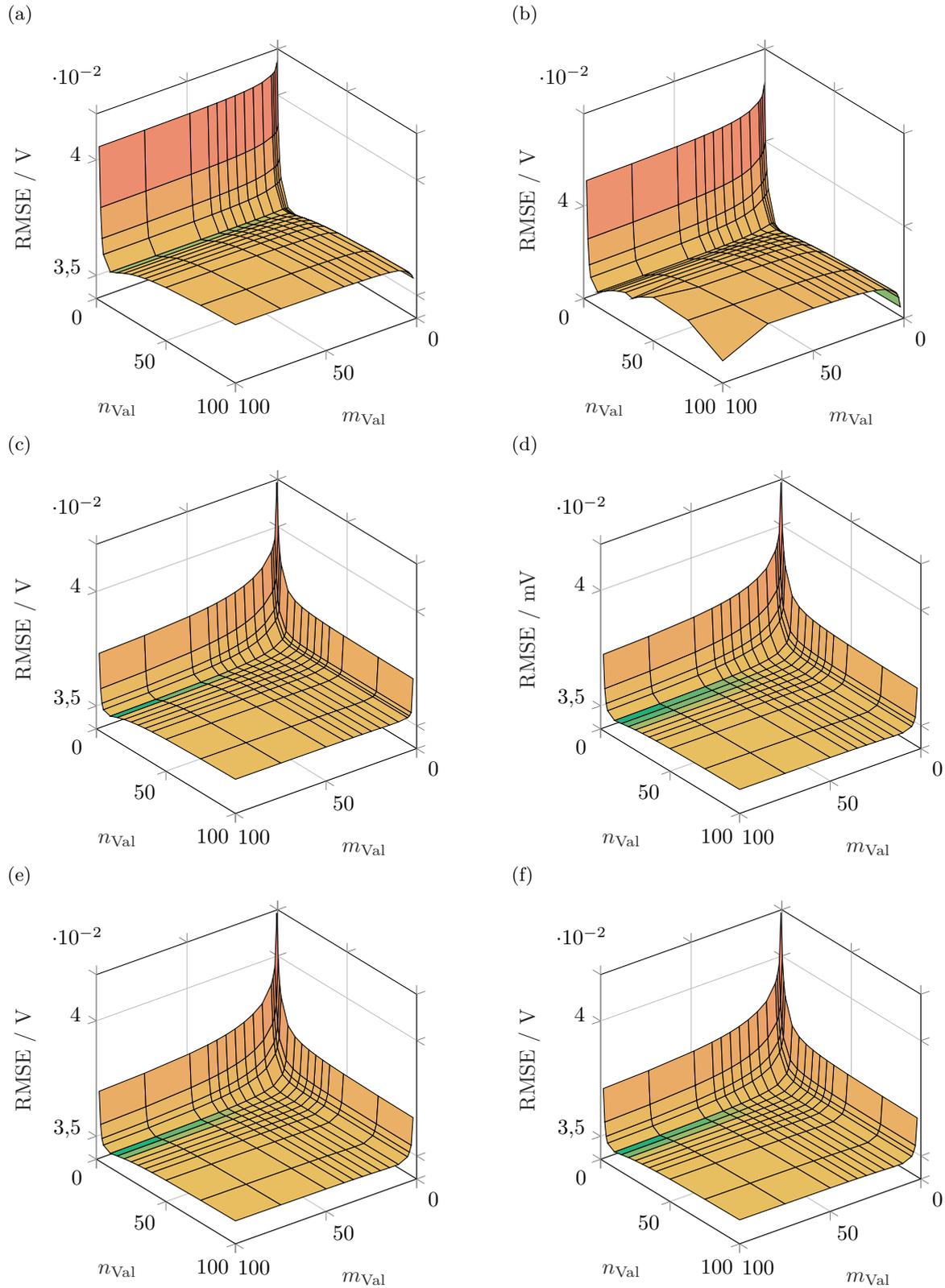


Abbildung E.5: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDSS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 4\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

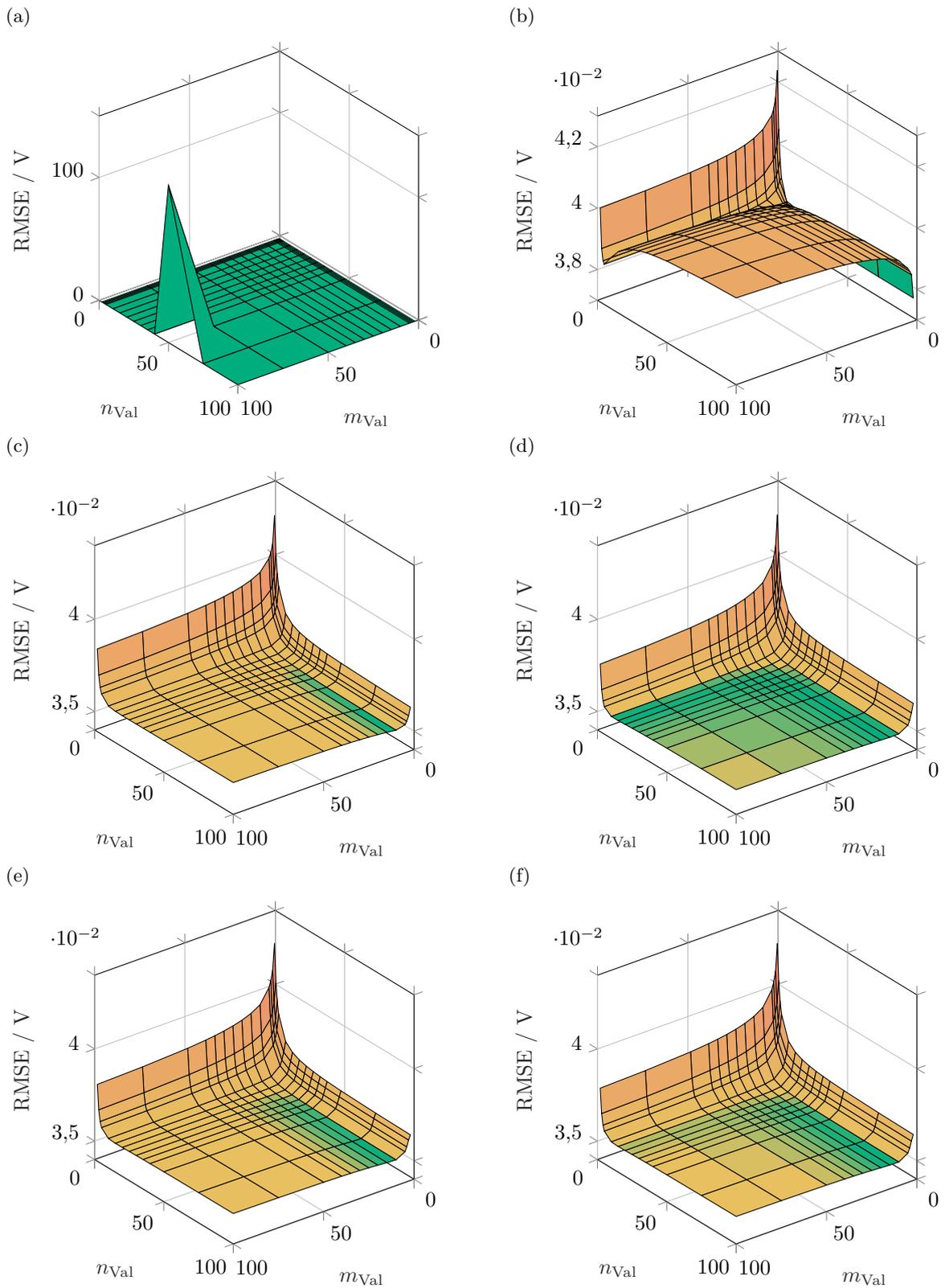


Abbildung E.6: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

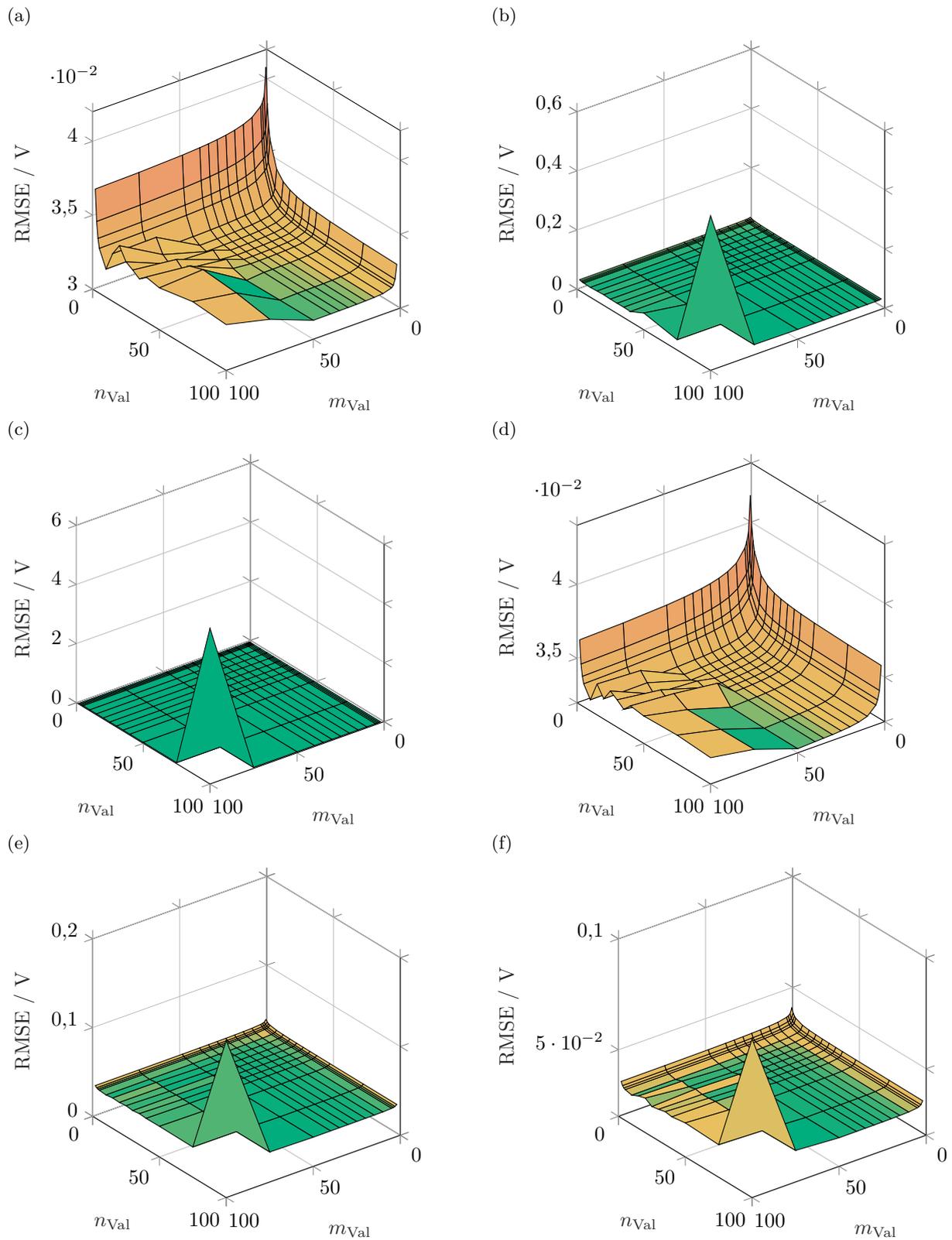


Abbildung E.7: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDSS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{Fit} = 400\,000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30\,000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

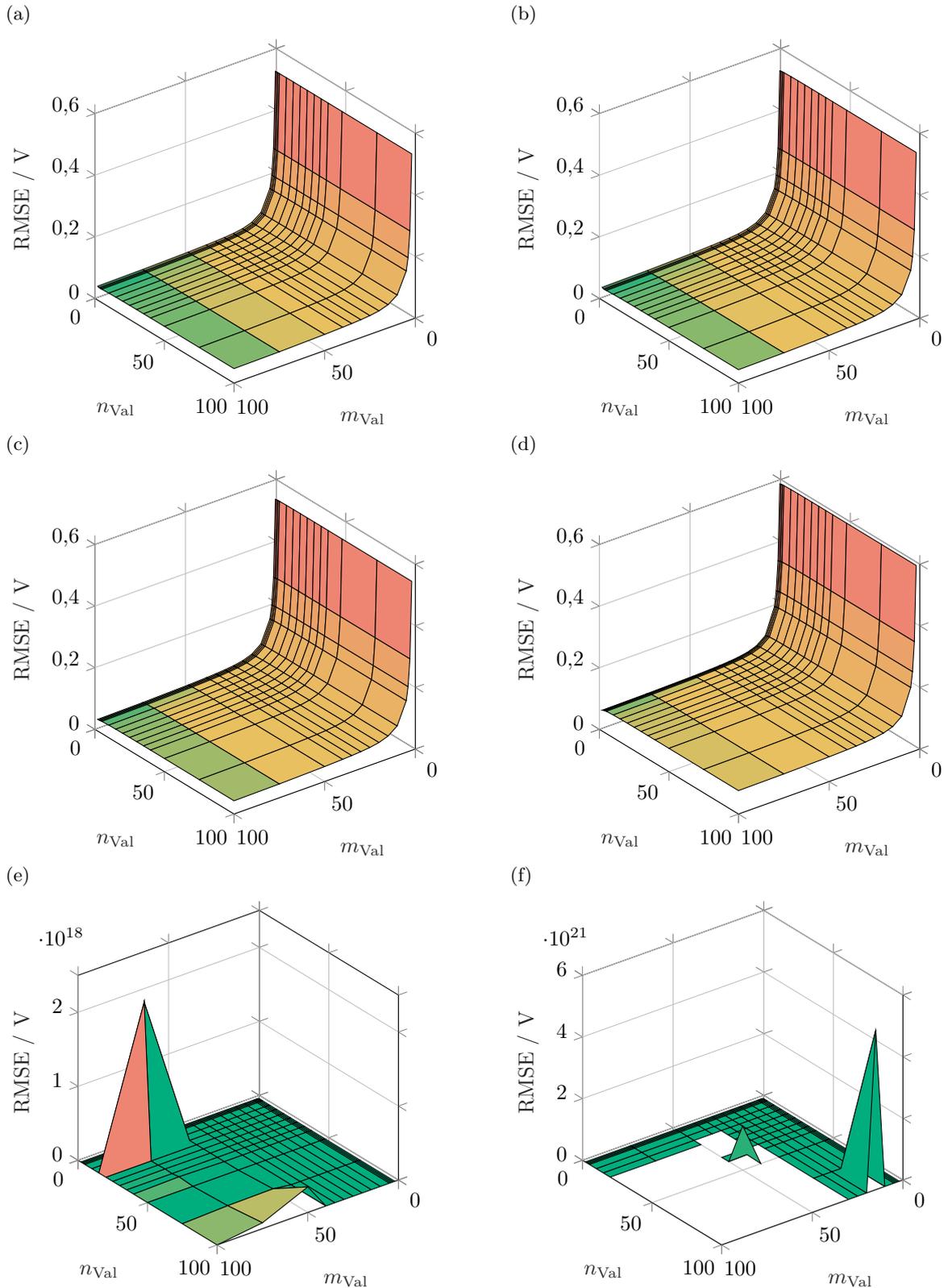


Abbildung E.8: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

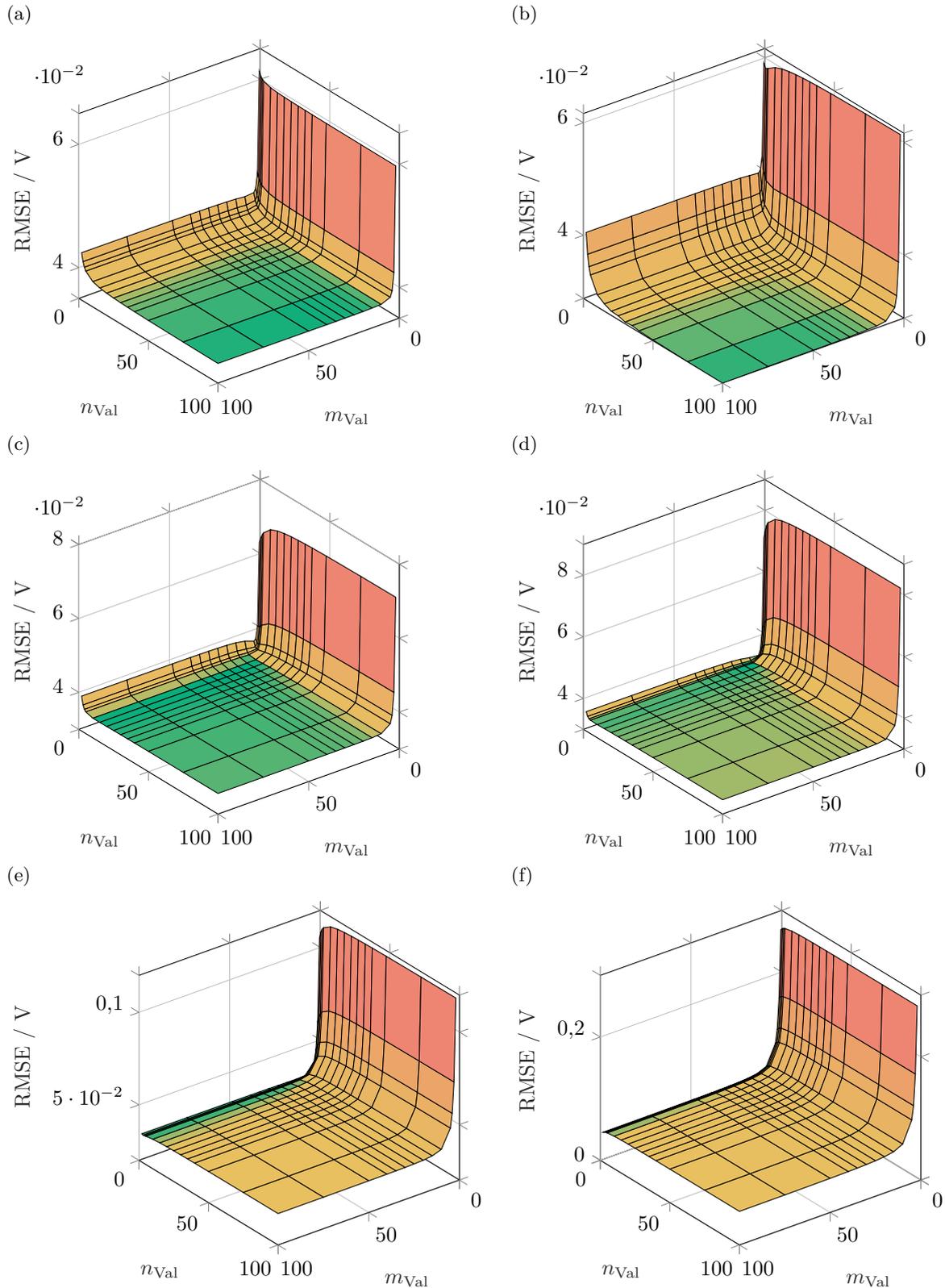


Abbildung E.9: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

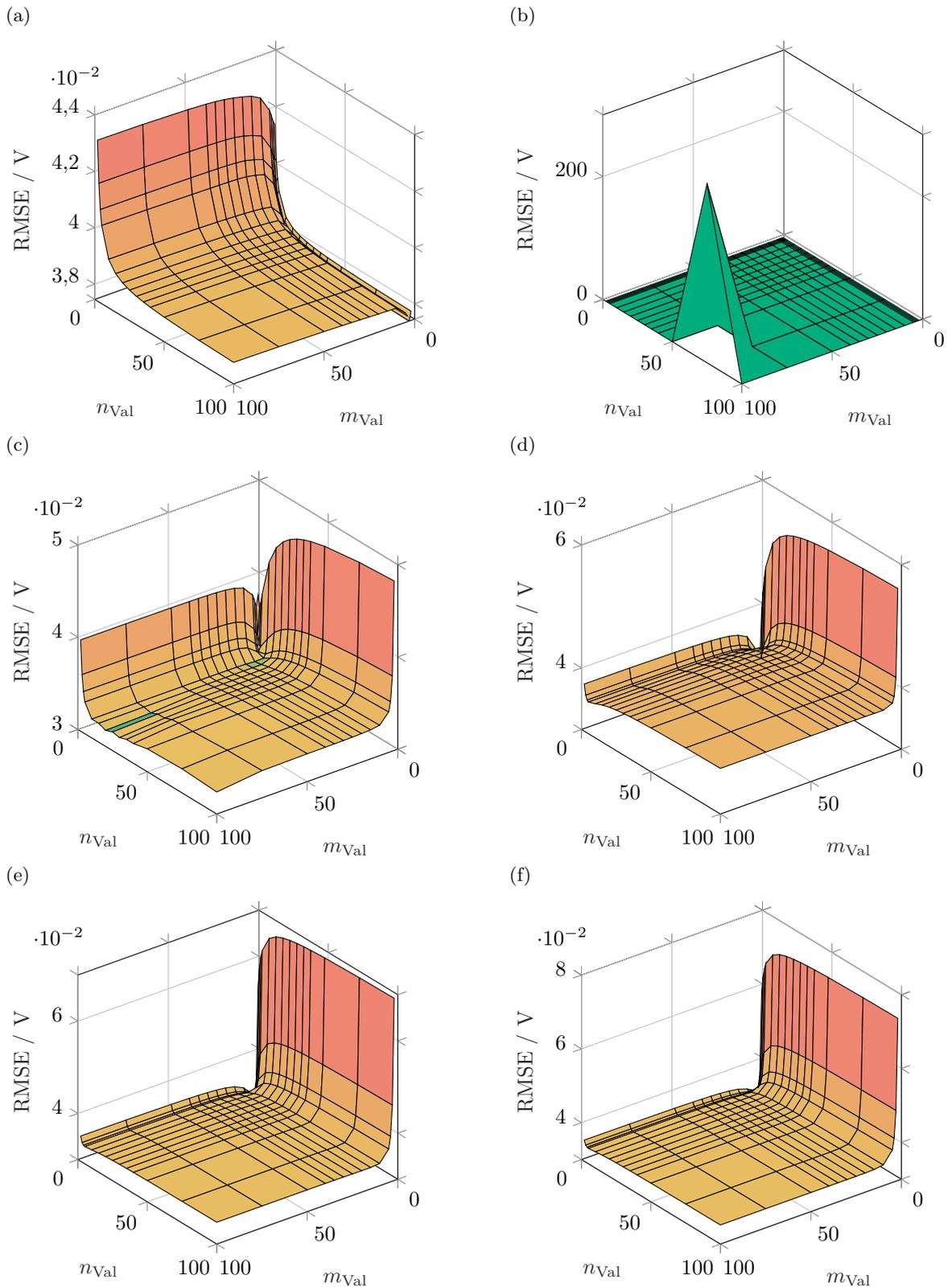


Abbildung E.10: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

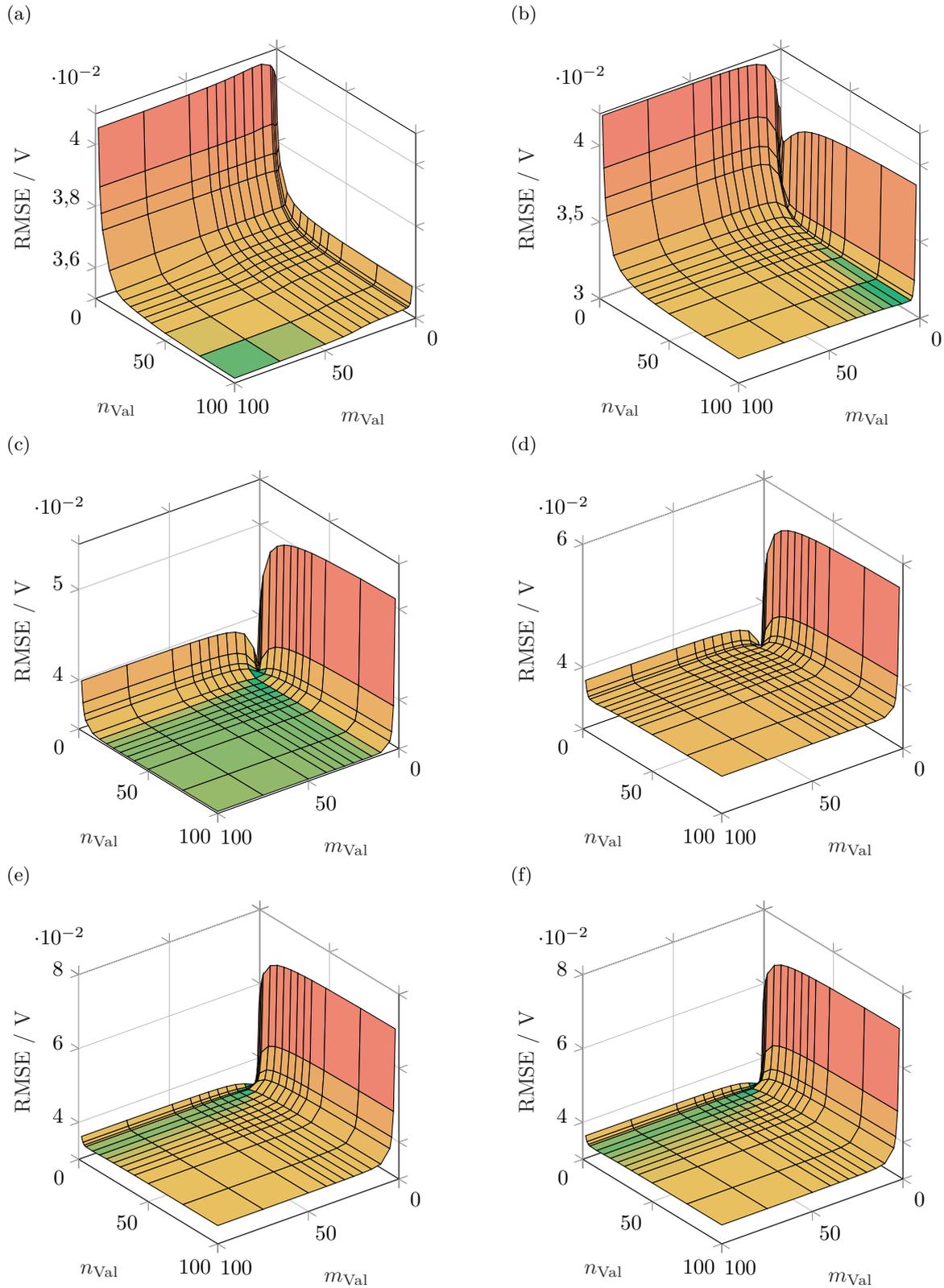


Abbildung E.11: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 4000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

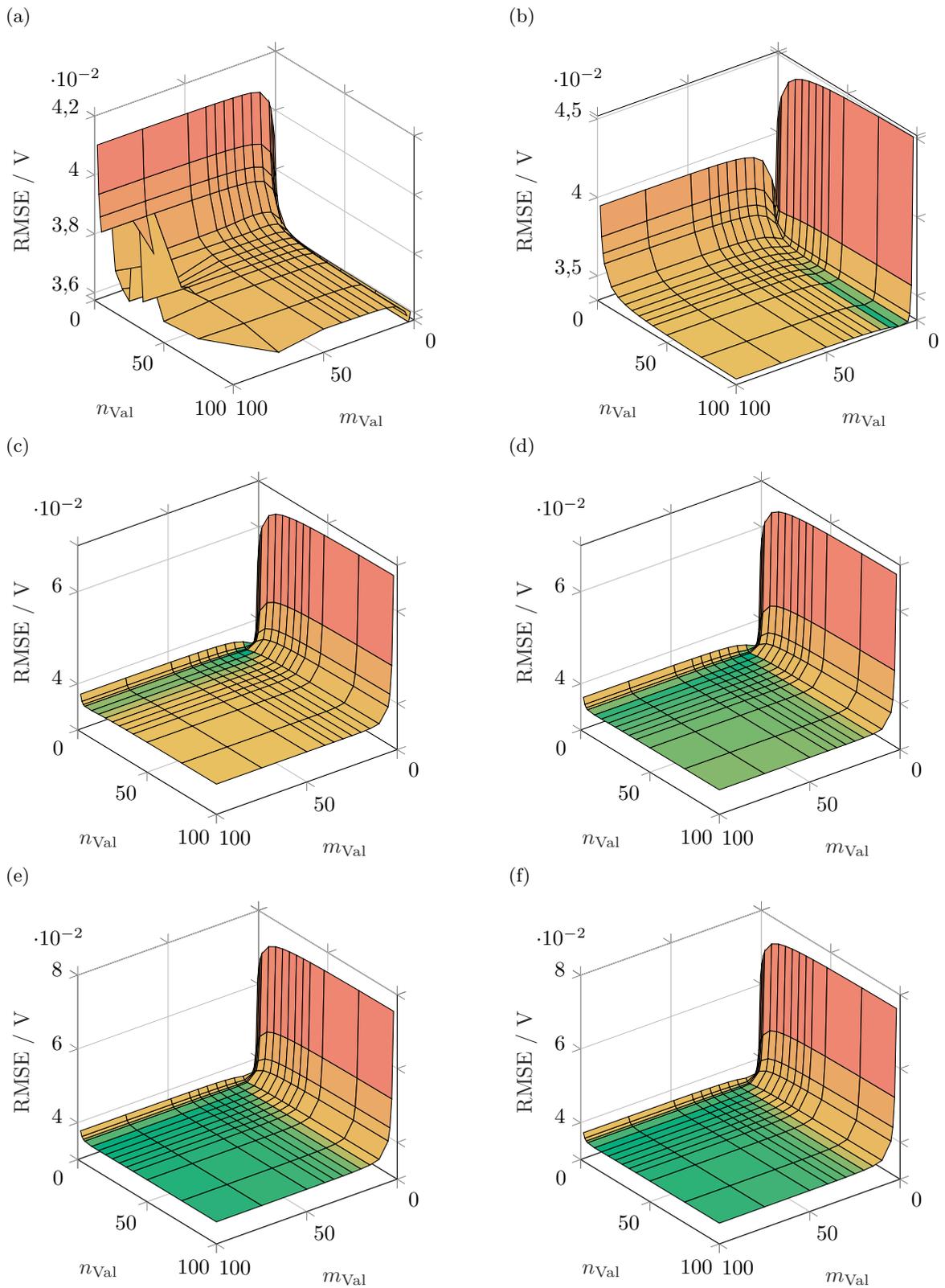


Abbildung E.12: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDSS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{Fit} = 40000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

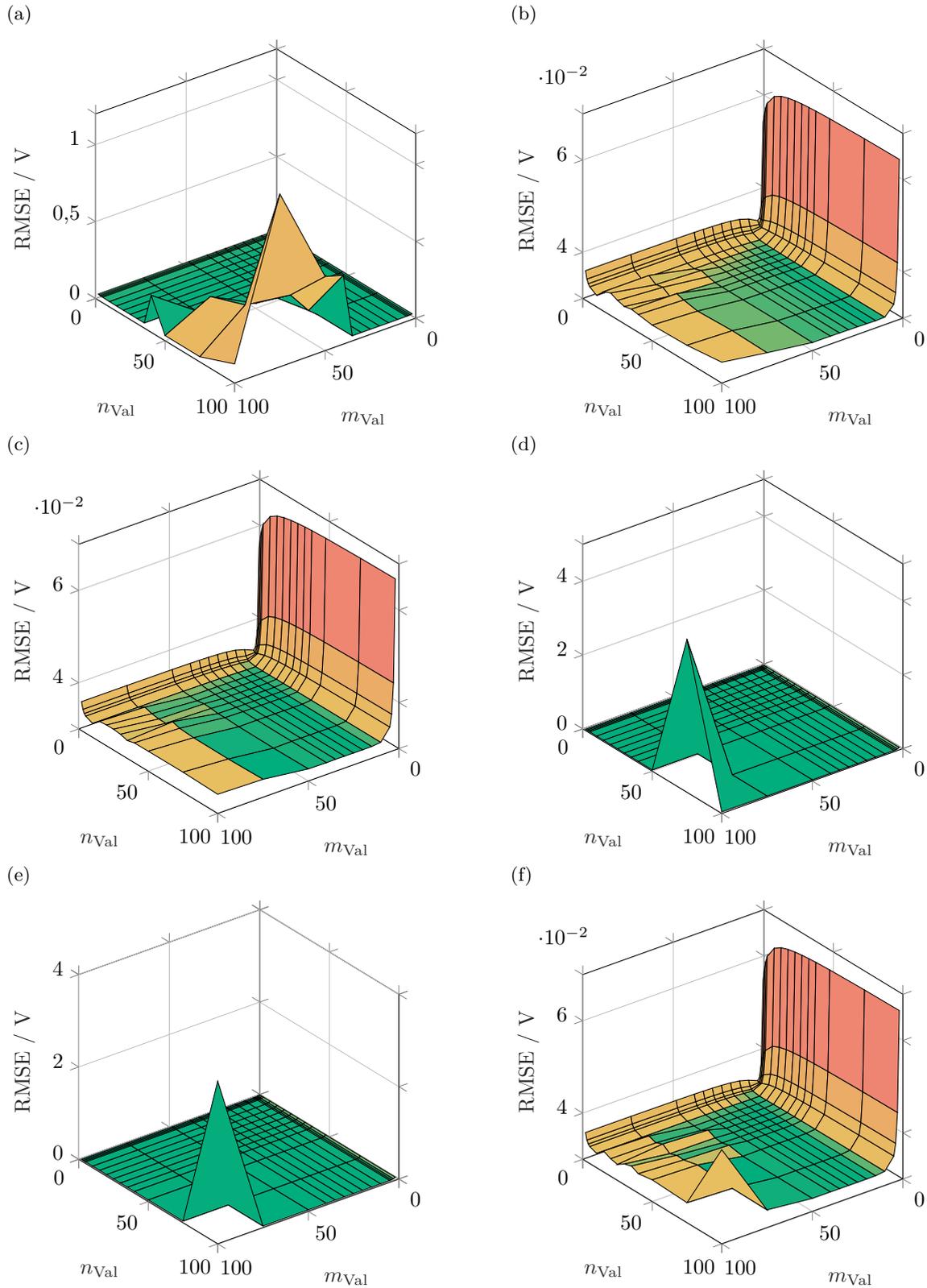


Abbildung E.13: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

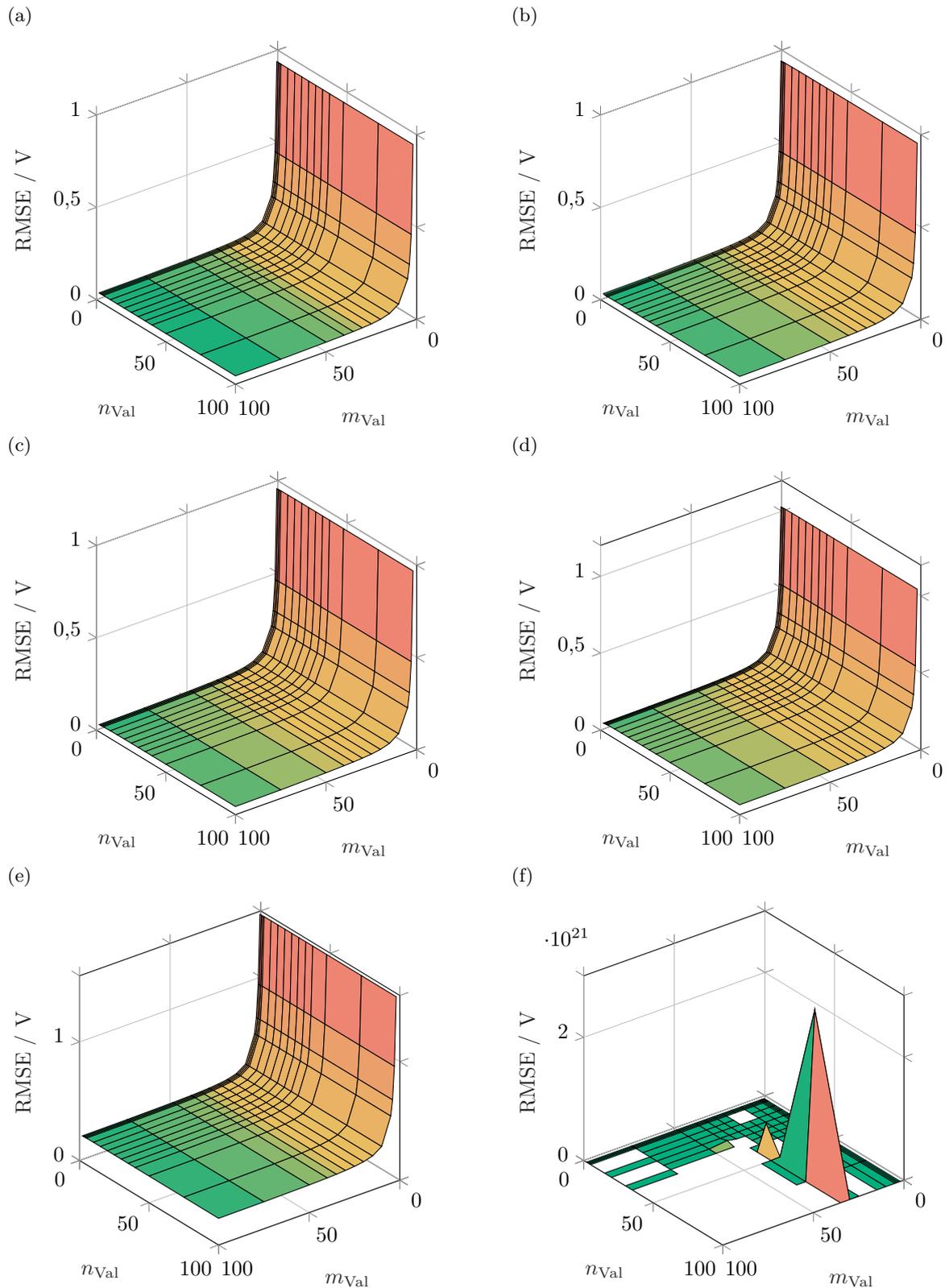


Abbildung E.14: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 4$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

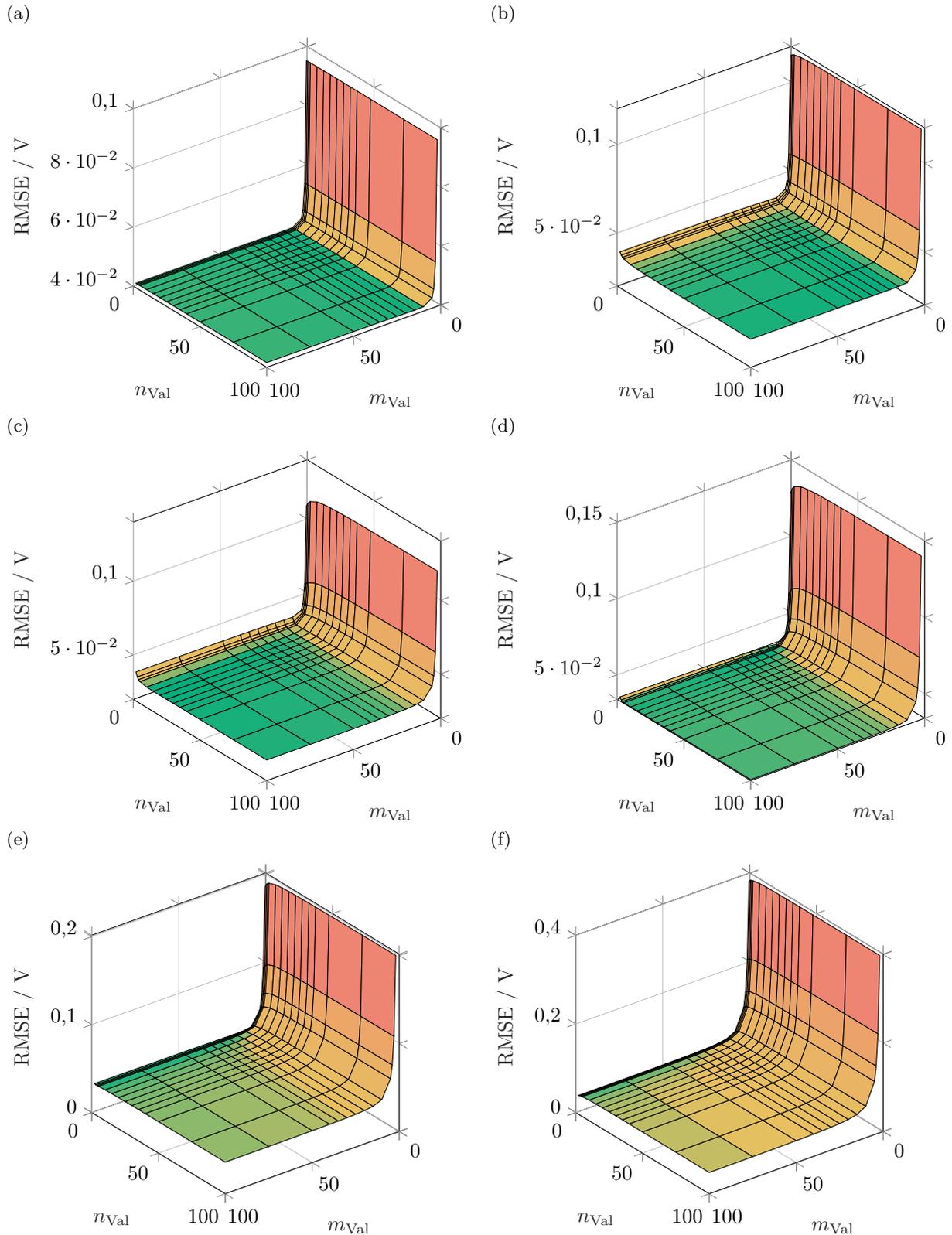


Abbildung E.15: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

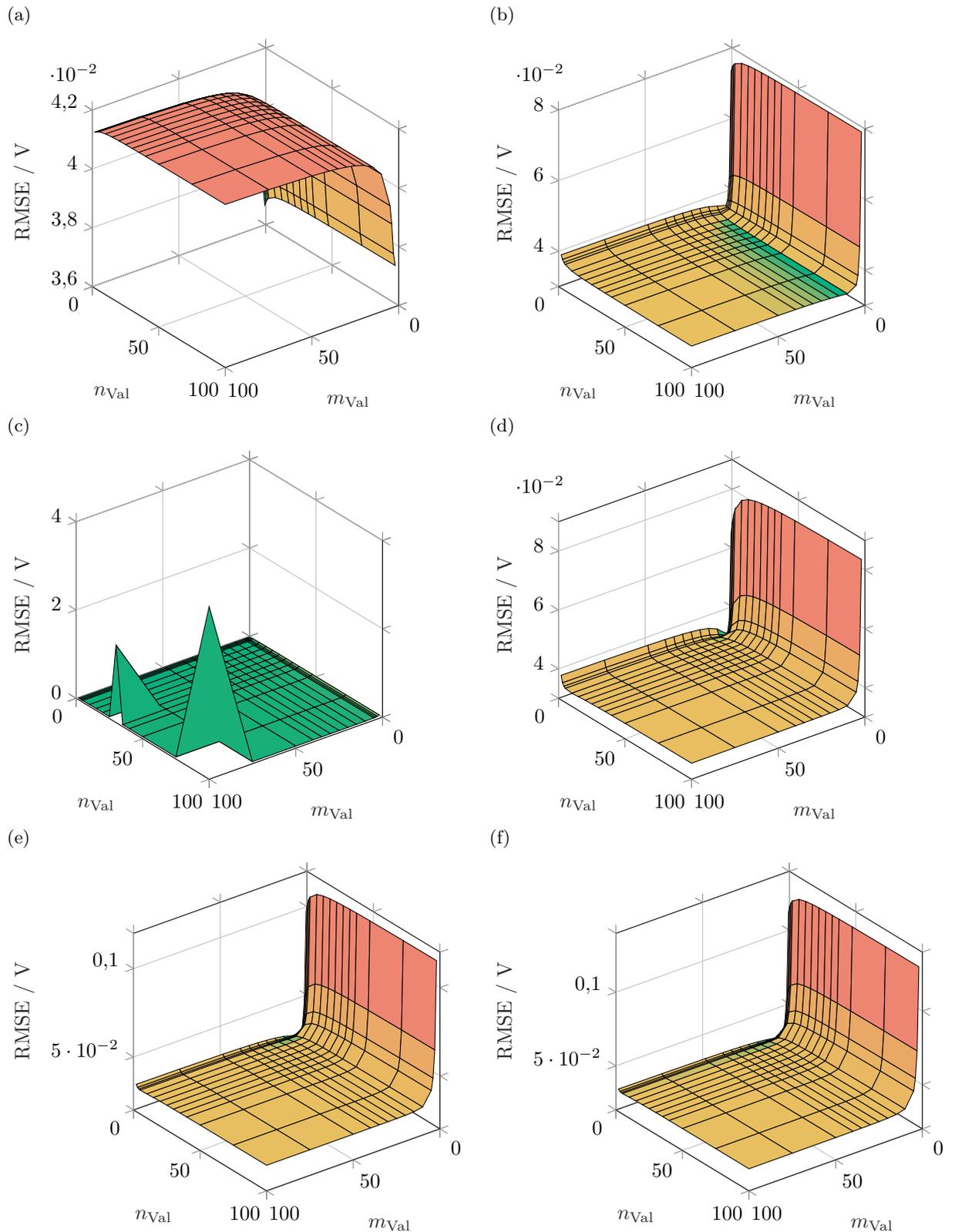


Abbildung E.16: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

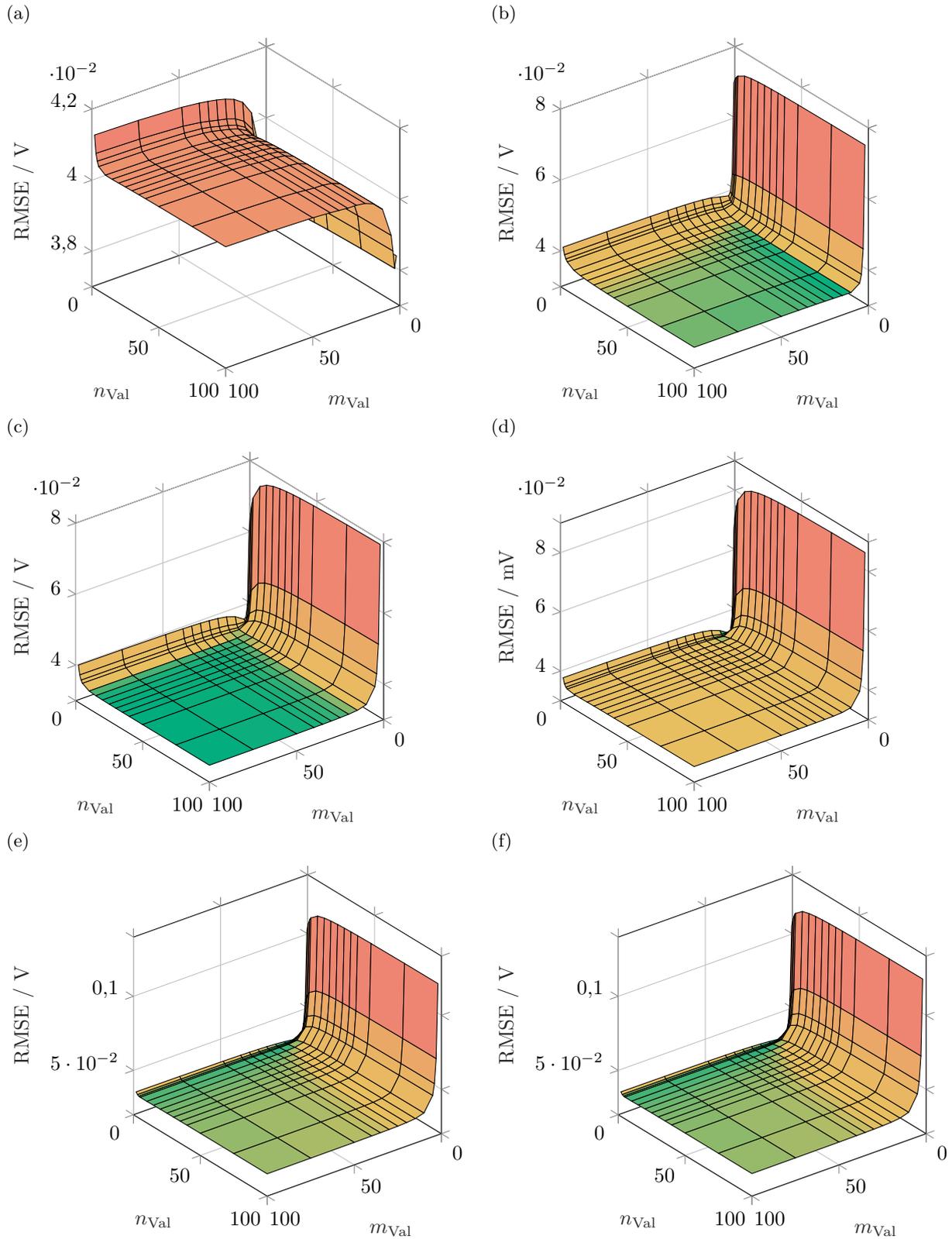


Abbildung E.17: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 4000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

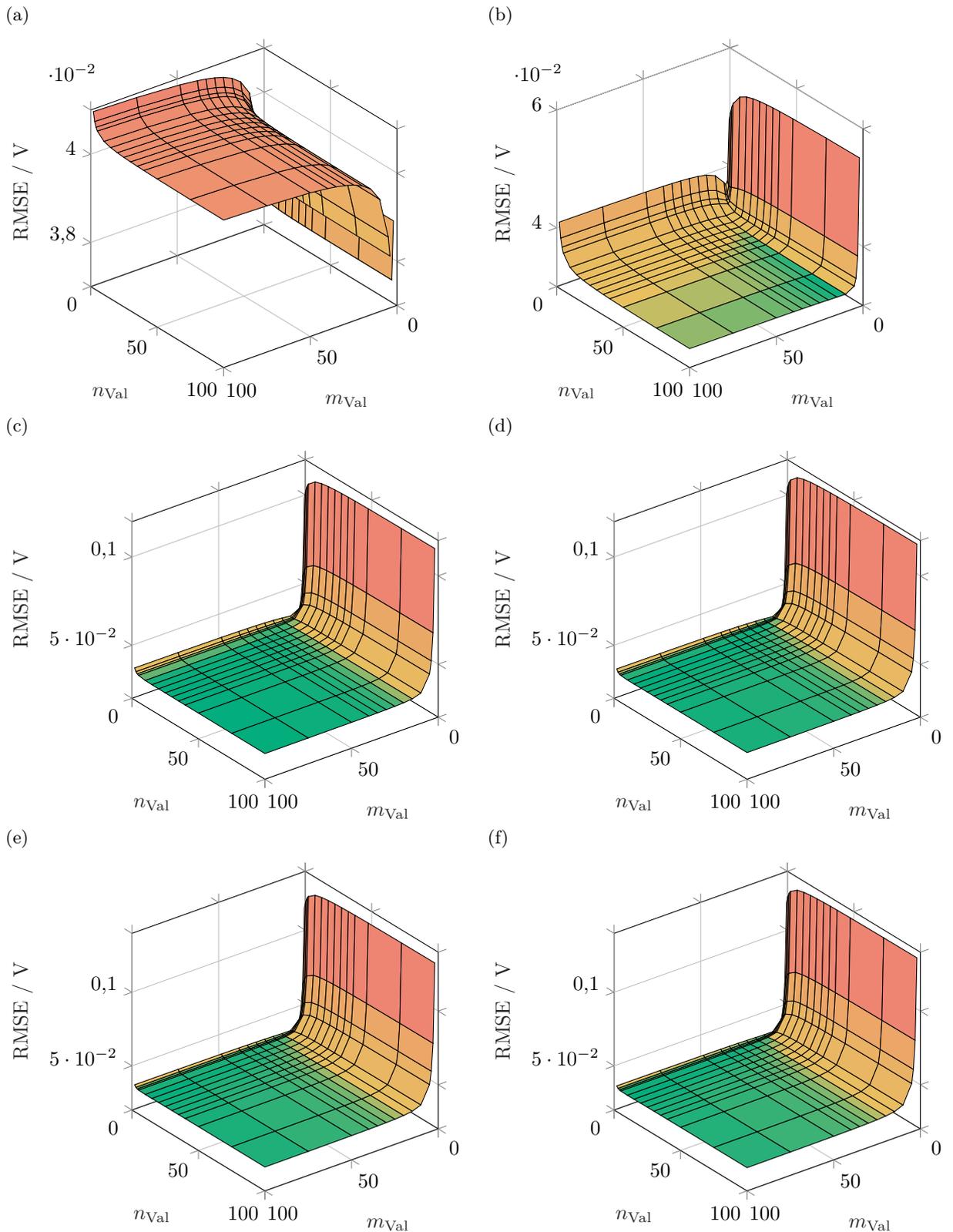


Abbildung E.18: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

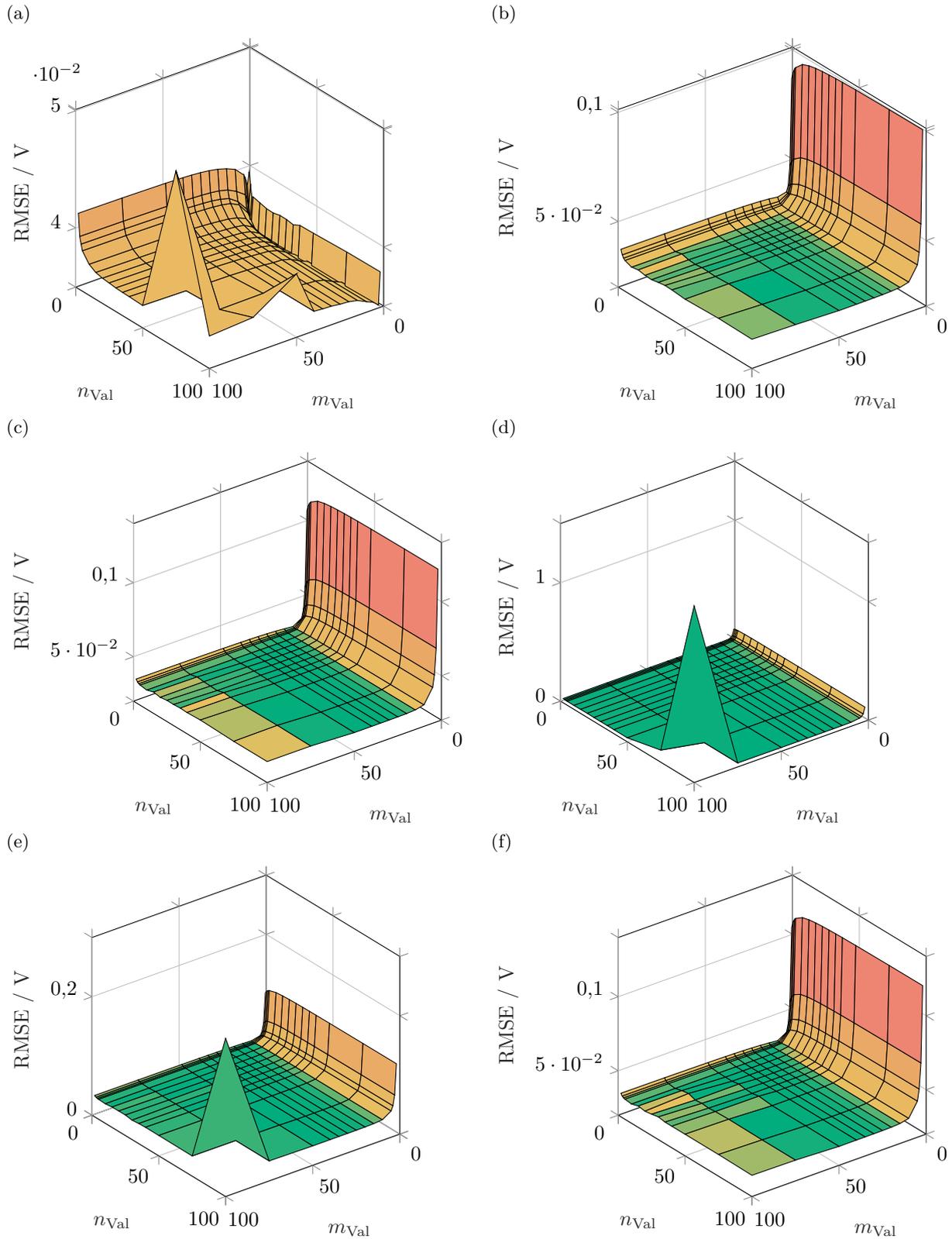


Abbildung E.19: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Aufeinanderfolgende UDDS-Zyklen. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{Fit} = 400\,000$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30\,000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

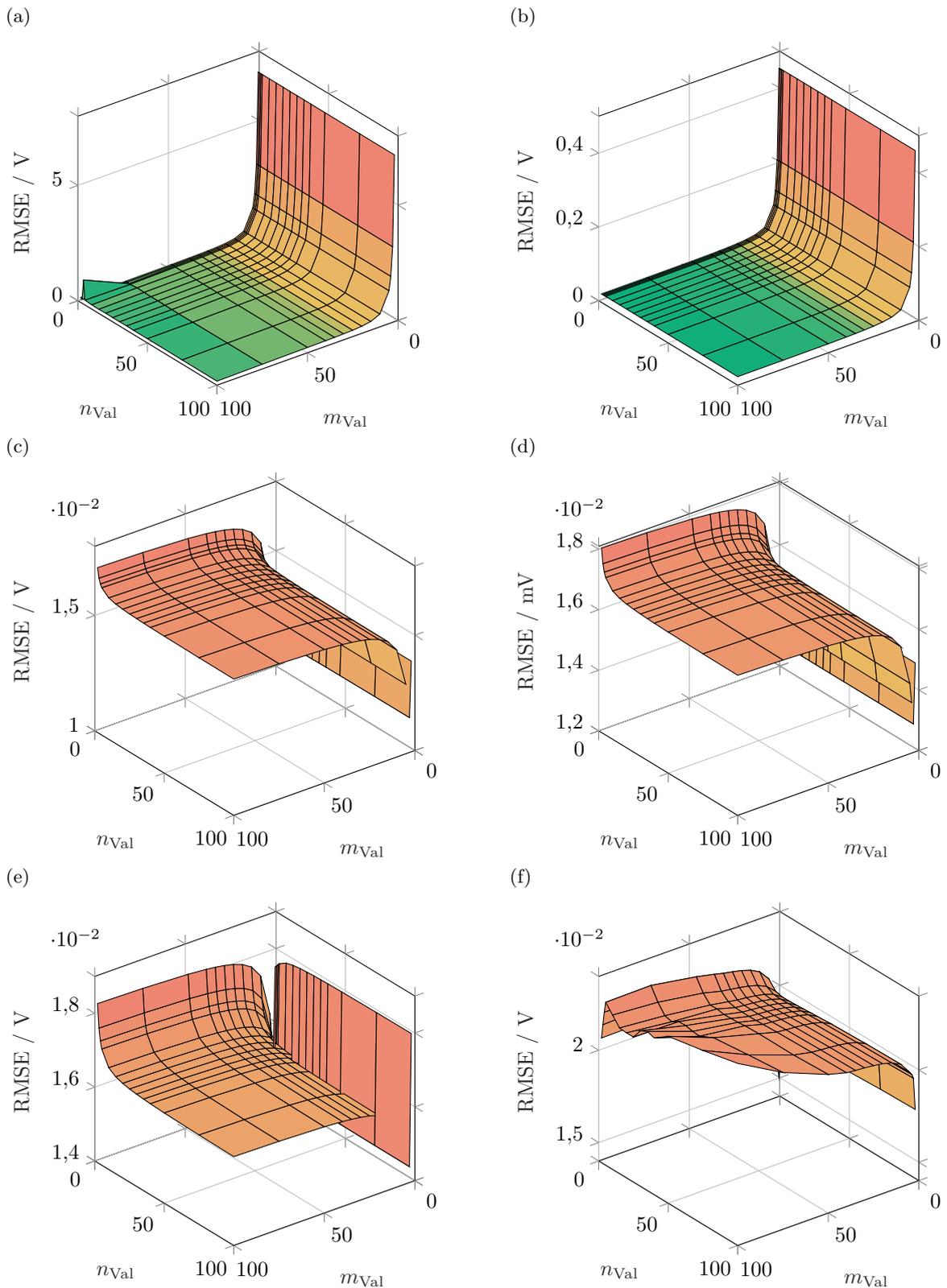


Abbildung E.20: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit FSW als Partikelmodell, (a) $n_{\text{Fit}} = 4$, (b) $n_{\text{Fit}} = 40$, (c) $n_{\text{Fit}} = 400$, (d) $n_{\text{Fit}} = 4000$, (e) $n_{\text{Fit}} = 40000$ sowie (f) $n_{\text{Fit}} = 400000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

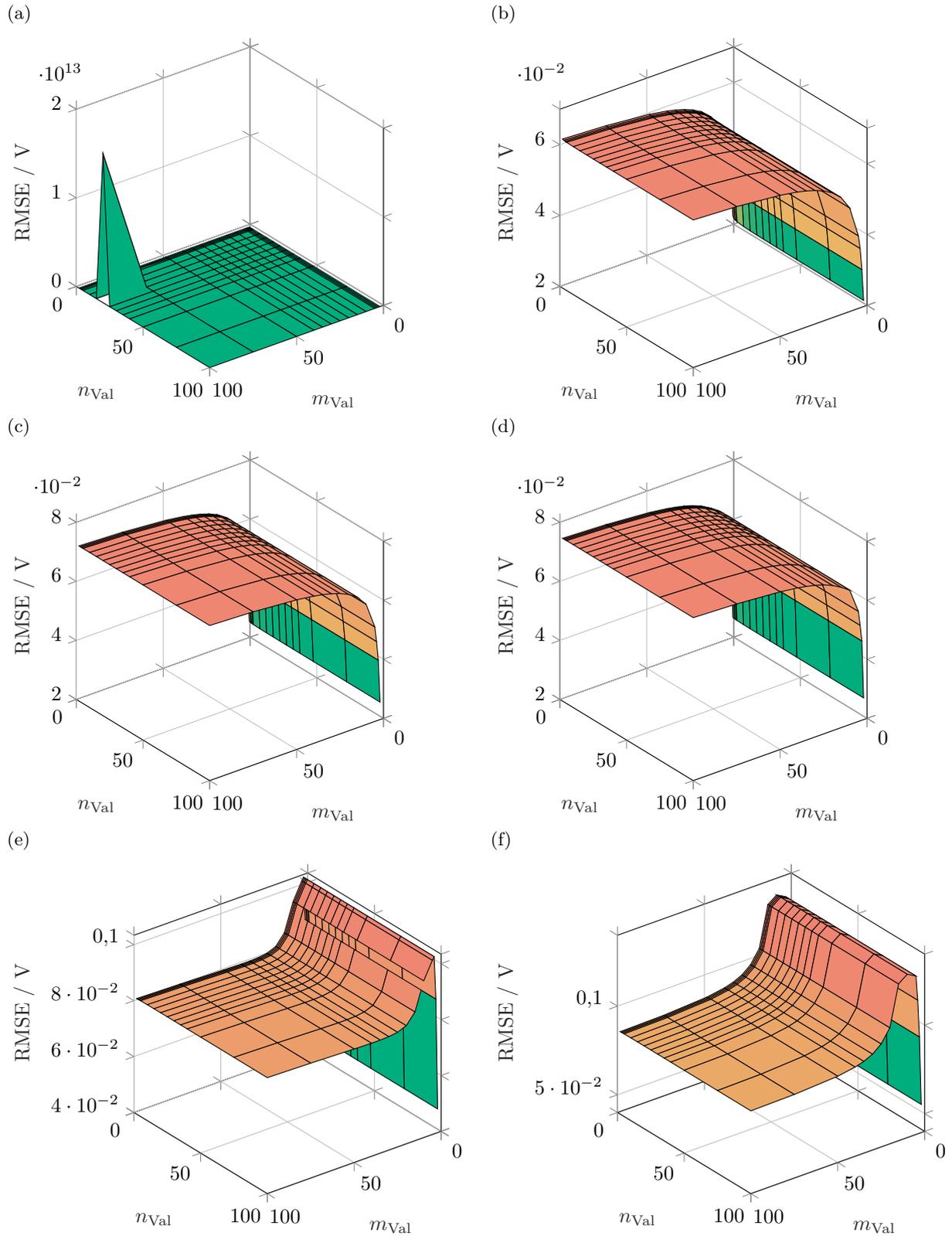


Abbildung E.21: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

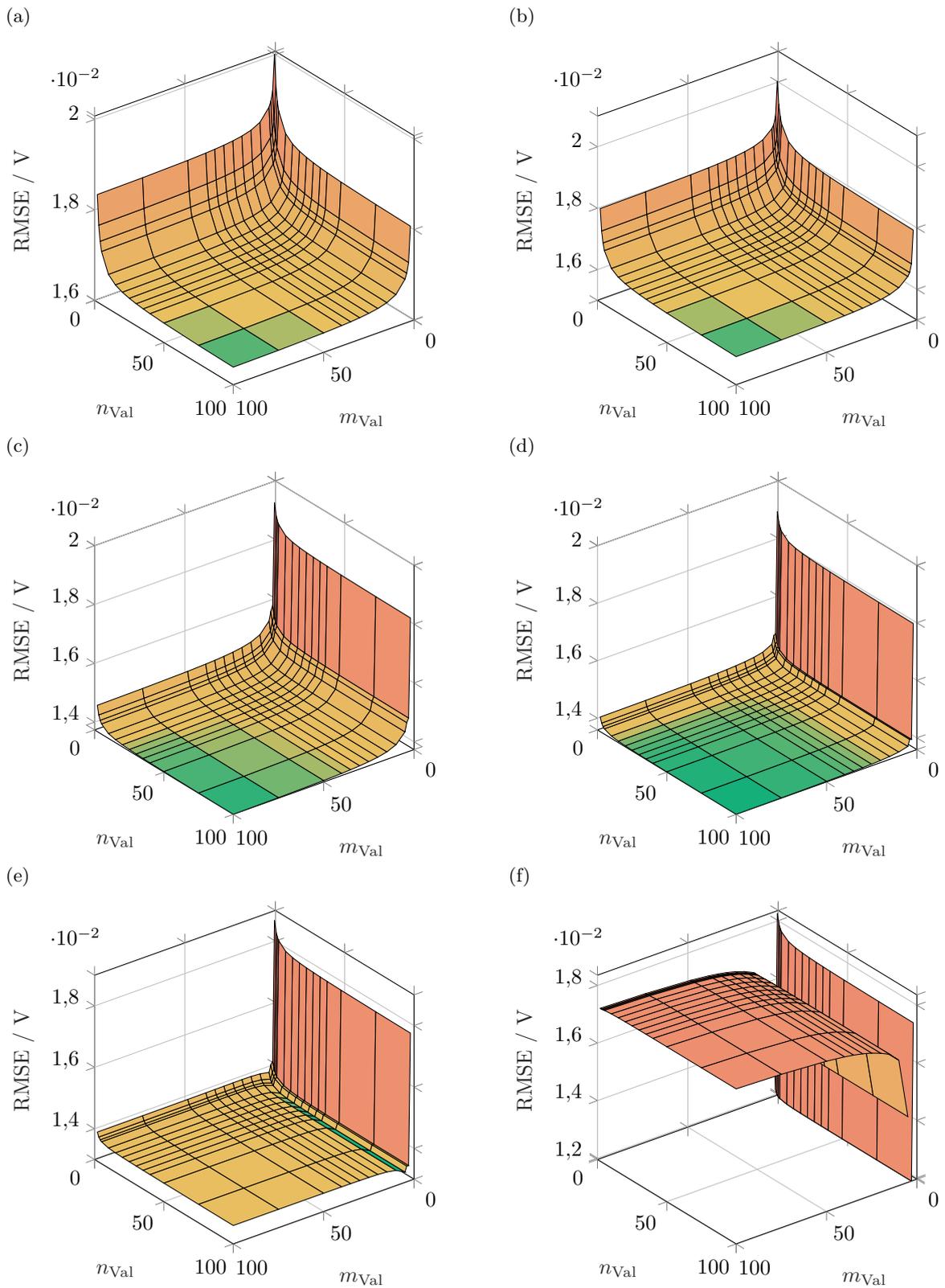


Abbildung E.22: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

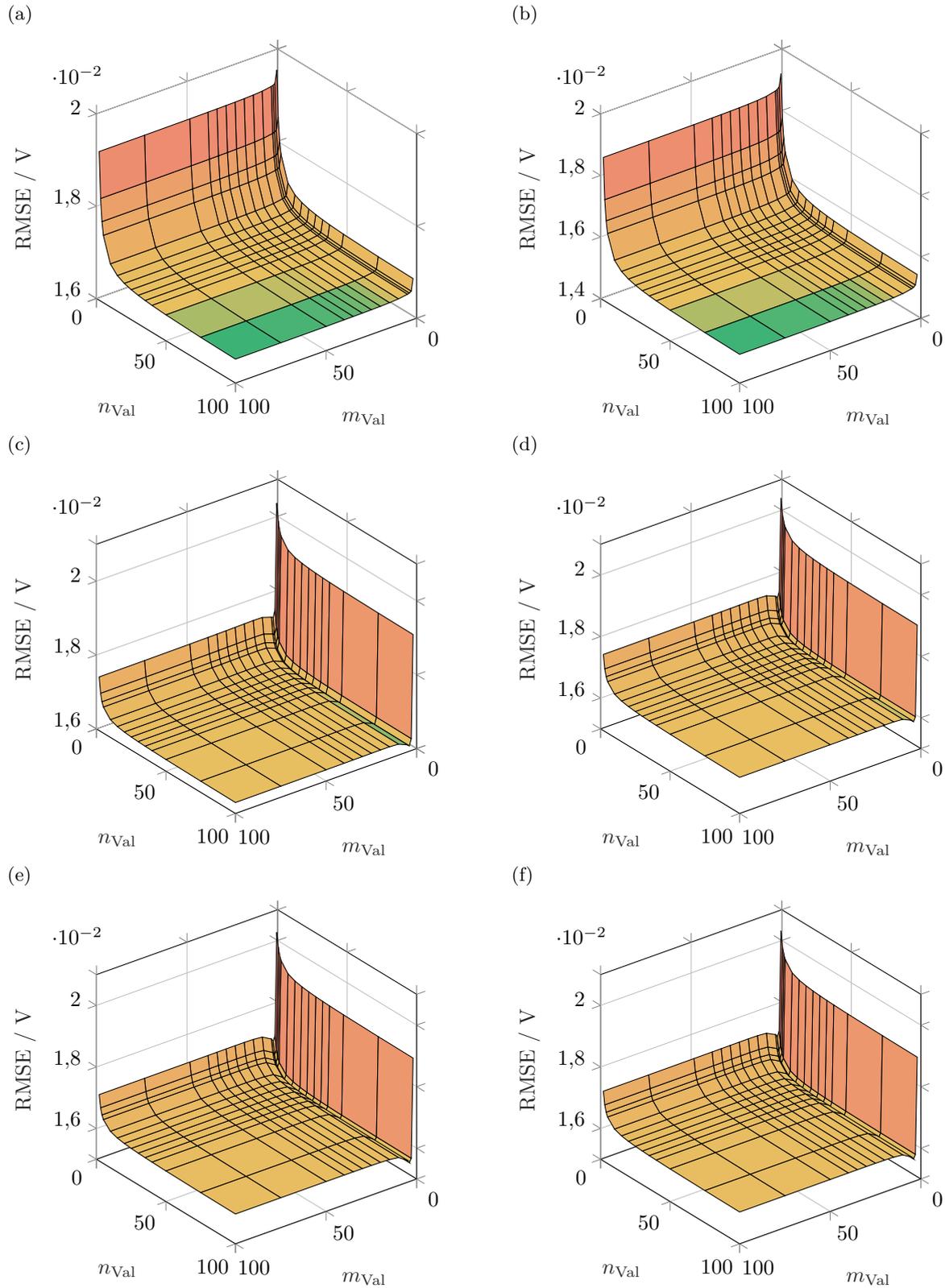


Abbildung E.23: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

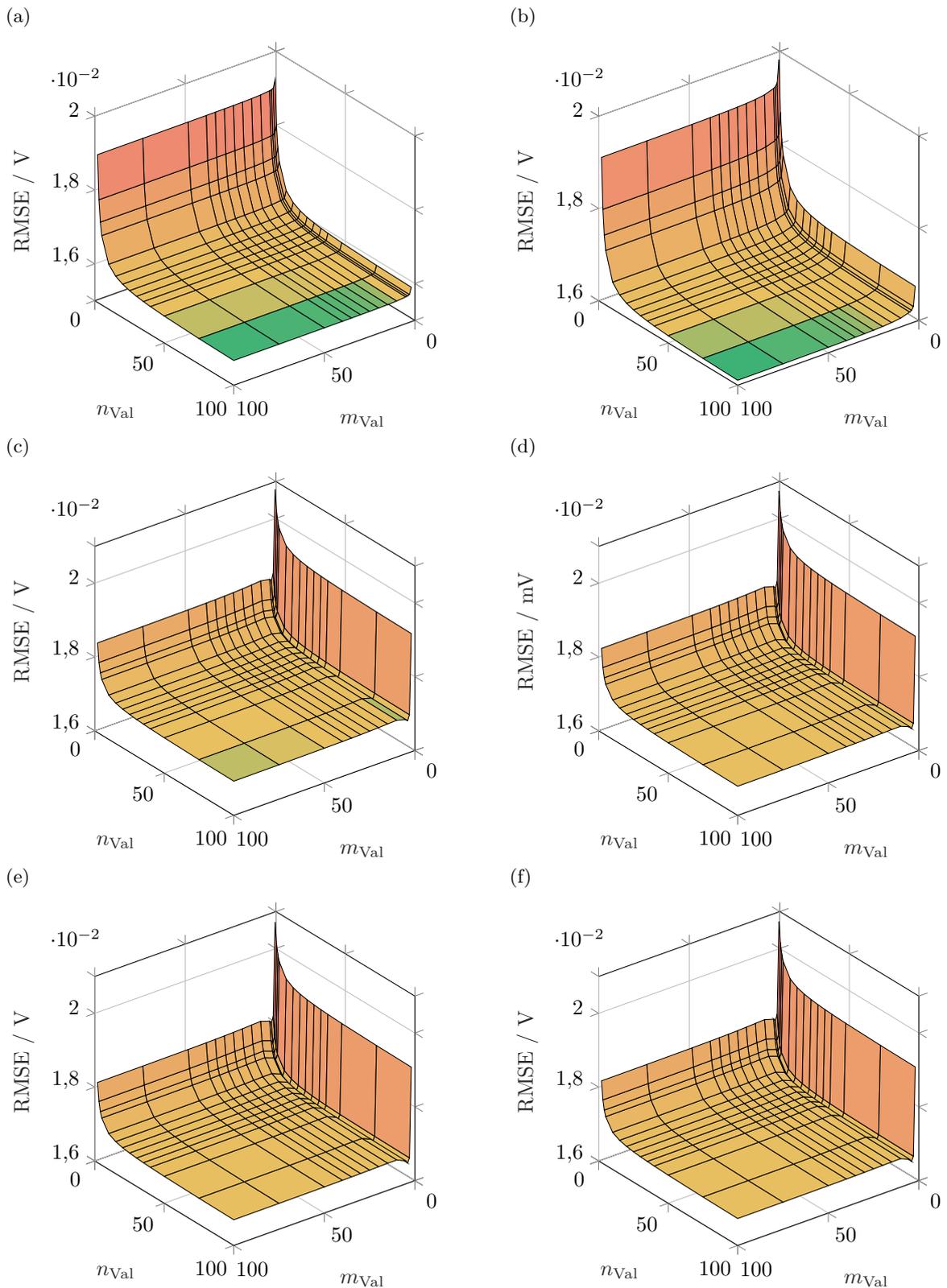


Abbildung E.24: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 4000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

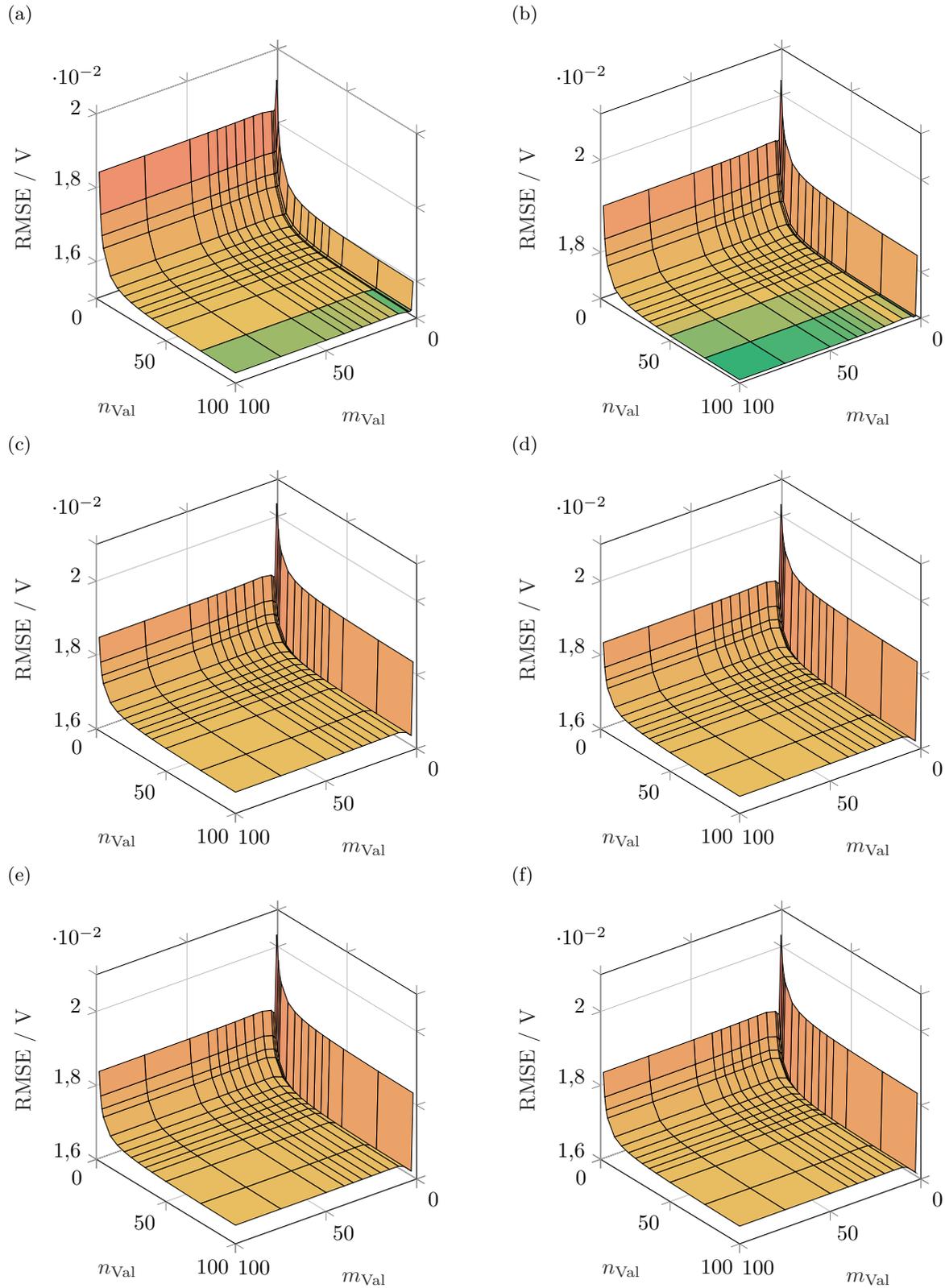


Abbildung E.25: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 40000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

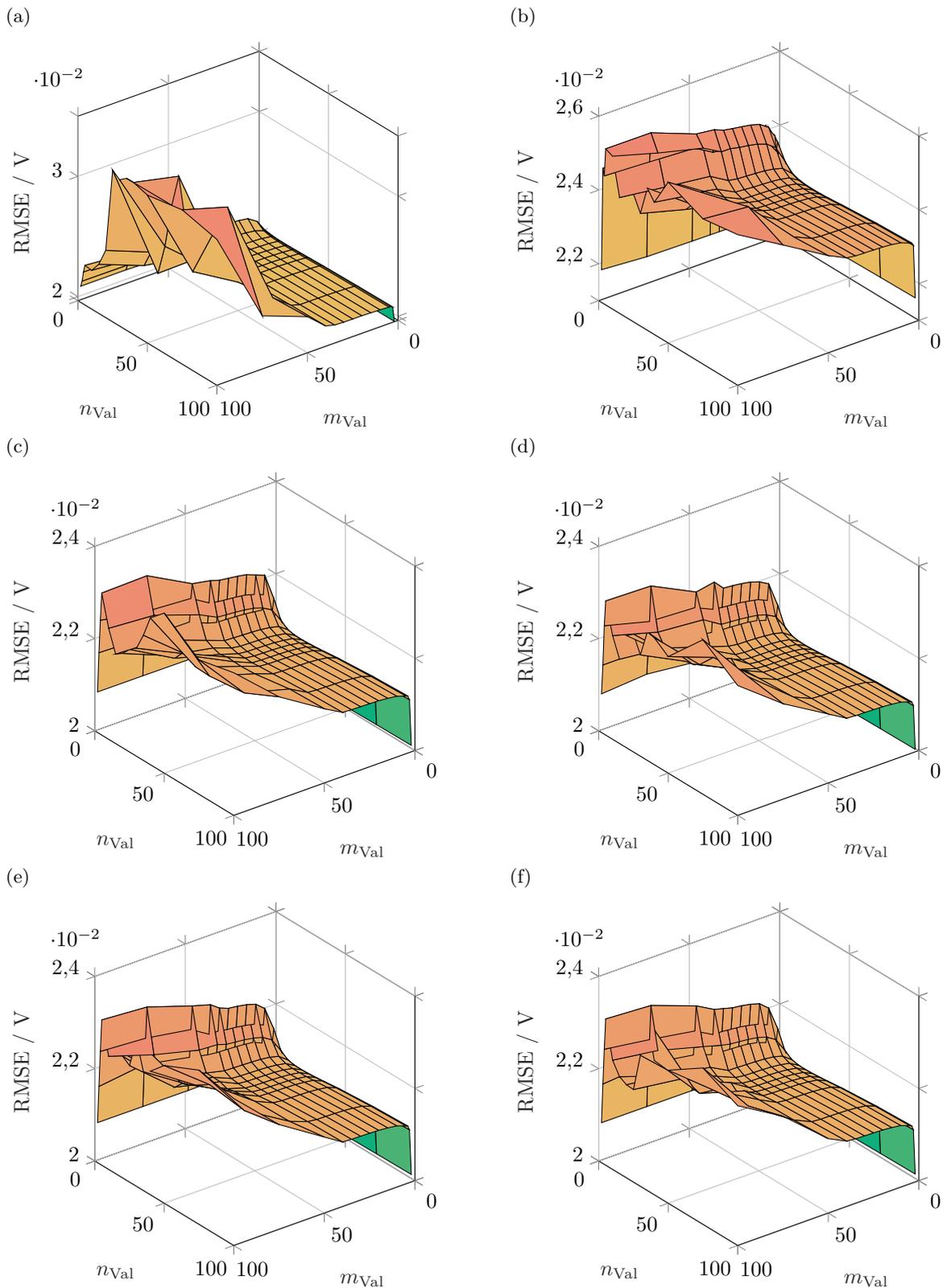


Abbildung E.26: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1} = 0$, $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

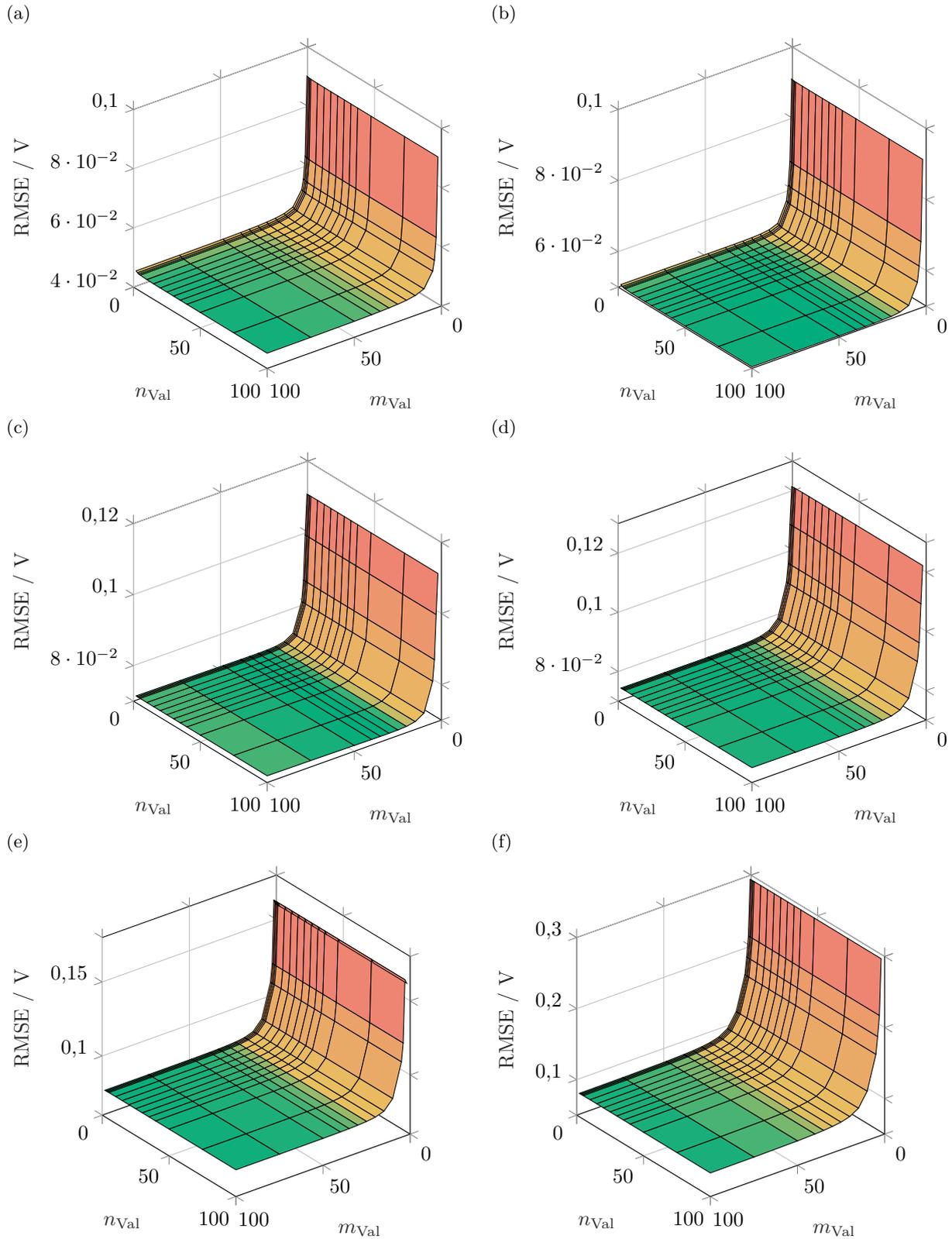


Abbildung E.27: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{Fit} = 4$, (a) $m_{Fit} = 3$, (b) $m_{Fit} = 30$, (c) $m_{Fit} = 300$, (d) $m_{Fit} = 3000$, (e) $m_{Fit} = 30000$ sowie (f) $m_{Fit} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

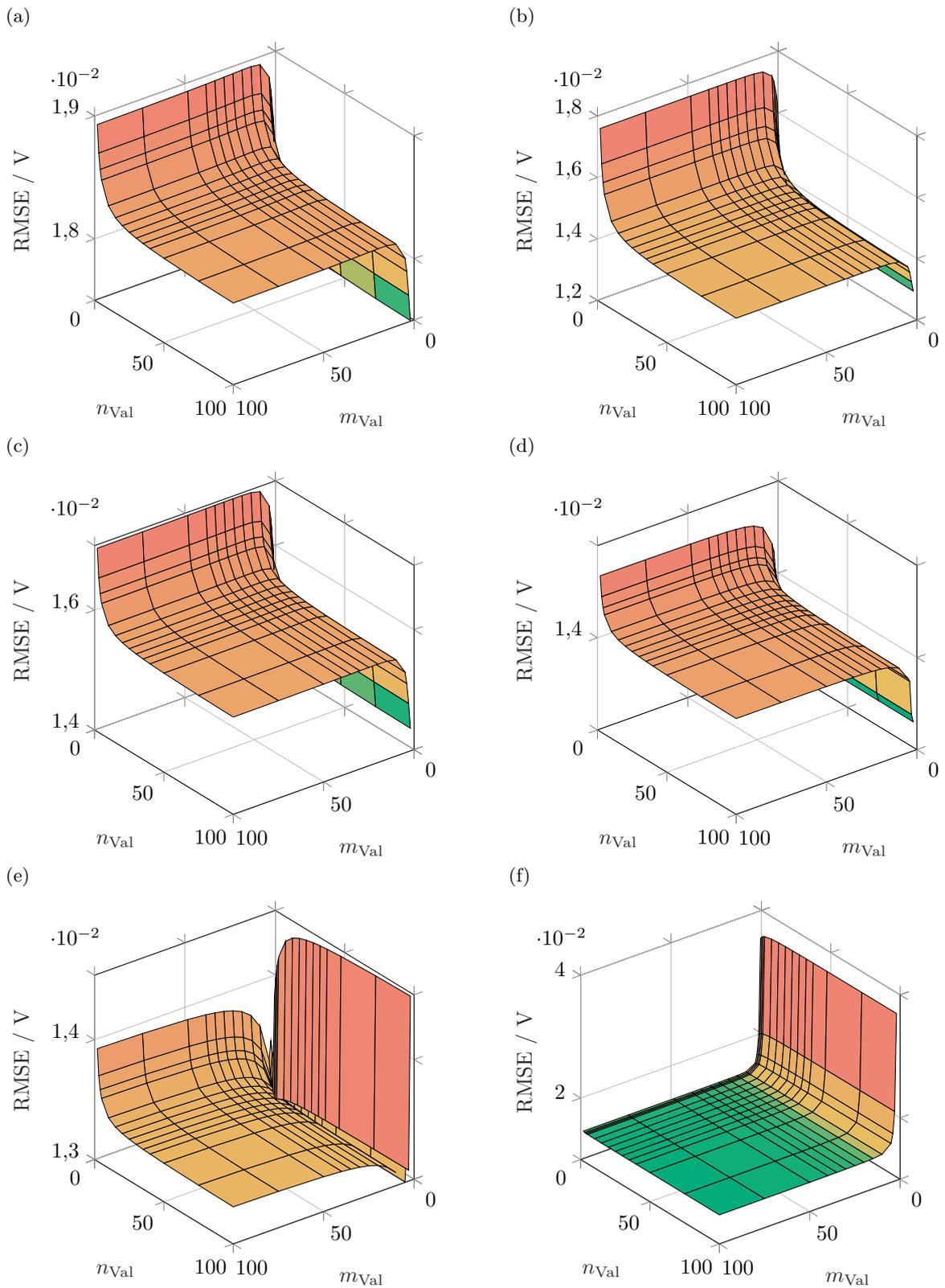


Abbildung E.28: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

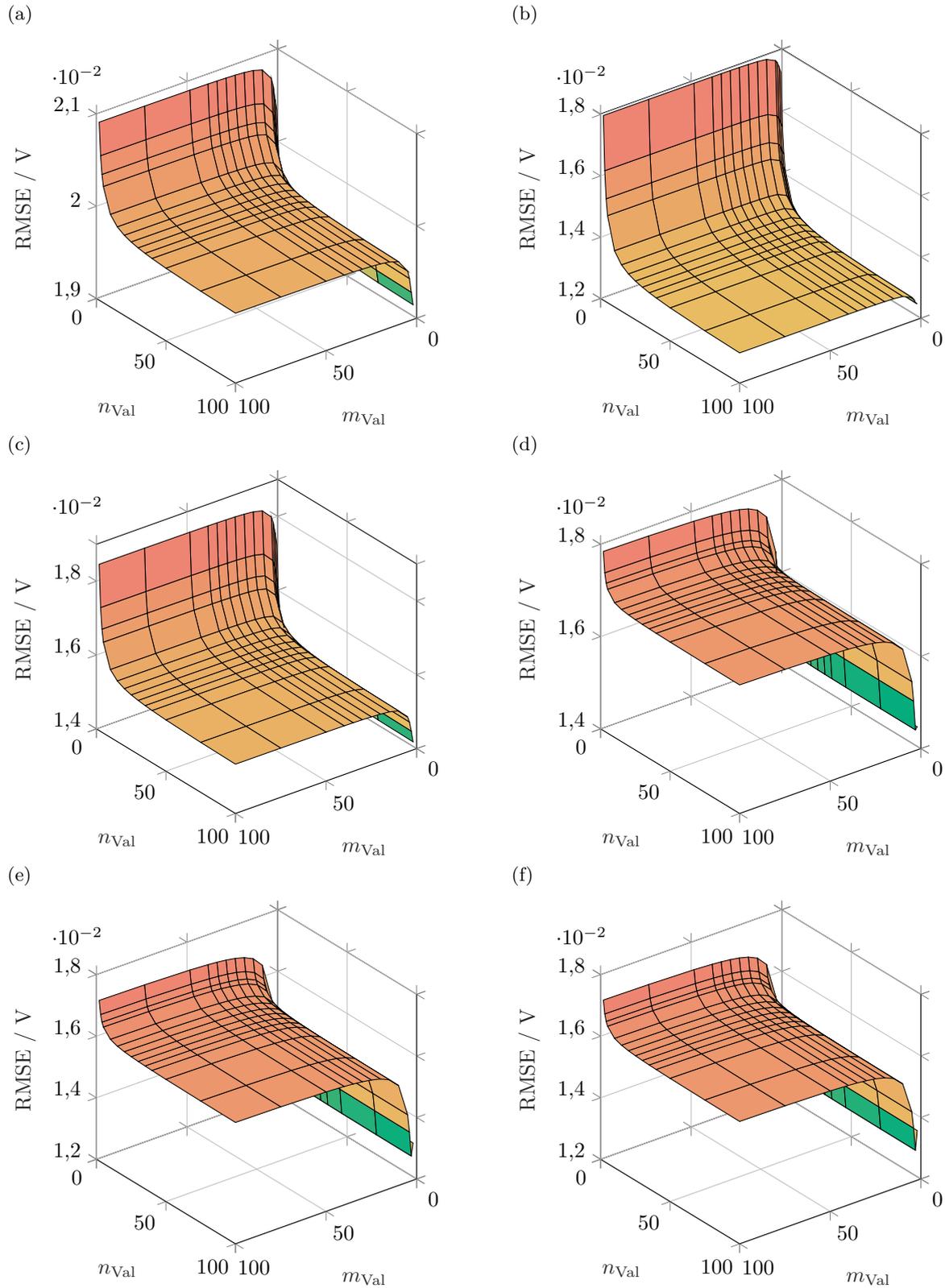


Abbildung E.29: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

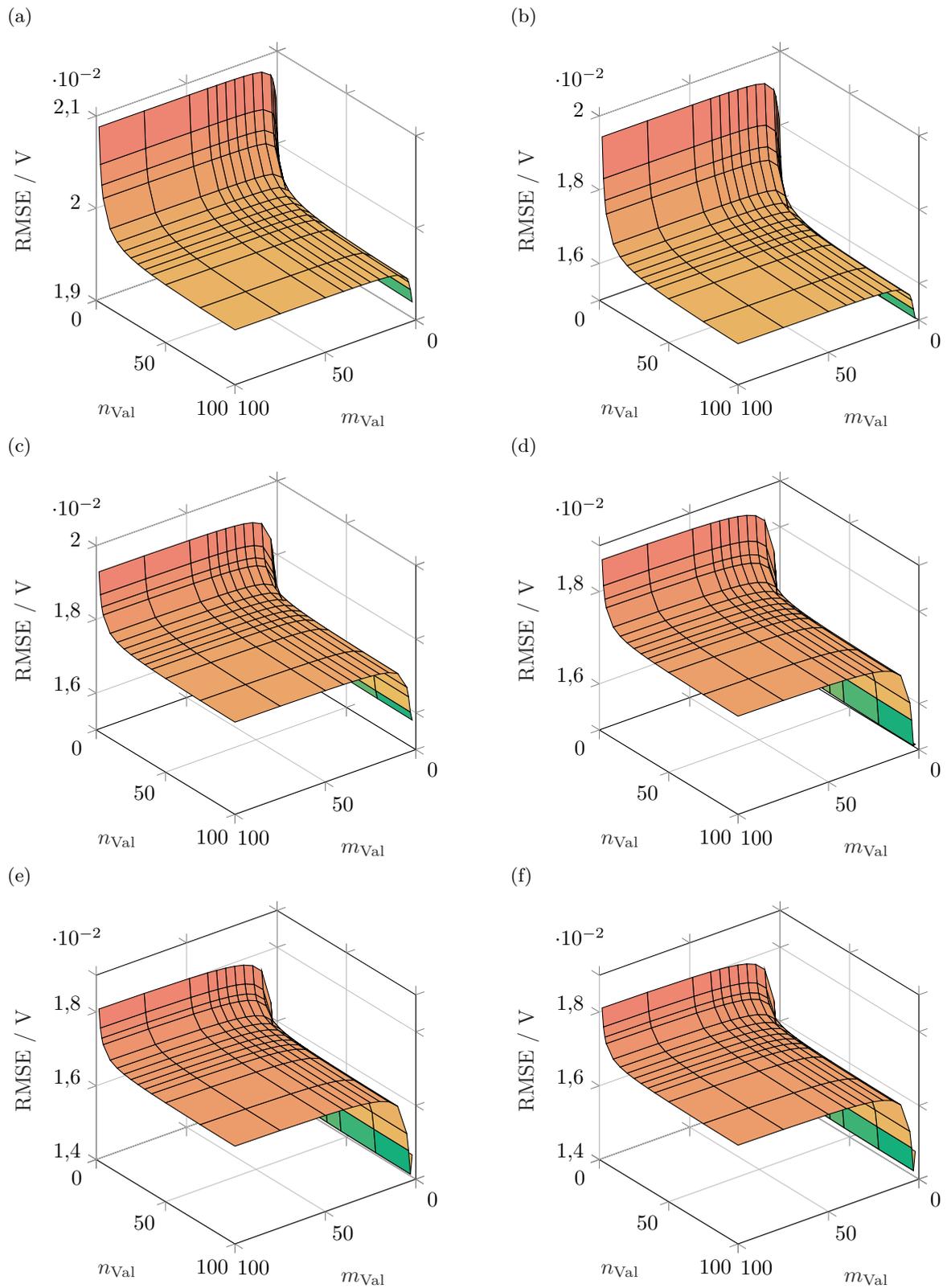


Abbildung E.30: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 4000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

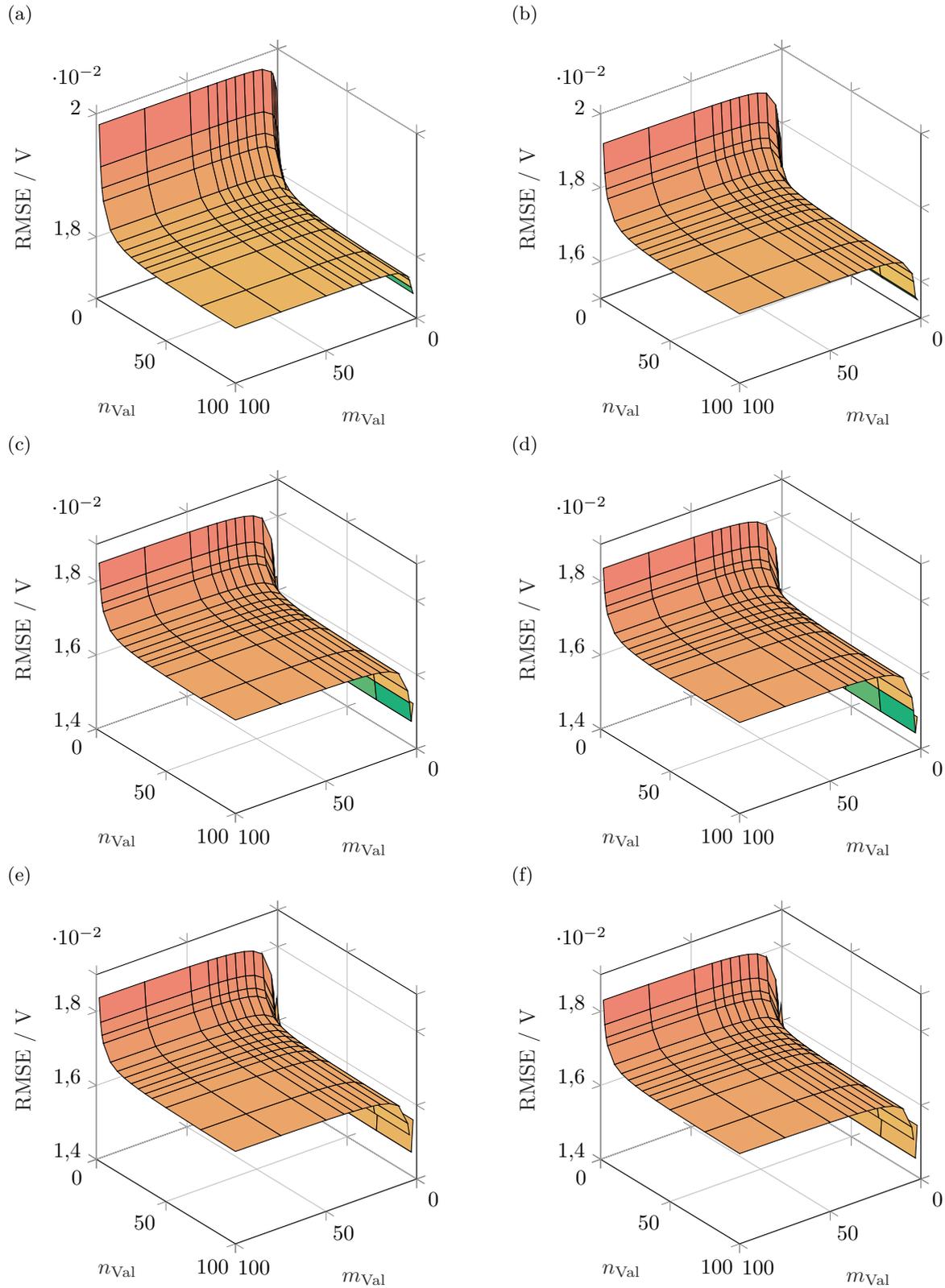


Abbildung E.31: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

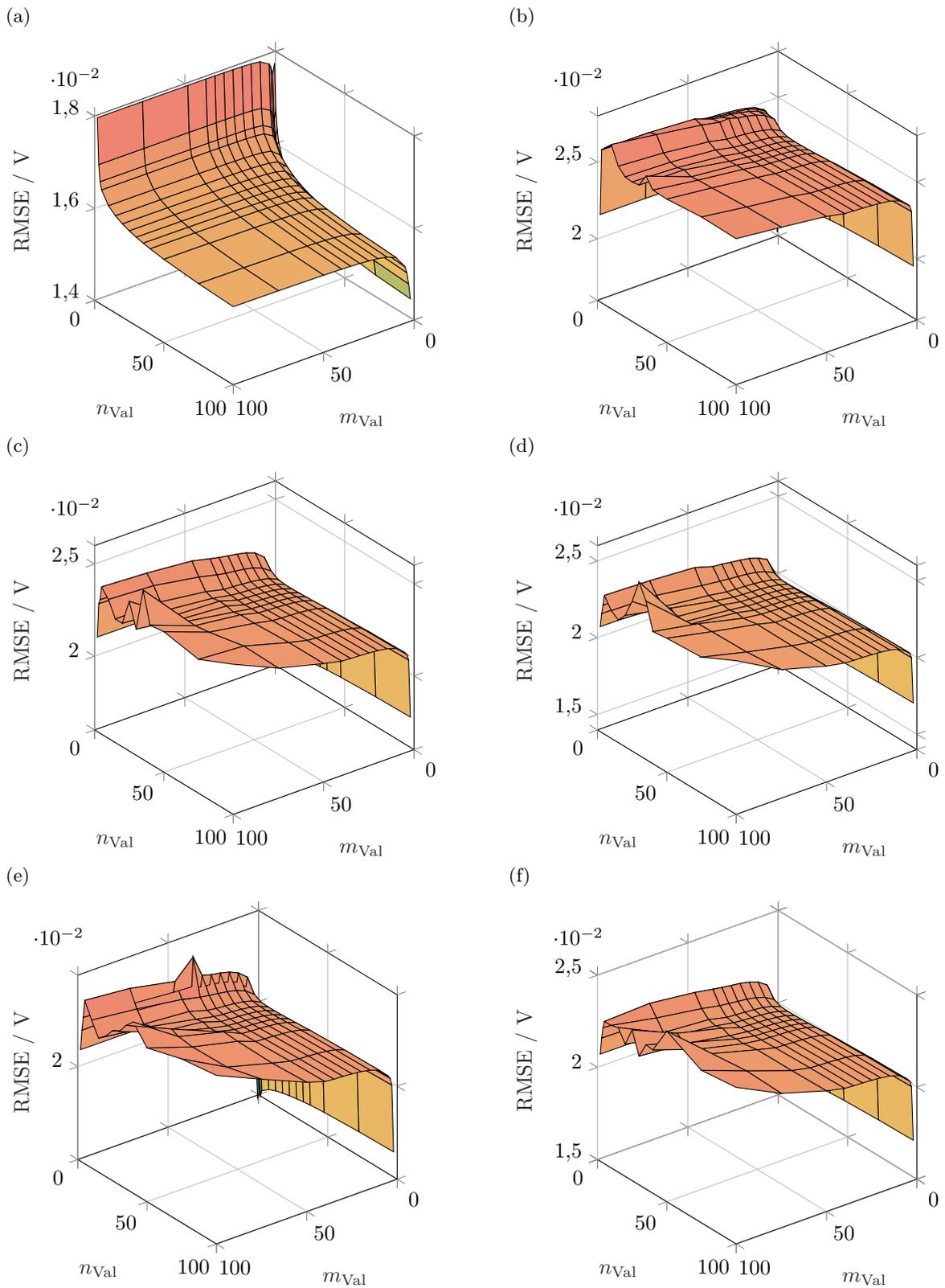


Abbildung E.32: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}/2$, $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3\,000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

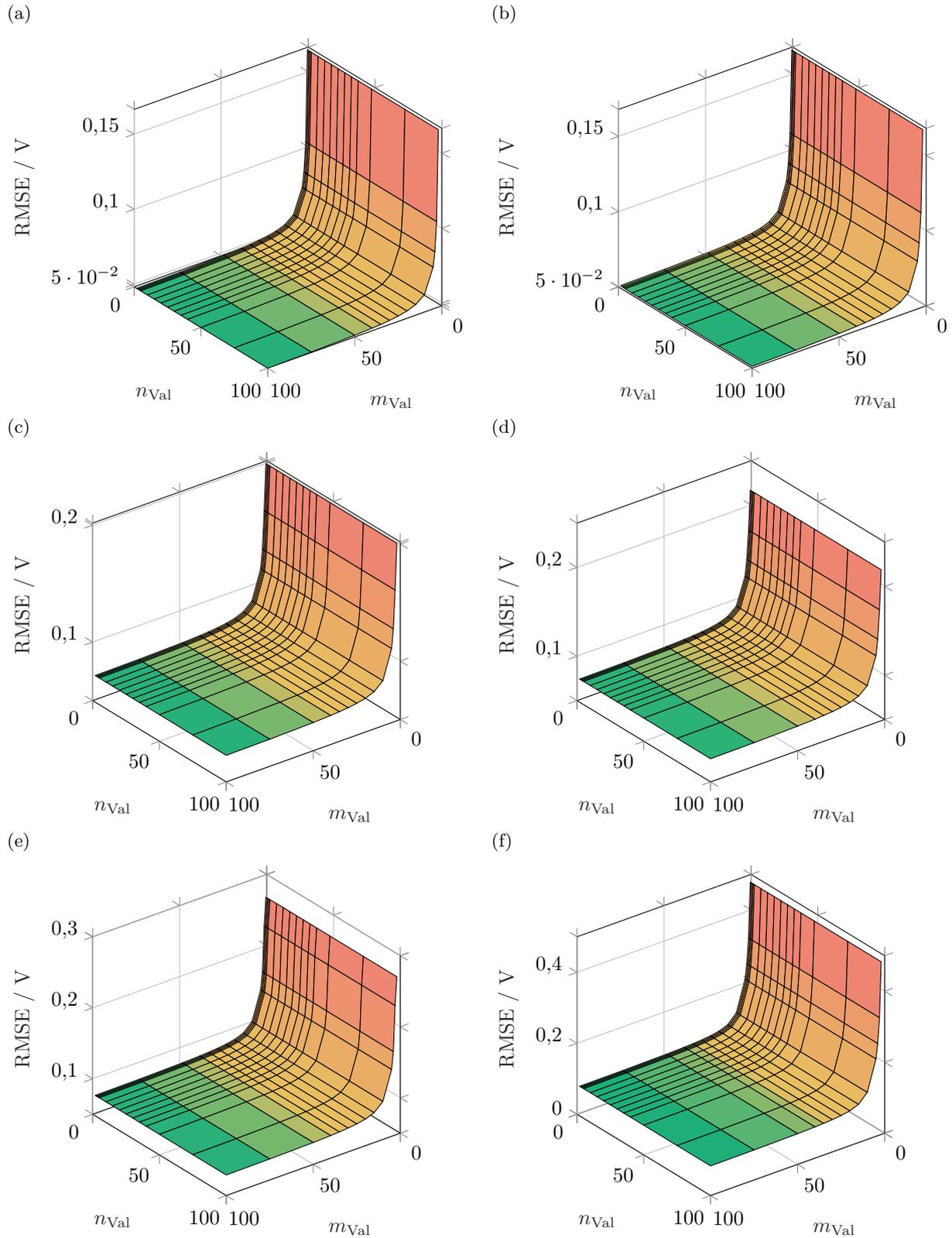


Abbildung E.33: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 4$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

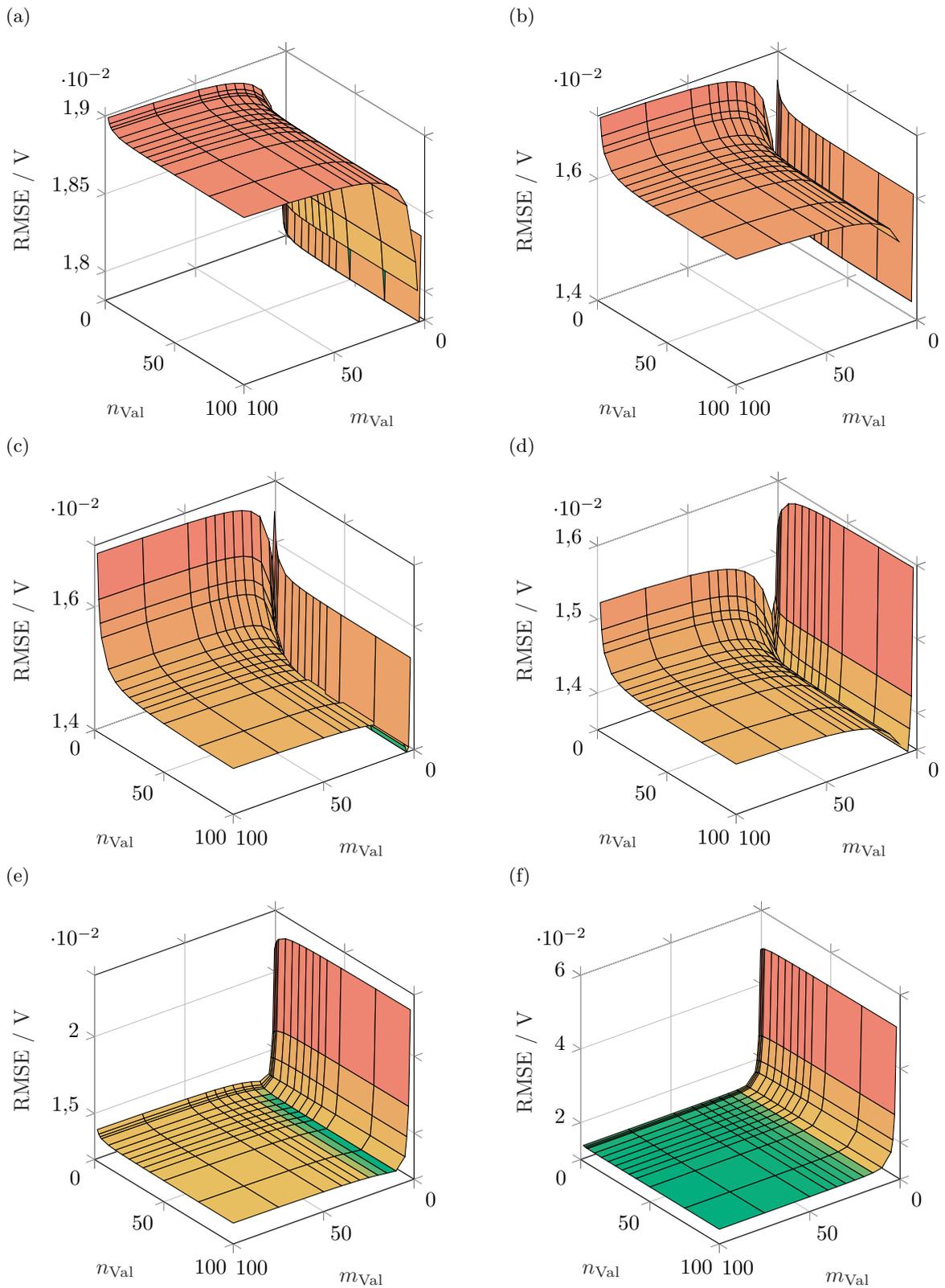


Abbildung E.34: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 40$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

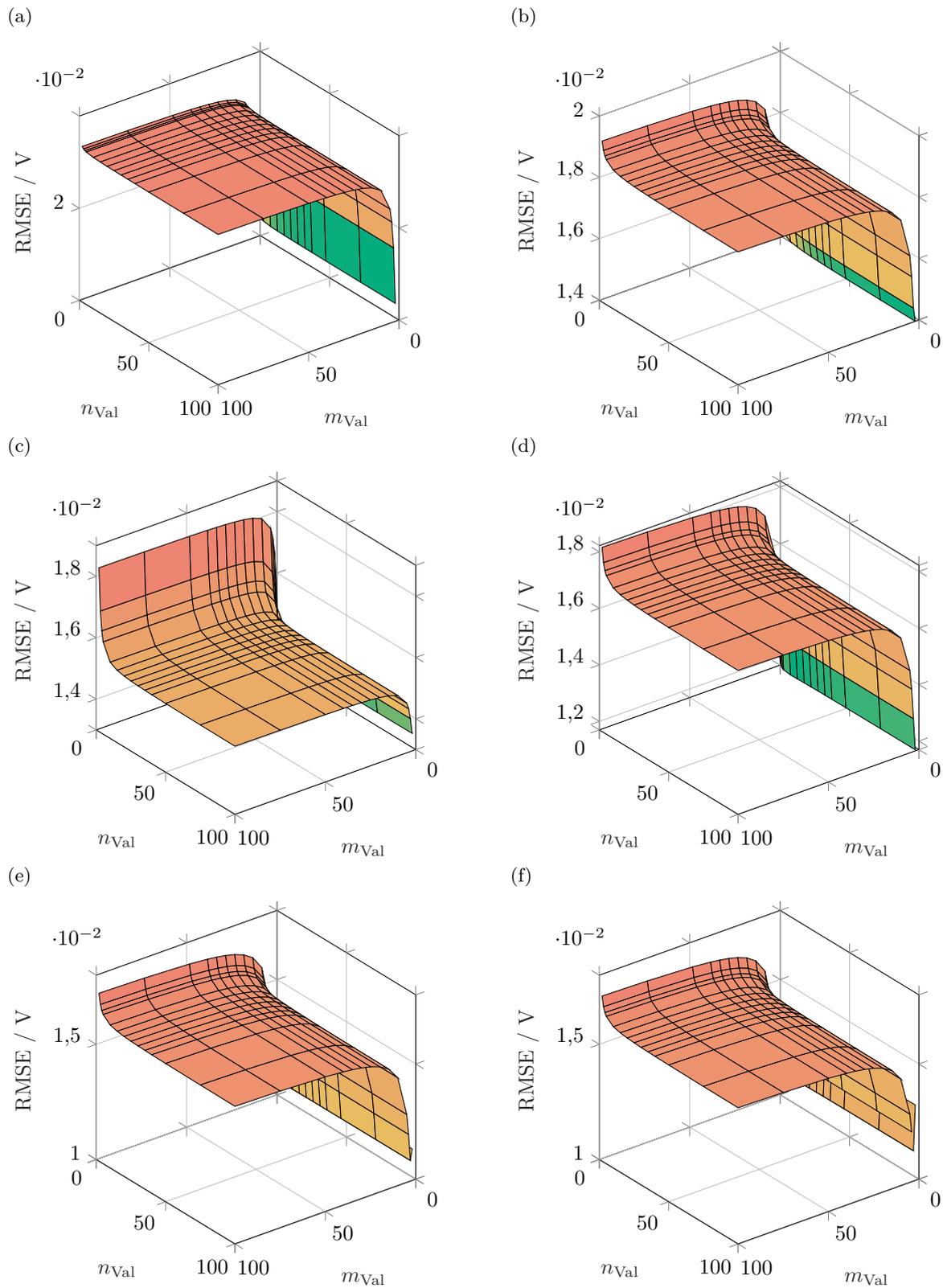


Abbildung E.35: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 400$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

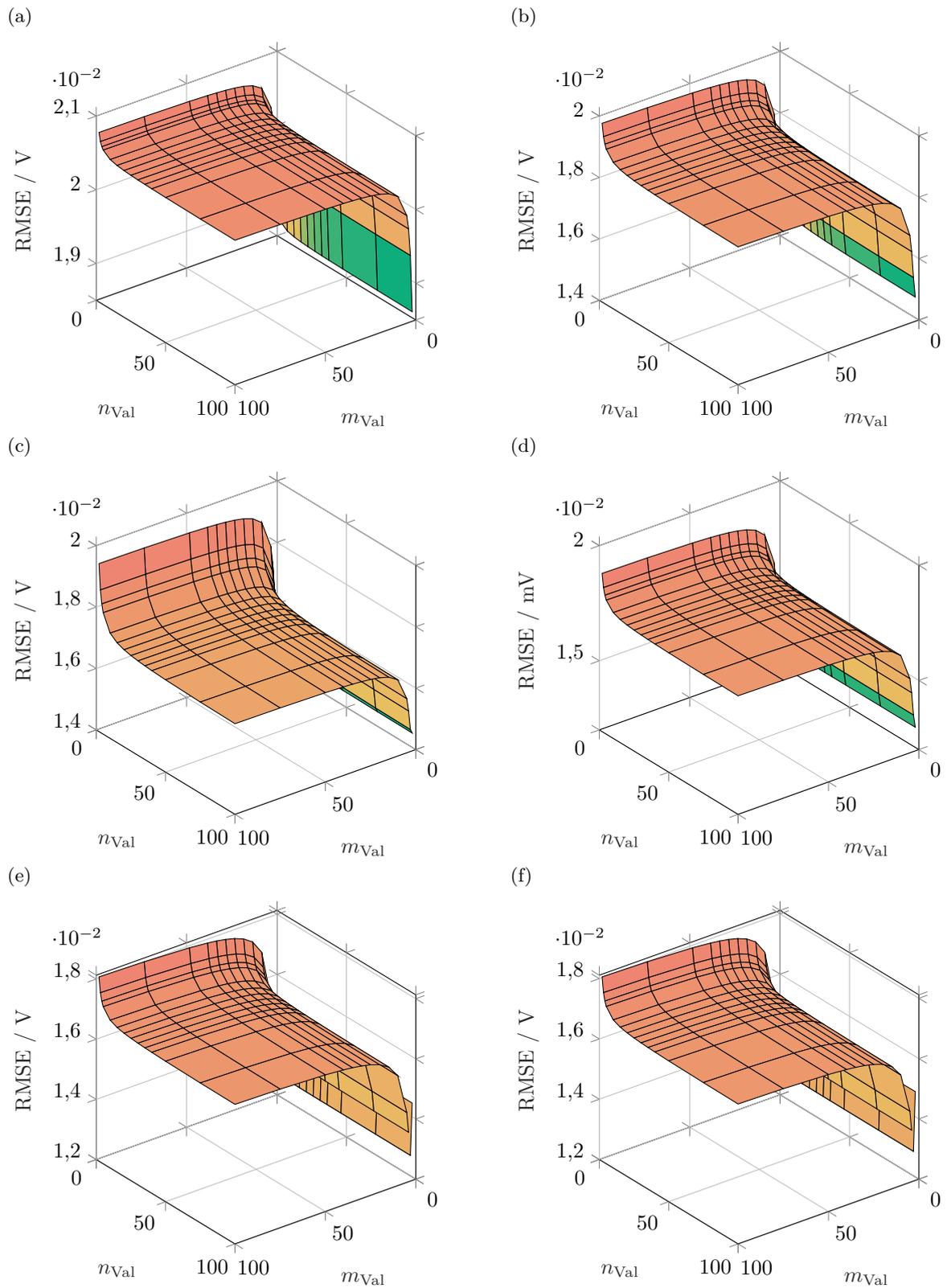


Abbildung E.36: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 4000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

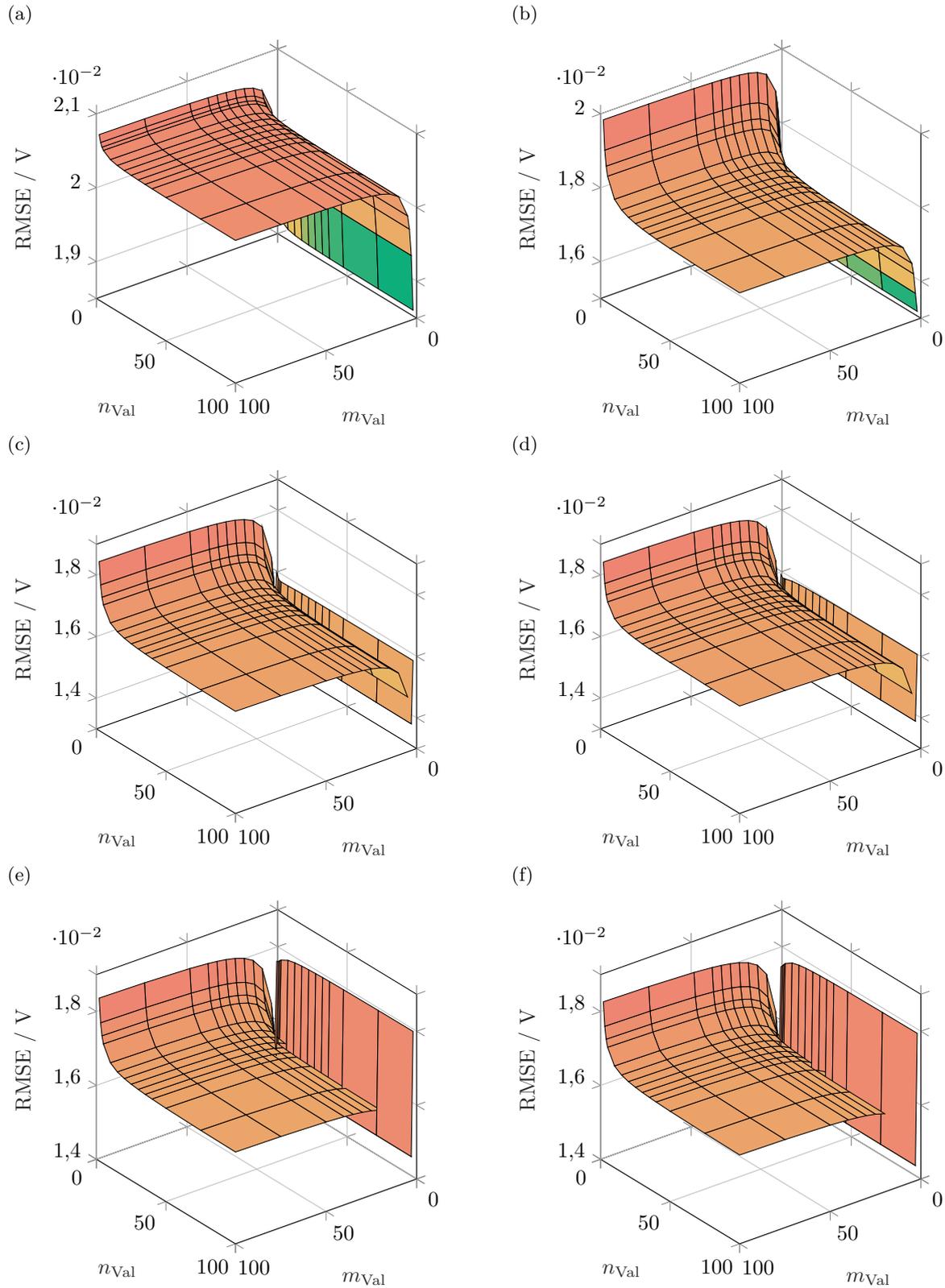


Abbildung E.37: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithiierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 40\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30\,000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300\,000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

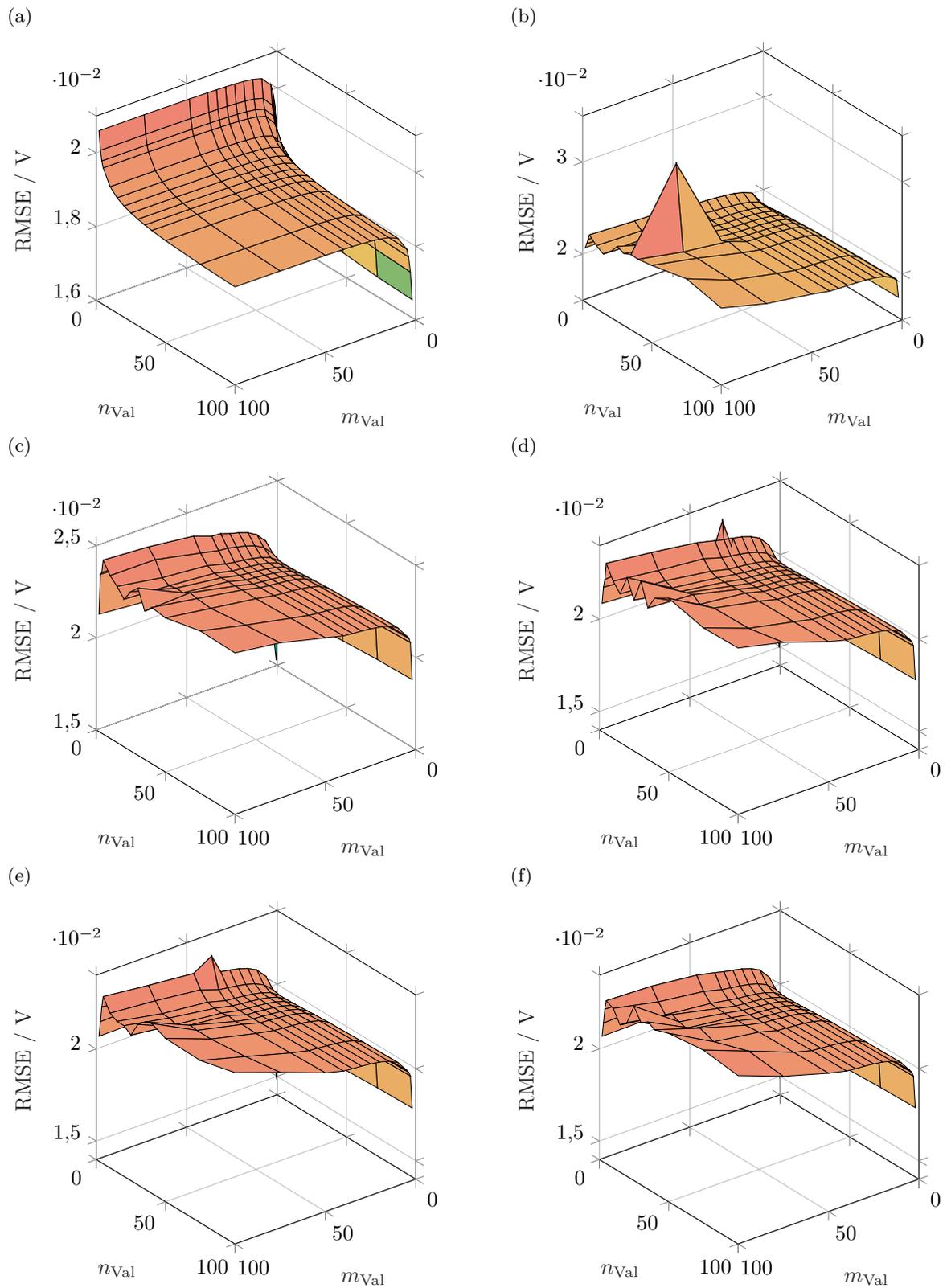


Abbildung E.38: RMSE für variierte Diskretisierung im Zeitbereich. Lastprofil: Lithierung mit konstantem Strom, ca. $C/10$. Parameter aus Fit mit $R_{SST,1}$, $n_{\text{Fit}} = 400\,000$, (a) $m_{\text{Fit}} = 3$, (b) $m_{\text{Fit}} = 30$, (c) $m_{\text{Fit}} = 300$, (d) $m_{\text{Fit}} = 3000$, (e) $m_{\text{Fit}} = 30000$ sowie (f) $m_{\text{Fit}} = 300000$. Für die nicht dargestellten Punkte liegt der Fehler außerhalb des darstellbaren Bereichs.

F Publikationsliste

Begutachtete wissenschaftliche Artikel

- [1] Hahn, M.; Schindler, S.; Triebs, L.-C.; Danzer, M.A. *Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems*, In: *Batteries* 5 (2), S. 43, 2019
- [2] Rosenbach, D.; Mödl, N.; Hahn, M.; Petry, J.; Danzer, M.A.; Thelakkat, M. *Synthesis and Comparative Studies of Solvent-Free Brush Polymer Electrolytes for Lithium Batteries*, In: *ACS Applied Energy Materials*, 2019
- [3] Schadeck, U.; Hahn, M.; Gerdes, T.; Krenkel, W.; Danzer, M.A.; Moos, R. *Sodium Borosilicate Glass Separators as an Electrolyte Additive Donor for Improving the Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries*, In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (14), A3416–A3424, 2019
- [4] Mandl, M.; Becherer, J.; Kramer, D.; Mönig, R.; Diemant, T.; Behm, R.J.; Hahn, M.; Böse, O.; Danzer, M.A. *Sodium metal anodes: Deposition and dissolution behaviour and SEI formation*, In: *Electrochimica Acta* 354, S. 136698, 2020
- [5] Hahn, M.; Rosenbach, D.; Krimalowski, A.; Nazarenius, T.; Moos, R.; Thelakkat, M.; Danzer, M.A. *Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis*, In: *Electrochimica Acta* 344, S. 136060, 2020
- [6] Hahn, M.; Schiela, A.; Möhle, P.; Katzer, F.; Danzer, M.A. *Revealing inhomogeneities in electrode lithiation using a real-time discrete electro-chemical model*, In: *Journal of Power Sources* 477, S. 228672, 2020
- [7] Hahn, M.; Grüne, L.; Plank, C.; Katzer, F.; Rüther, T.; Jahn, L.; Danzer, M.A. *Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model*, In: *Journal of Energy Storage* 42, S. 103056, 2021
- [8] Katzer, F.; Jahn, L.; Hahn, M.; Danzer, M.A. *Model-based lithium deposition detection method using differential voltage analysis*, In: *Journal of Power Sources* 512, S. 230449, 2021

Konferenzbeiträge

- [1] Hahn, M.; Danzer, M.A.: *Analysis and modelling of inductive-resistive behavior of commercial lithium-ion cells*, Chemnitz: 10th International Workshop on Impedance Spectroscopy, 28. Sep. 2017
- [2] Hahn, M.; Schindler, S.; Danzer, M.A.: *A Distribution of Relaxation Times Study on Commercial Wound Cells and Experimental Cells*, Münster: Kraftwerk Batterie 2018, 10. Apr. 2018
- [3] Hahn, M.; Triebs, L.-C.; Hanft, D.; Danzer, M.A.: *Distribution of Relaxation Times as a model-free characterization tool for electrochemical systems*, Ulm: Electrochemistry 2018, 25. Sep. 2018
- [4] Hahn, M.; Danzer, M.A.: *Polarization behavior of lithium-ion battery electrodes: A discrete electrochemical model approach*, Ulm: UECT 2018, 13. Nov. 2018
- [5] Rosenbach, D.; Mödl, N.; Petry, J.; Danzer, M.A.; Thelakkat, M.: *Comparative studies of solvent-free polymer electrolytes*, Ulm: UECT 2018, 13. Nov. 2018
- [6] Mandl, M.; Hahn, M.; Böse, O.; Danzer, M.A.: *Sodium metal anodes: Plating/ Stripping behaviour and SEI formation*, Aachen: Kraftwerk Batterie 2019, 4. Apr. 2019
- [7] Hahn, M.; Rosenbach, D.; Krimalowski, A.; Thelakkat, M.; Danzer, M.A.: *Characterizing the ionic conductivity of solid polymer electrolytes using distribution of relaxation times*, Jena: Organic Battery Days 2019, 3. Juni 2019
- [8] Schadeck, U.; Hahn, M.; Gerdes, T.; Krenkel, W.; Danzer, M.A.; Moos, R.: *Natriumborosilikatglas-Separatoren als Elektrolyt-Additiv Donator zur Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin: Batterieforum Deutschland 2020, 23. Jan. 2020
- [9] Hahn, M.; Möble, P.; Plank, C.; Danzer, M.A.: *Parametrization & time-domain transformation of discrete transmission line models for graphite electrodes*, online: Kraftwerk Batterie 2021, 28. Apr. 2021
- [10] Plank, C.; Hahn, M.; Danzer, M.A.: *Introduction of a variable discretization of a transmission line model for graphite electrodes*, online: Kraftwerk Batterie 2021, 28. Apr. 2021
- [11] Möble, P.; Hahn, M.; Danzer, M.A.: *Influence of (meta-)parameters on the behavior of state of charge estimation using an extended Kalman Filter*, online, 28. Apr. 2021

