

Elektrochemische Charakterisierung und systemtechnische Diagnose von Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Tom Rüter, M.Sc.
aus
Unna

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer
Zweitgutachterin: Prof. Dr.-Ing. Julia Kowal
Tag der mündlichen Prüfung: 07.01.2025

Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme
Universität Bayreuth
2025



UNIVERSITÄT
BAYREUTH



Elektrische
Energiesysteme

Universität Bayreuth

Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme

Dissertation

Elektrochemische Charakterisierung und
systemtechnische Diagnose von Lithium-
Ionen-Batterien

Tom Rüter, M.Sc.

Für meine Frau Regina.

Kurzfassung

Angesichts der zunehmenden Verwendung von Lithium-Ionen-Batterien in der Zukunft ist es unerlässlich alternative Ansätze zum Recycling zu erforschen, die Lebensdauer von Batterien zu maximieren und deren Performanceeigenschaften zu optimieren. Um geeignete Lösungsansätze zu entwickeln, ist es daher von signifikanter Bedeutung, ein vertieftes Verständnis der elektrischen Eigenschaften sowohl von einzelnen Zellen als auch von Modulen zu entwickeln. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine neuartige Methode zur Prozesscharakterisierung, die Löwner-Methode, angewandt. Diese wird sowohl anhand von Ersatzschaltbildmodellen als auch mittels bestehender Methoden zur Prozesscharakterisierung validiert. Sie bietet einen vielversprechenden und innovativen Ansatz zur Analyse unterschiedlichster elektrochemischer Systeme. Die Löwner-Methode wird mit alternativen Methoden kombiniert, um eine umfassende Charakterisierung von 92 Lithium-Ionen-Batterien zu ermöglichen, die über die Analyse von Ersatzschaltbildparametern oder Messgrößen hinausgeht. In dieser Analyse werden Transportprozesse identifiziert und hinsichtlich ihrer Verteilungsfunktionen untersucht, wobei sich die allgemeine Annahme der Normalverteilung für einige Prozesse widerlegen lässt. Darüber hinaus zeigt eine Korrelationsanalyse drei diskrete Prozessgruppen, welche der Zellwicklung, den Oberflächen- und den Diffusionsprozessen zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Zellvariationsstudie werden anschließend genutzt, um die Energie- und Pulsleistungsfähigkeiten von Batteriemodulen in serieller und paralleler Verschaltung zu modellieren. Dabei werden zur Berücksichtigung der Parametervariationen und Korrelationen multivariate Normalverteilungen herangezogen. Im Rahmen einer Simulation wird der Einfluss von Zellsortierungen und einer inhomogen gealterten Zelle auf die Performancegrößen der Energie- und Pulsleistungsfähigkeit untersucht. Es stellt sich heraus, dass eine Zellsortierung nur mit einem beträchtlichen Aufwand zu einer geringen Verbesserung der Performance führt. Demgegenüber zeigt die Performance eine deutliche Abhängigkeit von der Inhomogenität, insbesondere in der seriellen Verschaltung. Folglich wird ein Verfahren zur Detektion von Inhomogenitäten in seriellen Verschaltungen entwickelt. Dazu wird die Impedanz des Gesamtmoduls simuliert und anhand verschiedener Merkmale analysiert. Hierbei wird das Niederfrequenzminimum als das geeignetste Merkmal identifiziert und folglich anhand von Messungen validiert. Dieses Merkmal kann in einer Reihenschaltung von bis zu zehn Zellen zur Identifikation von inhomogenen Zellen genutzt werden. Diese Arbeit leistet somit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Batteriemodulen sowie deren Performance und legt damit den Grundstein für die zukünftige Entwicklung von Entscheidungsalgorithmen im Bereich der Kreislaufwirtschaft.

Abstract

In light of the growing prevalence of lithium-ion batteries, it is imperative to investigate alternative approaches to recycling and to enhance the longevity and performance of these batteries. To develop appropriate solutions, it's essential to have a thorough understanding of the electrical characteristics of both individual cells and modules. For this reason, a detailed method for process characterization, the Löwner-method, is used in this thesis. It is validated through the utilization of both equivalent circuit models and an established method for process characterization. It offers a promising and innovative approach for the analysis of a wide variety of electrochemical systems. Moreover, the Löwner-method is integrated with alternative techniques to enable a thorough characterization of 92 lithium-ion batteries, surpassing the limitations of traditional approaches like equivalent circuit parameter analysis or direct variable measurement. The identified processes are examined for their distribution function, where the general assumption of a normal distribution can be declined for some processes. In addition, a correlation analysis reveals three discrete process correlation groups that are assigned to cell winding, surface processes, and diffusion processes. The results of the cell-to-cell-variation study are then used to model the energy and pulse power capability of battery modules in series and parallel connection. To account for parameter variation and correlation, multivariate normal distributions are used. A simulation is then employed to examine the impact of cell sorting and an inhomogeneously aged cell on the performance variables of energy and pulse power capability. The results show that cell sorting, despite its significant sorting effort, only marginally enhances performance. In contrast, the performance exhibits a significant dependence on the inhomogeneity, particularly in the serial connection. Consequently, a method for detecting inhomogeneities in serially connected battery modules is being developed. For this purpose, the impedance of the entire module is simulated and analyzed using various impedance characteristics. It turns out that the low-frequency minimum is the most suitable feature for this purpose. It is therefore validated by measurements. This feature enables the detection of inhomogeneities in a series connection of up to ten cells. This work therefore makes a significant contribution to the understanding of the electrical properties of battery modules and their performance. Moreover, it serves as a foundation for the future development of decision support algorithms in the field of circular economy.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Elektrische Energiesysteme an der Universität Bayreuth verfasst. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer, der durch sein Vertrauen, seine Diskussionen, Denkanstöße und vor allem seine Begeisterung für das Thema meine persönliche Weiterentwicklung maßgeblich gefördert hat. Durch seine persönliche und zielgerichtete Leitung des Lehrstuhls hat er eine ideale Forschungs- und Arbeitsumgebung geschaffen, die in dieser Form einmalig ist und die ich sehr schätze. Vielen Dank, Michael! Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei Frau Prof. Dr.-Ing. Julia Kowal für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein besonderer Dank gilt zudem meinen Kolleginnen und Kollegen Leonard Jahn, Maximilian Schamel, Patrick Mößle, Felix Katzer, Markus Hahn, Andrea Kinberger, Petra Nestmann, Nicole Böhrner, Sandra Endler, Stefan Hofmann und Florian Büttner. Die zahlreichen Diskussionen, die fruchtbare Zusammenarbeit sowie die angenehme Atmosphäre haben wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Christian Plank und Dominic Birner, die durch ihre kontinuierliche Unterstützung im Labor und in Diskussionen eine wertvolle Unterstützung waren. Mein Dank gilt ebenfalls sämtlichen Ko-Autorinnen und -Autoren sowie meinen Kollegen aus dem Projekt ReDesign und der Arbeitsgruppe für Methoden des Batteriemangements, die in fachlicher Weise maßgeblich zum Erfolg meiner Forschung beigetragen haben.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Gregory L. Plett und Herrn Prof. Dr.-Ing. Scott M. Trimboli, die mich während meiner Zeit in Colorado Springs durch eine der bisher prägendsten Phasen meiner wissenschaftlichen Laufbahn begleitet haben.

Schließlich gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden, welche mich in jeder Hinsicht in meinem Studium und meiner Promotion unterstützt haben. Mein größter Dank gilt jedoch meiner Frau Regina. Durch ihre vorbehaltlose und kontinuierliche Unterstützung, ihre optimistische Art und ihren guten Charakter war sie stets eine wertvolle und zuverlässige Stütze bei der Erreichung meiner persönlichen Ziele.

Tom Rüter
Bayreuth, Juli 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Lithium-Ionen-Batterien	7
2.1	Aufbau und Funktionsweise	7
2.2	Begriffsdefinitionen	9
2.3	Transportprozesse und Überspannungen	10
2.4	Alterungsmechanismen	12
2.5	Ladeverfahren	13
2.6	Batteriemodule	14
3	Elektrische und elektrochemische Charakterisierung	17
3.1	Experimentelle Methoden	18
3.1.1	Kapazitätsmessung und Ratenfähigkeit	18
3.1.2	Messung des Ruhepotentials	18
3.1.3	Pulstest	19
3.1.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	20
3.2	Analysemethoden	23
3.2.1	Coulomb-Effizienz	23
3.2.2	Differentielle Spannungsanalyse	24
3.2.3	Validierung von Impedanzspektren	25
3.2.4	Ersatzschaltbildmodellierung	26
3.2.5	Verteilung der Zeitkonstanten mit Frequenzbereichsdaten	27
3.2.6	Verteilung der Zeitkonstanten mit Zeitbereichsdaten	31
4	Datengetriebene Prozessidentifikation von Lithium-Ionen-Batterien	33
4.1	Löwner-Methode	34
4.1.1	Löwner-Pencil	35
4.1.2	Modellreduktion	38
4.1.3	Bestimmung der Verteilung der Zeitkonstanten und der konzentrierten Elemente	40
4.2	Anwendung der Löwner-Methode zur Prozessidentifizierung	41
4.2.1	Untersuchung von Ersatzschaltbildmodellen	41
4.2.2	Analyse des Einflusses von Messrauschen	44
4.2.3	Anwendung auf Messdaten	46
4.3	Vergleich mit der Methode der generalisierten Verteilung der Zeitkonstanten	47

4.4	Diskussion	50
5	Auswirkung von Zellvariationen auf charakteristische Batterieprozesse	53
5.1	Experimentelle Vorgehensweise	55
5.2	Charakterisierung der Prozesse	56
5.3	Kombinierte Prozessidentifikation	59
5.4	Statistische Analyse	60
5.4.1	Messdaten und Verteilung der Zeitkonstanten	61
5.4.2	Charakteristische Prozesse	64
5.5	Analyse der Prozesskorrelationen	69
5.6	Diskussion	72
6	Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen	75
6.1	Modellierung der Pulsleistungsfähigkeit	76
6.2	Modellierung der Energie	81
6.3	Einfluss der Zellsortierung auf die Performance von Batteriemodulen	85
6.4	Einfluss von Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen	89
6.5	Diskussion	92
7	Detektion von Inhomogenitäten in Batteriemodulen	93
7.1	Experimentelle Vorgehensweise	96
7.2	Auswertung der Alterungsstudien	97
7.3	Merkmalsbasierte Erkennung von Inhomogenitäten	99
7.3.1	Merkmale im Nyquist-Diagramm	100
7.3.2	Merkmale des Real- und Imaginärteils	104
7.3.3	Merkmale im Bode-Diagramm	106
7.3.4	Vergleich der Merkmale	107
7.4	Sensitivitätsanalyse	108
7.4.1	Zellvariationen	108
7.4.2	Alterungsgrad	110
7.4.3	Alterungsmechanismus	112
7.4.4	Vergleich der Merkmale	113
7.5	Experimentelle Validierung	113
7.6	Diskussion	115
8	Zusammenfassung und Ausblick	117
A	Matrizenbesetzungen der Verteilung der Zeitkonstanten	151
A.1	Verteilung der Zeitkonstanten	151
A.2	Erweiterte Verteilung der Zeitkonstanten	152
A.3	Generalisierte Verteilung der Zeitkonstanten	153
B	Beispielrechnung Löwner-Pencil	155

C	Statistische Analyse	160
C.1	Grafische Analyse möglicher Verteilungsfunktionen	161
C.1.1	Polarisationsbeiträge	161
C.1.2	Zeitkonstanten	167
C.2	d-Werte des Kolmogorov-Smirnov-Tests	174
C.3	Korrelationsanalyse	175
D	Weiterführende Informationen zur Analyse der Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen	185
D.1	Parameter des Modells zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit	185
D.2	Pulsleistungsfähigkeit für eine serielle Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen	187
D.3	Pulsleistungsfähigkeit für eine parallele Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen	189
D.4	Parameter zur Bestimmung der Energie	191
D.5	Energie für eine serielle Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen	192
D.6	Energie für eine parallele Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen	194
D.7	Weiterführende Ergebnisse der Zellsortierung	196
D.8	Weiterführende Ergebnisse der Analyse von Inhomogenitäten	199
E	Publikationsliste	201

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	Systemmatrix	verschiedene
A_δ	Systemmatrix in alternativer Deskriptor-Realisierung	verschiedene
\tilde{A}	Rekonstruierte Systemmatrix	verschiedene
\hat{A}	Reduzierte Systemmatrix	verschiedene
a	Beobachtung für eine Korrelationsanalyse	verschiedene
B	Eingangsmatrix	verschiedene
b	Eingangsvektor	verschiedene
b_δ	Eingangsvektor in alternativer Deskriptor-Realisierung	verschiedene
\tilde{b}	Rekonstruierter Eingangsvektor	verschiedene
\hat{b}	Reduzierter Eingangsvektor	verschiedene
b	Beobachtung für eine Korrelationsanalyse	verschiedene
C_{Nenn}	Nennkapazität einer Batterie	Ah
C_{Aktuell}	Aktuelle Kapazität einer Batterie	Ah
C_{EoL}	EoL Kapazität einer Batterie	Ah
c_s	Konzentration im Feststoff	mol m^{-3}
c_e	Konzentration im Elektrolyten	mol m^{-3}
C	Kapazität eines Kondensators	F
$C_{\Delta \text{init}}$	Differentielle Kapazität	F
C	Ausgangsmatrix	verschiedene
c	Ausgangsvektor	verschiedene
C_δ	Ausgangsmatrix in alternativer Deskriptor-Realisierung	verschiedene
\tilde{C}	Rekonstruierte Ausgangsmatrix	verschiedene
\hat{C}	Reduzierte Ausgangsmatrix	verschiedene
CDF	Kumulierte Verteilungsfunktion	-
c	Anzahl Parameter	-
D_s	Diffusionskonstante des Feststoffes	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_e	Diffusionskonstante des Elektrolyten	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D	Durchgangsmatrix	verschiedene

Symbol	Beschreibung	Einheit
d	Durchgangswert	verschiedene
d	Maximaler Abstand von der kumulierten Verteilungsfunktion	-
d_{th}	Schwellenwert des maximalen Abstands von der kumulierten Verteilungsfunktion	-
d_{CtCv}	Bewertungsgröße der Sensitivitätsanalyse für den Einfluss von CtCv	-
d_a	Bewertungsgröße der Sensitivitätsanalyse für den Einfluss des Alterungsgrads	-
E_{Nenn}	Nennenergie einer Batterie	Wh
E	Energie	Wh
\mathbf{E}	Massematrix	verschiedene
\mathbf{E}_δ	Massematrix in alternativer Deskriptor-Realisierung	verschiedene
$\tilde{\mathbf{E}}$	Rekonstruierte Massematrix	verschiedene
$\hat{\mathbf{E}}$	Reduzierte Massematrix	verschiedene
e	Fehlerspanne	%
E_{Nutz}	Nutzbare Energie	Wh
$E_{Seriell}$	Energie in der seriellen Verschaltung	Wh
F	Faraday-Konstante	C mol ⁻¹
f_{Abtast}	Abtastfrequenz des Messgeräts	Hz
f_{Char}	Charakteristische Frequenz	Hz
f	Frequenz	Hz
f_{IP}	Schnittpunktfrequenz	Hz
G_{tf}	Übertragungsfunktion	Ω
\tilde{G}	Rekonstruierte Übertragungsfunktion	Ω
\hat{G}	Übertragungsfunktion niedrigerer Ordnung	Ω
g	Referenzverteilungsfunktion	-
h_{RC}	Polarisationsbeitrag eines RC-Elements	Ω
\mathbf{H}	Hypothese	-
I	Strom	A
i	Durchtrittsströmdichte	A m ⁻²
i_0	Austauschströmdichte	A m ⁻²
i_{Diff}	Diffusionsströmdichte des Feststoffs	A m ⁻²
i_e	Diffusionsströmdichte	A m ⁻²
\hat{I}	Stromamplitude	A
I_0	Überlagerter Konstantstrom	A
\dot{I}	Ableitung des Stroms	As ⁻¹

Symbol	Beschreibung	Einheit
I_{PPC}	Maximaler Strom der Pulsleistungsfähigkeit	A
$I_{PPC,min}$	Minimaler Strom der Pulsleistungsfähigkeit in serieller Verschaltung	A
$J_{Diff,e}$	Teilchenstrom der Diffusion im Feststoff	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$J_{Diff,e}$	Teilchenstrom im Elektrolyten	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
J_{Mig}	Migrationsgetriebener Teilchenstrom im Elektrolyten	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
J	Gütefunktion	verschiedene
k	Modellordnung	-
$k_{Inhom,rdc}$	Faktor zur Anpassung des Gleichstromwiderstands	-
$k_{Inhom,q}$	Faktor zur Anpassung der Ladung	-
k_{CtCv}	Sensitivitätsparameter der CtCv	-
k_a	Sensitivitätsparameter des Alterungsgrads	-
L	Induktivität	H
m	Differenz zwischen zwei Rängen der Korrelationsanalyse	-
n_s	Anzahl seriell verschalteter Zellen	-
n_p	Anzahl parallel verschalteter Zellen	-
n_{rc}	Anzahl der RC-Elemente	-
$n_{Elemente}$	Anzahl der Elemente des Ersatzschaltbildmodells	-
n_τ	Anzahl der verwendeten Zeitkonstanten bei der Methode der DRT	-
n_f	Anzahl der Frequenzpunkte	-
n	Anzahl	-
$n_{Aussortiert}$	Anzahl aussortierter Zellen	-
N	Modellordnung des Systems	-
PDF	Wahrscheinlichkeitsdichte	verschiedene
\mathbf{P}	Blockdiagonalmatrix zur Bildung der reellwertigen Löwner-Matrizen	-
p	Polstelle	-
p_{kst}	p-Wert des Kolmogorov-Smirnov-Test	-
PPC_{Ch}	Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall	W
PPC_{Ch,n_s}	Pulsleistungsfähigkeit für eine Anzahl an n_s seriell verschalteten Zellen im Ladefall	W
PPC_{Dc,n_s}	Pulsleistungsfähigkeit für eine Anzahl an n_s seriell verschalteten Zellen im Entladefall	W
PPC	Pulsleistungsfähigkeit	W

Symbol	Beschreibung	Einheit
Q	Ladung	As
Q_{Seruell}	Kapazität der seriellen Verschaltung	As
Q_{Parallel}	Kapazität der parallelen Verschaltung	As
Q_{Ch}	Ladepkapazität	As
Q_{Dc}	Entladekapazität	As
Q_A	Ladungsmenge zwischen zwei Anodenpeaks	As
Q_K	Ladungsmenge zwischen zwei Kathodenpeaks	As
Q_{LI}	Ladungsmenge zwischen einem Anoden- und Kathodenpeak	As
Q_{Gesamt}	Gesamtladungsmenge	As
Q_{Kathode}	Ladung der Kathode	As
Q_{Anode}	Ladung der Anode	As
Q_{CPE}	Parameter des CPE-Elements	$F_S^{\phi_{\text{CPE}}}$
R_{Nenn}	Innenwiderstand einer Batterie am BoL	Ω
R_{Aktuell}	Aktueller Innenwiderstand einer Batterie	Ω
R_{EoL}	Innenwiderstand einer Batterie am EoL	Ω
R_{Gas}	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_{Seruell}	Widerstand des Moduls in serieller Verschaltung	Ω
R	Widerstand	Ω
R_{Parallel}	Widerstand des Moduls in paralleler Verschaltung	Ω
R_0	Ohmscher Widerstand	Ω
R_{Dyn}	Dynamischer Widerstand	Ω
R_{DC}	Approximierter Widerstand des Pulstests	Ω
SoH_C	Kapazitätsbezogener Alterungszustand	-
SoH_R	Innenwiderstandsbezogener Alterungszustand	-
SoC_{Start}	Start SoC	-
SoC_{End}	End SoC	-
SoC_{Seruell}	SoC der Einzelzellen in der seriellen Verschaltung	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
t_{Puls}	Dauer des Pulstests	s
t_{Relax}	Dauer der Relaxationszeit	s
t_x	Faktor der Anzahl der Messungen	-
U_{Nenn}	Nennspannung einer Batterie	V
U	Spannung	V
U_{CT}	Überspannung aufgrund des Ladungsdurchtritts	V
U_{Seruell}	Modulspannung im seriellen Fall	V

Symbol	Beschreibung	Einheit
\hat{U}	Spannungsamplitude	V
U_{OCV}	Ruhespannung	V
$U_{OCP,K}$	Ruhespannung der Kathode	V
$U_{OCP,A}$	Ruhespannung der Anode	V
\dot{U}	Ableitung der Spannung	$V s^{-1}$
U_{Klemm}	Klemmenspannung	V
U_{RC}	Spannungen eines RC-Glieds	V
\mathbf{U}_{RC}	Vektor der Spannungen der RC-Glieder	V
$\dot{\mathbf{U}}_{RC}$	Ableitung des Vektors der Spannungen der RC-Glieder	$V s^{-1}$
U_{nRC}	Spannungsantwort der tDRT	V
\mathbf{u}	Vektor des Eingangssignals	verschiedene
u	Eingangssignal	verschiedene
U_{Max}	Obere Spannungsgrenze	V
U_{DC}	Spannungsdifferenz des Pulstests	V
U_{Min}	Untere Spannungsgrenze	V
\bar{U}	Mittelwert der Spannung	V
\bar{U}_{Ch}	Mittelwert der Spannung im Ladefall	V
\bar{U}_{Dc}	Mittelwert der Spannung im Entladefall	V
v	Messwert (linke Menge)	Ω
\mathbf{x}	Zustandsvektor	verschiedene
w	Messwert (rechte Menge)	Ω
\mathbf{X}_{SVD}	Rechte Singulärmatrix	verschiedene
\mathbf{X}_{Evd}	Rechter Eigenvektor	verschiedene
$x_{Evd,i}$	i ter Eintrag des rechten Eigenvektors	verschiedene
x	Konfidenzintervall	verschiedene
x_p	Parameterwert	verschiedene
x_r	Konfidenzintervall des Referenzszenarios	Ω
x_t	Konfidenzintervall des Testszenarios	Ω
\mathbf{y}	Vektor des Ausgangssignals	verschiedene
y	Ausgangssignal	verschiedene
\mathbf{Y}_{SVD}	Linke Singulärmatrix	verschiedene
\mathbf{Y}_{Evd}	Linker Eigenvektor	verschiedene
$y_{Evd,i}$	i ter Eintrag des linken Eigenvektors	verschiedene
z_{BV}	Ladungszahl	-
Z	Impedanz	Ω
Z_{ESB}	Impedanz des Ersatzschaltbildmodells	Ω

Symbol	Beschreibung	Einheit
Z_{DRT}	Impedanz der DRT-Methode	Ω
Z_{eDRT}	Impedanz der eDRT-Methode	Ω
Z_{gDRT}	Impedanz der gDRT-Methode	Ω
Z_{RC}	Impedanz eines RC-Glieds	Ω
Z_{LM}	Impedanz der LM	Ω
$Z_{2\text{RC}}$	Impedanz der Überlagerung von 2 RC-Gliedern	Ω
$Z_{2\text{RC,CPE}}$	Impedanz des ESB mit 2 RC-Gliedern und CPE-Element	Ω
Z_{Batterie}	Impedanz des ESB mit 2 RC-Gliedern, CPE-Element und konzentrierten Elementen	Ω
z	z-Wert des Konfidenzintervalls	-
Z_{A,k_a}	Impedanz der EoL-Zelle in Abhängigkeit des Sensitivitätsparameters des Alterungsgrads	Ω
$Z_{\Delta\text{EoL,real}}$	Impedanzdifferenz zwischen BoL und EoL für den Realanteil	Ω
$Z_{\Delta\text{EoL,imag}}$	Impedanzdifferenz zwischen BoL und EoL für den Imaginäranteil	Ω
Z_{EoL}	Impedanz am EoL	Ω
Z_{BoL,x_+}	Impedanz des oberen Konfidenzintervalls am BoL	Ω
Z_{BoL,x_-}	Impedanz des unteren Konfidenzintervalls am BoL	Ω

Symbolverzeichnis Griechisch

Symbol	Beschreibung	Einheit
α_{Ox}	Ladungstransferkoeffizient der Oxidation	-
α_{Red}	Ladungstransferkoeffizient der Reduktion	-
α	Signifikanzniveau	-
\mathbf{b}	Messdatenvektor	verschiedene
$\beta_{\tau\text{Min}}$	Faktor zur Bestimmung der minimalen Zeitkonstanten	-
$\beta_{\tau\text{Max}}$	Faktor zur Bestimmung der maximalen Zeitkonstanten	-
Γ	Neigung des Gaußpeaks	-
γ	Menge an komplexen Frequenzwerten	-
γ_{CC}	Komplexwertig ergänzte Menge an komplexen Frequenzwerten	-
ζ	Differenz zwischen zwei Merkmalen	-
η_{C}	Coulomb-Wirkungsgrad	-
θ	Gesuchter Optimierungsvektor	-
κ_{Ion}	Ionische Leitfähigkeit	S m^{-1}
κ	Krümmung	verschiedene
λ	Regularisierungsparameter der Tikhonov-Regularisierung	-
μ	Mittelwert	verschiedene
$\Delta\mu_{\text{PPC,Methoden}}$	Differenz der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit zwischen den Methoden	W
$\Delta\mu_{\text{PPC}}$	Differenz der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit	W
μ_{PPC}	Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit	W
μ_{E}	Mittelwerte der Energie	Wh
$\Delta\mu_{\text{E}}$	Differenz der Mittelwerte der Energie	Wh

Symbol	Beschreibung	Einheit
μ_{EoL}	Impedanz für eine zyklisch gealterte Zelle	Ω
ρ	Spearman Rangkoeffizient	verschiedene
σ	Standardabweichung	verschiedene
σ_{tDRT}	Schrittfunktion	-
Σ_{SVD}	Matrix der Singulärwerte	-
Σ_{Evd}	Matrix der Eigenwerte	-
Σ_{Cov}	Kovarianzmatrix	verschiedene
σ_{Grenz}	Grenzwert der Sortierung als Vielfaches der Standardabweichung	verschiedene
σ_{PPC}	Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit	W
σ_{E}	Standardabweichung der Energie	W
$\sigma_{n,r}^2$	Varianz des Referenzszenarios	Ω
σ^2	Varianz	verschiedene
$\sigma_{n,t}^2$	Varianz des Referenzszenarios	Ω
$\sigma_{n,r,k}$	Standardabweichung des Referenzszenarios unter Berücksichtigung des Sensitivitätsparameters	Ω
$\sigma_{n,t,k}$	Standardabweichung des Testszenarios unter Berücksichtigung des Sensitivitätsparameters	Ω
$\bar{\sigma}_{\text{Real}}$	Mittelwert der Standardabweichung des Realanteils	Ω
$\bar{\sigma}_{\text{Imag}}$	Mittelwert der Standardabweichung des Imaginäranteils	Ω
τ	Zeitkonstante	s
τ_i	Zeitkonstante i	s
τ_{Min}	Minimale Zeitkonstante	s
τ_{Max}	Maximale Zeitkonstante	s
Φ	Potential	V
ϕ	Phasenwinkel	rad
ϕ_{CPE}	Exponent des CPE-Elements	-
χ	Höhe des Gaußpeaks	verschiedene
ψ	Menge an komplexen Frequenzwerten	-
ψ_{CC}	Komplexwertig ergänzte Menge an komplexen Frequenzwerten	-
\mathbb{L}^{C}	Komplexwertige Löwner-Matrix	Ωs
\mathbb{L}_s^{C}	Verschobene komplexwertige Löwner-Matrix	Ω
\mathbb{L}^{R}	Reellwertige Löwner-Matrix	Ωs

Symbol	Beschreibung	Einheit
\mathbb{L}_s^R	Verschobene reellwertige Löwner-Matrix	Ω
$\hat{\mathbb{L}}^R$	Reduzierte reellwertige Löwner-Matrix	Ω_s
$\hat{\mathbb{L}}_s^R$	Reduzierte verschobene reellwertige Löwner-Matrix	Ω
\mathbb{V}	Vektor der Messwerte (linke Menge)	Ω
\mathbb{V}_{CC}	Komplexwertig ergänzter Vektor der Messwerte (linke Menge)	Ω
\mathbb{V}^R	Reellwertiger Vektor der Messwerte (linke Menge)	Ω
\mathbb{W}^R	Reellwertiger Vektor der Messwerte (rechte Menge)	Ω
$\hat{\mathbb{V}}^R$	Reduzierter reellwertiger Vektor der Messwerte (linke Menge)	Ω
\mathbb{W}	Vektor der Messwerte (rechte Menge)	Ω
\mathbb{W}_{CC}	Komplexwertig ergänzter Vektor der Messwerte (rechte Menge)	Ω
$\hat{\mathbb{W}}^R$	Reduzierter reellwertiger Vektor der Messwerte (linke Menge)	Ω

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
BoL	Ausgangszustand (engl. begin of life)
CC	Konstant-Strom (engl. constant-current)
CCCV	Konstant-Strom Konstant-Spannung (engl. constant-current constant-voltage)
CDF	Kumulierte Verteilungsfunktion (engl. cumulative density function)
CEI	Kathoden-Elektrolyt-Zwischenphase (engl. cathode-electrolyte interphase)
CPE	Konstantphasen-Element (engl. constant-phase-element)
CtCv	Variationen von Zelle zu Zelle (engl. cell-to-cell variation)
CV	Konstant-Spannung (engl. constant-voltage)
DRT	Verteilung der Zeitkonstanten (engl. distribution of relaxation times)
DVA	Differentielle Spannungsanalyse (engl. differential voltage analysis)
eDRT	Erweiterte Verteilung der Zeitkonstanten (engl. extended distribution of relaxation times)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EoL	Lebensende (engl. end of life)
ESB	Ersatzschaltbildmodell
gDRT	Generalisierte Verteilung der Zeitkonstanten (engl. generalized distribution of relaxation times)
KKT	Kramers-Kronig-Test
KST	Kolmogorov-Smirnov-Test
LF	Löwner-Framework

Abkürzung	Beschreibung
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
LM	Löwner-Methode
LTI	Linear-zeitinvariant (engl. linear time-invariant)
OCV	Ruhespannung (engl. open circuit voltage)
pOCV	Pseudo-Ruhespannung (engl. pseudo open circuit voltage)
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase (engl. Solid-Electrolyte Interphase)
SISO-System	Eingrößensystem (engl. single-input single-output system)
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis (engl. signal-to-noise ratio)
SoC	Ladezustand (engl. state of charge)
SoH	Gesundheitszustand (engl. state of health)
SVD	Singularitätswertzerlegung (engl. singular value decomposition)
tDRT	Verteilung der Zeitkonstanten im Zeitbereich (engl. time-domain distribution of relaxation times)
ZRD	Zustandsraumdarstellung

Kapitel 1

Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind die vorherrschende Speichertechnologie und werden in einem breiten Spektrum von Geräten und Anwendungen eingesetzt. Hierzu zählen Elektrowerkzeuge, Elektrofahrzeuge, Hausspeichersysteme sowie die Bereitstellung von Regelleistung im Übertragungsnetz und die Vermeidung von Lastspitzen in Industrieanlagen [1–4]. Sie stellen die entscheidende Komponente bei der Umsetzung der Energiewende dar, indem sie eine zeitliche Entkopplung von Erzeugung und Verbrauch ermöglichen. Dadurch leisten sie einen wesentlichen Beitrag zur Erreichung der Ziele des Pariser Klimaabkommens.

Die zunehmende Verbreitung und Nutzung von LIB führt zu einer kontinuierlichen Zunahme der Batterien, die entsorgt werden müssen [5]. Im Umgang mit diesen Batterien existieren verschiedene Ansätze der Kreislaufwirtschaft, die von der Reparatur und Wiederaufbereitung bis hin zum Recycling oder zur Deponierung reichen [6–8]. Eine Übersicht der möglichen Optionen für Elektrofahrzeuge bietet Abbildung 1.1.

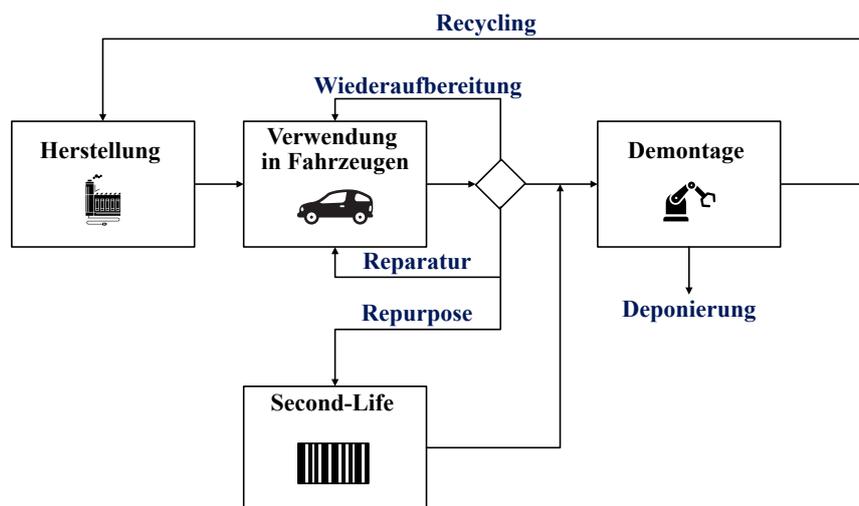


Abbildung 1.1: Kreislaufwirtschaftsoptionen für Batteriesysteme am Beispiel von Elektrofahrzeugen, Eigendarstellung abgeleitet von [9].

Das übergeordnete Ziel der Kreislaufwirtschaft besteht in der Verlängerung des Lebenszyklus der Batterien und der Weiterverwendung ihrer Materialien. Diese Herausforderung kann auf verschiedenen Ebenen angegangen werden. Zum Beispiel kann durch die Entwicklung von Materialien mit höherer Zy-

klenstabilität oder die Implementierung schonender Ladestrategien bereits der erste Produktlebenszyklus verlängert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Batterien in einem nachgelagerten, weniger anspruchsvollen Einsatzbereich zu nutzen, welcher als Second-Life bezeichnet wird. Hierbei erfolgt eine Anpassung der Betriebsbedingungen, um bestehende Alterungsprozesse zu verlangsamen.

Eine weitere Möglichkeit zur Verlängerung der Lebensdauer stellt die Einflussnahme auf Modulebene dar, deren Effektivität bislang jedoch nur begrenzt untersucht wurde. Bereits die beschleunigte Alterung einzelner Zellen im Vergleich mit den restlichen Zellen im Modul kann dazu führen, dass das Modul vorzeitig das Ende seiner Lebensdauer erreicht [10]. Dieser Effekt wird nachfolgend als Inhomogenität bezeichnet. Als Ursache für diese können beispielsweise Abweichungen der Zelleigenschaften durch Produktionstoleranzen sowie unterschiedliche Belastungs- und Umgebungsbedingungen angeführt werden. Diesem Effekt kann durch unterschiedliche Handlungsoptionen entgegengewirkt werden, zu denen klassischerweise das Anpassen von Kühlstrategien, die Optimierung der Platzierung der Zellkontakte oder eine selektive Zellsortierung zählen. Im Kontext der Kreislaufwirtschaft ist insbesondere die Wiederaufbereitung von großem Interesse, bei dem einzelne Zellen oder Modulkomponenten ausgetauscht werden.

Sowohl für die Entwicklung von Entscheidungsalgorithmen zur Auswahl der optimalen Kreislaufwirtschaftsoption als auch für die Verlängerung des ersten Lebenszyklus von Batteriemodulen ist ein detailliertes Verständnis der Einzelzellen und ihres Zusammenspiels im Batteriemodul erforderlich. Diesbezüglich besteht ein Defizit an ingenieurwissenschaftlicher Grundlagenforschung. Bestehende Methoden zur Charakterisierung elektrischer und elektrochemischer Eigenschaften von LIB liefern aufgrund ihrer mathematischen Vorgehensweise häufig verschwommene Ergebnisse. Gerade bei der Analyse von Zellvariationen führt dies zu einer erheblichen Herausforderung, weshalb bisher nur phänomenologische Analysen durchgeführt wurden. Dies hat zur Konsequenz, dass die Auswirkungen von Zellvariationen auf charakteristischen Prozesse von LIB bislang nicht vollständig interpretiert werden können. Weiterhin sind die Auswirkungen von Zellvariationen und Inhomogenitäten auf elektrisch relevante Auslegungsgrößen wie Leistung und Energie auf Modulebene bislang unzureichend untersucht. Folglich stehen auch die zugehörigen Diagnoseverfahren nur eingeschränkt zur Verfügung. An diesem Punkt setzt die vorliegende Dissertation an und verfolgt zu diesem Zweck drei Hauptziele:

- 1 Verbesserung des Verständnisses von Zellvariationen:** Wie können Prozesse in LIB präzise identifiziert werden, insbesondere unter Berücksichtigung ihrer charakteristischen Zeitkonstanten und Polarisationen? Können Variationen zwischen einzelnen LIB auf unterschiedliche physikochemische Prozesse zurückgeführt werden? Bestehen Zusammenhänge zwischen den Variationen der einzelnen Prozesse in LIB?
- 2 Auswirkungen von Zellvariationen und Inhomogenitäten:** Wie können Leistung und Energie unter Berücksichtigung von Zellvariationen und Inhomogenitäten für verschiedene Verschaltungstopologien ermittelt werden? Welchen Einfluss haben Zellvariationen und Inhomogenitäten auf die Energie und Leistung? Welchen Einfluss hat die Verschaltungstopologie und die Anzahl an verschalteten Zellen auf die Energie und Leistung unter Berücksichtigung von Inhomogenitäten und Zellvariationen?

3 Entwicklung von Diagnoseverfahren: Können Inhomogenitäten auf Modulebene in einer seriellen Verschaltung ermittelt werden? Wie sensitiv ist ein potentiell Diagnoseverfahren gegenüber dem Alterungsgrad, den Alterungsmechanismen und den Zellvariationen? In welchem Maß ist ein solches Diagnoseverfahren empfindlich gegenüber der Anzahl der verschalteten Zellen?

Hierzu werden spezifische Methoden untersucht, die Anwendung bei einem entsprechenden Modulhersteller oder in der Wiederaufbereitung finden könnten. Dazu zählen spezifisch die Methoden der Zellsortierung und der Detektion von Inhomogenitäten. Der Fokus dieser Arbeit liegt somit auf der Analyse der elektrischen Eigenschaften von Batteriemodulen, d.h. speziell in der Charakterisierung dieser. Lebensdaueroptimierungen durch beispielsweise das Batteriemanagementsystem, welches Zellbalancierung, Thermomanagement oder Ladestrategien umfasst, werden nicht berücksichtigt. Die schematische Darstellung der Struktur dieser Arbeit in Abbildung 1.2 verdeutlicht den ingenieurwissenschaftlichen Fokus. In diesem Fachbereich wird zunächst ein umfassendes Verständnis für komplexe Systeme entwickelt, um ihre Auswirkungen abzuschätzen und darauf aufbauend innovative Lösungen zur Bewältigung technologischer Herausforderungen zu erarbeiten.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen von LIB erörtert. Der Schwerpunkt liegt auf der elektrischen Beschreibung von Einzelzellen und Batteriemodulen. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die zellinternen Transportprozesse und die daraus resultierenden Überspannungen gelegt. Diese bilden die Grundlage für die in Kapitel 3 vorgestellten elektrischen und elektrochemischen Charakterisierungsmethoden. Bei diesen wird zwischen experimentellen Methoden und Analysemethoden unterschieden. Speziell zu erwähnen ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), welche eine der Kernmethoden dieser Arbeit darstellt. In Kombination mit der Methode der Verteilung der Zeitkonstanten (engl. distribution of relaxation times (DRT)) können anhand dieser einzelne Polarisierungseffekte voneinander getrennt werden. Dadurch kann eine detaillierte Charakterisierung der Transportprozesse ermöglicht werden.

Die numerische Lösung der DRT führt aufgrund der Notwendigkeit einer Regularisierung teilweise zu einer Verwischung der Ergebnisse, was insbesondere bei der Betrachtung und Analyse mehrerer Zellen nachteilig ist. Um dennoch eine Charakterisierung von Zellvariationen zu ermöglichen, wird in Kapitel 4 die Löwner Methode (LM) eingeführt. Diese Methode ist rein datengetrieben und erfordert keine Regularisierung. Zunächst wird diese mathematisch erörtert und anhand verschiedener Ersatzschaltbildmodelle (ESB) validiert. Anschließend folgt eine Analyse der Robustheit gegenüber Messrauschen sowie ein direkter Vergleich mit der DRT anhand von Messdaten.

Mit den neuen Möglichkeiten der Zellcharakterisierung erfolgt eine Analyse der Zellvariation von 92 zylindrischen Zellen in Kapitel 5. Es werden Messungen sowohl im Zeit- als auch im Frequenzbereich durchgeführt, um einen umfassenden Datensatz dieser Zellen zu generieren. Da die LM hinsichtlich der Interpretation ebenfalls gewisse Herausforderungen aufweist, wird diese mit bestehenden DRT-Methoden zu einer kombinierten Prozessidentifikation vereint. Die daraus resultierenden Ergebnisse für die jeweiligen Prozesse werden einer statistischen Analyse unterzogen. Es werden sowohl Konfidenzintervalle als auch statistische Verteilungsfunktionen ermittelt. Des Weiteren erfolgt eine Korrelationsanalyse der Polarisationsbeiträge und Zeitkonstanten der identifizierten Prozesse.

Die gewonnenen Erkenntnisse können genutzt werden, um die Performance von Batteriemodulen zu analysieren. Hierzu werden zunächst Modellierungsmethoden entwickelt, um die Performancegrößen

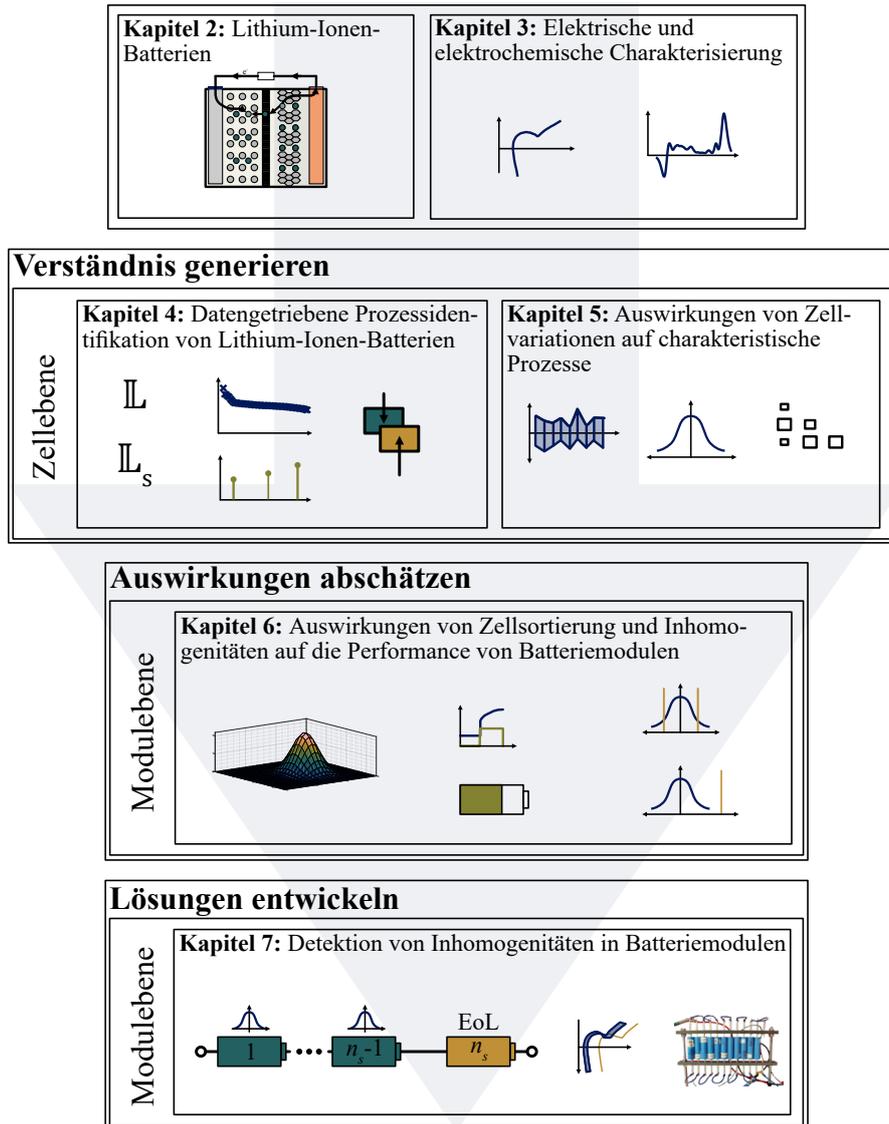


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau dieser Arbeit.

der Pulsleistungsfähigkeit und der Energie auf Modulebene zu ermitteln. Sowohl die auftretenden Variationen der zugrundeliegenden Parameter als auch deren Korrelationen werden anhand von multivariaten Verteilungen berücksichtigt. Die beiden Performancegrößen werden anschließend verwendet, um jeweils eine Handlungsoption für einen Modulhersteller und einen Wiederaufbereiter zu untersuchen.

Seitens des Modulherstellers wird überprüft, ob eine Sortierung der Zellen zu einer entsprechenden Verbesserung der Performance führt. Neben dem Anstieg der Performance sollen dadurch auch potentielle Alterungseffekte reduziert werden, die aufgrund von Produktionsgenauigkeiten oder Lagerbedingungen entstanden sind. Aus der Sicht des Wiederaufbereiters wird der Einfluss von Inhomogenitäten auf die beiden Performancegrößen untersucht. Sofern ein signifikanter Einfluss festgestellt wird, ist dies von besonderem Interesse, da durch den Austausch einzelner Zellen eine deutliche Steigerung der Performance erzielt werden könnte. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Kapitel 6 zusammengefasst.

Abschließend wird in Kapitel 7 ein Detektionsalgorithmus entwickelt, um Inhomogenitäten innerhalb eines seriell verschalteten Batteriemoduls zu identifizieren. Dieser soll den Wiederaufbereiter bei

der Entscheidung unterstützen und aufwendige Analysen der Einzelzellen vermeiden. Zur Detektion werden verschiedene Merkmale der Impedanz verwendet, die in Abhängigkeit der Anzahl an seriell verschalteten Zellen untersucht werden. Die identifizierten Kernmerkmale werden anschließend einer Sensitivitätsanalyse unterzogen, um den Einfluss von Zellvariationen, Alterungsgrad und Alterungsmechanismen zu untersuchen. Die Validierung des besten Merkmals erfolgt durch eine experimentelle Analyse.

Kapitel 2

Lithium-Ionen-Batterien

Inhalt

2.1	Aufbau und Funktionsweise	7
2.2	Begriffsdefinitionen	9
2.3	Transportprozesse und Überspannungen	10
2.4	Alterungsmechanismen	12
2.5	Ladeverfahren	13
2.6	Batteriemodule	14

Lithium-Ionen-Batterien stellen das zentrale Untersuchungsobjekt dieser Arbeit dar, weshalb ein grundlegendes Verständnis für die nachfolgenden Kapitel unerlässlich ist. In diesem Kapitel werden daher zunächst das Funktionsprinzip erläutert und die notwendigen Begriffsdefinitionen vorgenommen. Insbesondere wird auf die Transportmechanismen innerhalb der Batterie eingegangen und der Einfluss verschiedener Alterungsprozesse diskutiert. Im Anschluss erfolgt eine detaillierte Beschreibung der wesentlichen elektrischen Eigenschaften im Zellverbund.

2.1 Aufbau und Funktionsweise

In einer LIB wird anhand einer Redoxreaktion sowohl chemische Energie in elektrische Energie als auch elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Das Arbeitsprinzip entspricht hierbei dem einer galvanischen Zelle. Eine LIB besteht aus zwei Elektroden, an welchen die elektrochemische Reaktion stattfindet, dem Elektrolyten und dem Separator, welcher die beiden Elektroden elektrisch voneinander trennt. Der schematische Aufbau einer LIB wird in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten sowie deren Eigenschaften beschrieben und das Funktionsprinzip erläutert.

Im Falle einer Entladung findet an der negativen Elektrode eine Oxidation und an der positiven Elektrode eine Reduktion statt. Im Falle einer Ladung verhält es sich umgekehrt. Infolgedessen tauschen sich die Bezeichnungen der Anode und Kathode in Abhängigkeit der Laderichtung. Innerhalb der Batterieforschung wird die negative Elektrode stets als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet [3]. Als Kathodenmaterialien finden in der Regel unterschiedliche Mischoxide oder Lithiumeisenphosphat Verwendung [1, 11–13], wohingegen als Anodenmaterial hauptsächlich Graphit verwendet wird [1, 3].

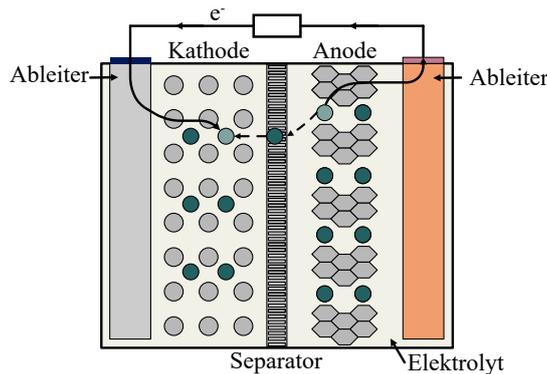


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer LIB.

In jüngster Zeit finden zudem Mischelektroden aus Graphit-Silizium Anwendung [14, 15]. Der Separator verhindert den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden und ist durchlässig für Ionen. Als Material werden für diesen hauptsächlich Polyethylen und Polypropylen verwendet [1, 13]. Der Elektrolyt fungiert als Ionenleiter und besteht aus einem organischen Lösungsmittel in Kombination mit einem Leitsalz [1, 13, 16]. Die Stromableiter bestehen aus Aluminium an der Kathode und Kupfer an der Anode und sorgen sowohl für mechanische Stabilität als auch für elektrische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden und den äußeren Batteriepolen.

Während des Entladevorgangs kommt es zur Deinterkalation, d. h. zum Auslagern von Lithium-Ionen aus der Anode. Durch die Ladungstrennung kommt es zur Bildung eines Lithium-Ions und eines Elektrons. Das freigesetzte Elektron wird über den äußeren Stromkreis zum Aktivmaterial der Kathode transportiert und kann dabei elektrische Arbeit verrichten. Das Lithium-Ion migriert durch den Elektrolyten und den Separator zum Aktivmaterial der Kathode. Durch die Reduktion an der Kathodenoberfläche lagert sich das Lithiumatom in die Kathode ein. Im Ladevorgang erfolgt eine Umkehrung des zuvor beschriebenen Vorgangs. [1, 3, 13]

LIB sind kommerziell in den in Abbildung 2.2 (a) dargestellten Bauformen erhältlich. Im Rahmen dieser Arbeit werden speziell Rundzellen, auch zylindrische Zellen genannt, untersucht. Bei diesen werden die Elektroden und der Separator gewickelt und in ein zylindrisches Gehäuse eingelassen. Die Abbildung eines solchen Wickels anhand einer computertomografischen Aufnahme ist Abbildung 2.2 (b) zu entnehmen.

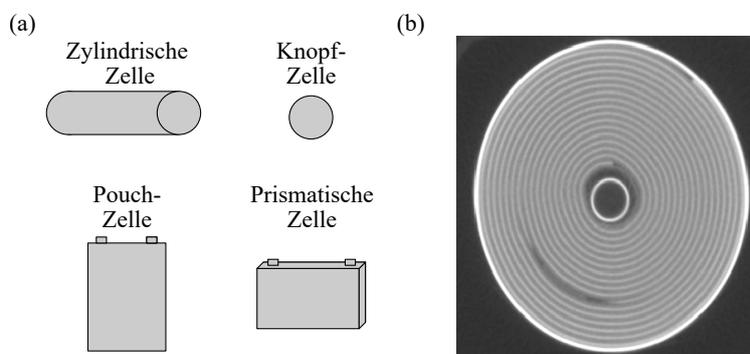


Abbildung 2.2: Bauformen von LIB (a) computertomografische Aufnahme einer zylindrischen Zelle (b).

2.2 Begriffsdefinitionen

Im Vergleich zu anderen Fachgebieten der Ingenieurwissenschaften werden in der Batterietechnik teilweise abweichende oder wenig gebräuchliche Definitionen verwendet. Aus diesem Grund werden folglich die wichtigsten Begrifflichkeiten eingeführt.

Kapazität Die Definition der Kapazität einer Batterie unterscheidet sich von der eines Kondensators. Die Kapazität beschreibt die Ladungsmenge, welche bei einem spezifischen Stromprofil entnommen werden kann [17]. Diese ist in hohem Maß von dem jeweils angewandten Lade- bzw. Entladeverfahren abhängig. In dieser Arbeit wird daher die Entladekapazität unter Standardtestbedingungen gemäß des Datenblatts als Nennkapazität C_{Nenn} definiert.

Energie Die Energie beschreibt den entnehmbaren Energieinhalt einer Batterie. Hierbei lässt sich die Nennenergie E_{Nenn} anhand der Multiplikation der Nennkapazität C_{Nenn} mit der Nennspannung U_{Nenn} gemäß

$$E_{\text{Nenn}} = C_{\text{Nenn}} \cdot U_{\text{Nenn}} \quad (2.1)$$

bestimmen [3]. Die Nennspannung U_{Nenn} entspricht in diesem Fall der mittleren Entladespannung (die Nennbedingungen sind auf den Entladefall bezogen). Die Energie E kann zusätzlich über die Integration

$$E = \int U(t)I(t)dt \quad (2.2)$$

anhand der Spannung U und des Stroms I über jeden beliebigen Zeitbereich ermittelt werden [18]. Beide Größen hängen, sofern nicht anders beschrieben, von der Zeit t ab.

C-Rate Die C-Rate ist eine normierte Beschreibung des Konstantstroms, mit welchem eine Zelle belastet wird. Sie ergibt sich gemäß

$$\text{C-Rate} = \frac{I}{C_{\text{Nenn}}} \quad (2.3)$$

aus dem Quotient des Stroms I und der Nennkapazität C_{Nenn} der Zelle. Die C-Rate hat die Einheit h^{-1} und kann folglich eine Aussage über die Lade- bzw. Entladedauer der Batterie treffen [3, 17, 19].

Ladezustand Der Ladezustand (engl. state of charge (SoC)) beschreibt die relative Ladungsmenge, welche in der Batterie vorhanden ist. Dieser wird in dieser Arbeit anhand von

$$\text{SoC} = \frac{Q}{C_{\text{Aktuell}}} \quad (2.4)$$

aus dem Verhältnis der aktuellen Ladung Q zu der zuletzt gemessenen Kapazität C_{Aktuell} gebildet. Auch die Referenzierung des SoC auf die Nennkapazität ist weit verbreitet, vernachlässigt aber die Kapazitätsänderungen z.B. durch veränderte Umgebungsbedingungen oder Alterungseffekte.

Gesundheitszustand Der Gesundheitszustand (engl. state of health (SoH)), welcher teilweise auch als Alterungszustand bezeichnet wird, beschreibt die relative Änderung der Kapazität oder des Innenwiderstands aufgrund von Alterungseffekten. Es liegen in der Literatur unterschiedliche Definitionen für den SoH vor [3, 20, 21]. In dieser Arbeit wird der SoH auf das Lebensende (engl. end of life (EoL)) bezogen. Folglich liegt am Ausgangszustand (engl. begin of life (BoL)) ein Wert von 1 und am EoL ein Wert von 0 vor. Der kapazitätsbezogene Gesundheitszustand SoH_C wird gemäß

$$SoH_C = \frac{C_{\text{Aktuell}} - C_{\text{EoL}}}{C_{\text{Nenn}} - C_{\text{EoL}}} \quad (2.5)$$

aus der aktuellen Kapazität C_{Aktuell} , der Nennkapazität C_{Nenn} und der Kapazität am EoL C_{EoL} gebildet. Dieser kann analog für den innenwiderstandsbezogenen Alterungszustand SoH_R anhand von

$$SoH_R = 1 - \left(\frac{R_{\text{Aktuell}} - R_{\text{Nenn}}}{R_{\text{EoL}} - R_{\text{Nenn}}} \right) \quad (2.6)$$

mittels dem Widerstand im Neuzustand R_{Nenn} , dem aktuellen Widerstand nach Alterung R_{Aktuell} und dem EoL Widerstand R_{EoL} berechnet werden.

2.3 Transportprozesse und Überspannungen

Die Aufprägung eines Stroms bei einer LIB führt aufgrund von Innenwiderständen zu Überspannungen, welche eine Abweichung von der Ruhespannung zur Folge haben. Diese Überspannungen können anhand der in Kapitel 3 beschriebenen Methoden zur Charakterisierung herangezogen werden und haben verschiedene Ursachen, die im Folgenden kurz diskutiert werden.

Leitfähigkeit und Korngrenzen Aufgrund der endlichen Leitfähigkeit der Stromableiter, der Stromsammler, des Leitzusatzes sowie der Korngrenzen und Leitfähigkeit des Aktivmaterials entsteht ein überwiegend ohmscher Widerstand, welcher sich in einer instantanen Überspannung äußert [16, 18]. Teilweise wird diese Überspannung auch anhand einer resistiv-kapazitiven Überspannung mit sehr geringer Zeitkonstante beschrieben [22].

Passivierungsschichten An der Anode bildet sich durch irreversible Nebenreaktionen des Elektrolyten mit der Anode eine Passivierungsschicht, die sogenannte Feststoff-Elektrolyt-Zwischenphase (engl. Solid-Electrolyte Interphase (SEI)) (vgl. Abschnitt 2.4). Diese hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit und ist für Lithium-Ionen durchlässig. Der Widerstand für den Ionentransport durch die SEI ist gering und es kommt zu Ansammlungen an Ladungsträgern an den Grenzflächen zwischen dem Aktivmaterial und der SEI sowie zwischen der SEI und dem Elektrolyten [18]. Als Konsequenz zeigt sich ein resistiv-kapazitives Verhalten der Überspannungen. An der Kathode bildet sich analog hierzu eine Kathoden-Elektrolyt-Zwischenphase (engl. cathode-electrolyte interphase (CEI)), welche aber aufgrund ihrer wesentlich geringeren Dicke nicht für Überspannungen relevant ist [23, 24].

Ladungsdurchtritt und Doppelschicht Der Durchtritt der elektrischen Ladung durch die Grenzschicht zwischen dem Aktivmaterial der Elektrode und dem Elektrolyten wird als Ladungsdurchtritt bezeichnet.

Der Ladungsdurchtritt wird anhand der Butler-Volmer-Gleichung

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_{\text{Ox}} z_{\text{BV}} F}{R_{\text{Gas}} T} U_{\text{CT}} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_{\text{Red}} z_{\text{BV}} F}{R_{\text{Gas}} T} U_{\text{CT}} \right) \right] \quad (2.7)$$

beschrieben. Hierbei bezeichnet i die Durchtrittsströmdichte, i_0 die Austauschstromdichte, α_{Ox} und α_{Red} den Ladungstransferkoeffizienten der Oxidations- und der Reduktionsreaktion, z_{BV} die Ladungszahl, F die Faraday-Konstante, R_{Gas} die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und U_{CT} die Überspannung aufgrund des Ladungsdurchtritts. Für LIB gilt $z_{\text{BV}} = 1$ und für den Durchtrittsfaktor wird häufig $\alpha_{\text{Ox}} = \alpha_{\text{Red}} = 0.5$ angenommen. Für weiterführende Informationen zur Butler-Volmer-Gleichung sowie zum Ladungsdurchtritt im Allgemeinen wird auf die einschlägige Literatur [1, 3, 25–27] verwiesen.

Des Weiteren bildet sich an der Grenzfläche zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten eine elektrochemische Doppelschicht aus. Aufgrund der geringen Distanz zwischen den negativen und positiven Ladungsträgern sowie der großen Oberfläche dieser kommt es zu einer hohen Kapazität. In Verbindung mit dem Ladungsdurchtritt kommt es somit zu einer Überspannung, welche sich als resistiv-kapazitives Verhalten äußert. [3, 22, 28, 29]

Diffusion im Feststoff Der Stofftransport im Aktivmaterial wird anhand der Diffusion beschrieben. Hierbei kommt es aufgrund eines Gradienten der Konzentration c_s gemäß

$$J_{\text{Diff}} = -D_s \nabla c_s \quad (2.8)$$

zu einem diffusiven Teilchenstrom $J_{\text{Diff,e}}$, welcher anhand der Diffusionskonstante D_s beschrieben wird. Aus diesem kann gemäß

$$i_{\text{Diff}} = F z J_{\text{Diff}} \quad (2.9)$$

die Diffusionsstromdichte i_{Diff} ermittelt werden. Aufgrund der gegenüber dem Ladungsdurchtritt langsameren Diffusion kommt es innerhalb der Aktivmaterialien zu einem Konzentrationsgradienten, der bei ausreichender Relaxation vollständig abklingen kann. Das an den Klemmen messbare Potential des Aktivmaterials weist lediglich eine Abhängigkeit von der Konzentration an der Oberfläche der Partikel auf. Folglich kommt es bei einer Belastung mit Strom zu einer Abweichung dieses Potentials aufgrund der Konzentrationsunterschiede im Partikel. Die Differenz des komplett relaxierten Oberflächenpotentials des Partikels zu dem unter Belastung wird als Diffusionsüberspannung bezeichnet.

Stofftransport im Elektrolyten Der Stofftransport im Elektrolyten erfolgt hauptsächlich durch Migration und Diffusion. Für letztere kann die Flussdichte im Elektrolyten $J_{\text{Diff,e}}$ analog zur Diffusion im Feststoff anhand von

$$J_{\text{Diff,e}} = -D_e \nabla c_e \quad (2.10)$$

mittels der Diffusionskonstante des Elektrolyten D_e und der Konzentration im Elektrolyten c_e ermittelt werden.

Die Flussdichte der Migration J_{Mig} ist potentialgetrieben und ergibt sich anhand von

$$J_{Mig} = -\kappa_{Ion} \nabla \Phi. \tag{2.11}$$

Hierbei beschreibt Φ das Potential und κ_{Ion} die ionische Leitfähigkeit. Folglich kann die Stromdichte des Elektrolyten i_e aufgrund des Stofftransports anhand von

$$i_e = Fz (J_{Diff,e} + J_{Mig}) = -Fz(D_e \nabla c_e + \kappa_{Ion} \nabla \Phi) \tag{2.12}$$

ermittelt werden. Infolge eines aufgeprägten Stroms kommt es zu einer Änderung der Konzentration sowie des Potentials, welches letztlich zu Überspannungen führt. Wird der Strom wieder abgeschaltet, verschwindet die Überspannung aufgrund der Konzentrationsausgleichsvorgänge nicht sofort, sondern klingt allmählich ab.

2.4 Alterungsmechanismen

Die Alterungsmechanismen von LIB wurden bereits in zahlreichen wissenschaftlichen Publikationen untersucht. Diese manifestieren sich primär in einer Reduktion der Kapazität sowie einer Zunahme des elektrischen Widerstands. Es wird zwischen kalendarischer Alterung und zyklischer Alterung unterschieden. Die kalendarische Alterung bezeichnet den Prozess der Alterung, der in Abhängigkeit von der Zeit ohne Belastung auftritt. Demgegenüber steht die zyklische Alterung, welche die Alterungsprozesse bezeichnet, die durch die Belastung der Batterie mit Strom verursacht werden. Eine detaillierte Übersicht aller auftretenden Alterungsmechanismen wird der Abbildung 2.3 sowie verschiedenen Literaturreviews [30–35] entnommen. In dieser Arbeit wird lediglich auf einige Hauptalterungsmechanismen eingegangen, welche nachfolgend kurz erläutert werden.

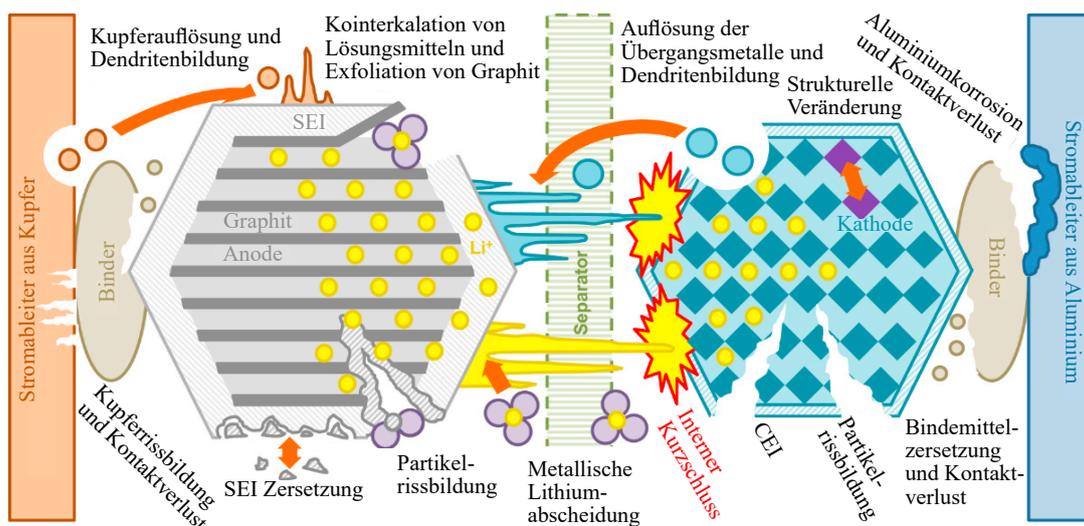


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Alterungsmechanismen in LIB, übersetzt aus [31].

Einer der Hauptalterungsmechanismen ist die Bildung der SEI. Dieser findet vor allem in den ersten Zyklen der LIB statt und ist eine irreversible elektrochemische Reduktionsreaktion an der Anode. Bei dieser werden vor allem zyklisierbares Lithium und Elektrolyt verbraucht. Die Reaktionsprodukte lagern

sich auf der Elektrodenoberfläche als organische und inorganische Schicht ab und sorgen so für eine starke elektrische Isolation und hohe Ionenleitfähigkeit, sodass der entsprechende Alterungsmechanismus mit der Zeit abnimmt. [23, 36–38] Analog kommt es zur Bildung einer CEI an der Kathode [23].

Des Weiteren kommt es aufgrund von Volumenänderungen während der Ladezyklen zu einer mechanischen Belastung der Zelle. Dies kann unter anderem zu Brüchen im Aktivmaterial führen, welche wiederum zu einer erneuten Bildung der Passivierungsschichten führen. Es kann ebenfalls der Fall sein, dass ein Teil des Aktivmaterials vollständig den Kontakt verliert und dadurch nicht mehr an der Zellreaktion teilnimmt. Dies führt in der Folge zu einer Verringerung der Kapazität. [31, 39]

Sofern das Potential der Anode gegenüber Li/Li^+ unterhalb von 0 V fällt, kann es zur metallischen Abscheidung des Lithiums kommen. Tritt diese Abscheidung außerhalb der SEI auf, kommt es zu irreversiblen Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten, was folglich zu einem Verlust von zyklisierbarem Lithium führt [16, 31, 40]. Die bei diesem Prozess entstehenden Lithium-Dendriten bergen das Risiko, den Separator zu durchdringen und einen internen Kurzschluss zu erzeugen [16, 41].

2.5 Ladeverfahren

Aufgrund der nichtlinearen und komplexen Zusammenhänge zwischen Spannung, Strom und Ladezustand sowie der definierten Betriebsgrenzen aufgrund mangelnder Überlade- bzw. Überentladetoleranz ist die Verwendung spezieller Lade- bzw. Entladeverfahren für die Verwendung von LIB erforderlich. Neben der Sicherstellung der Betriebssicherheit müssen auch die Alterung sowie die Ladedauer minimiert werden.

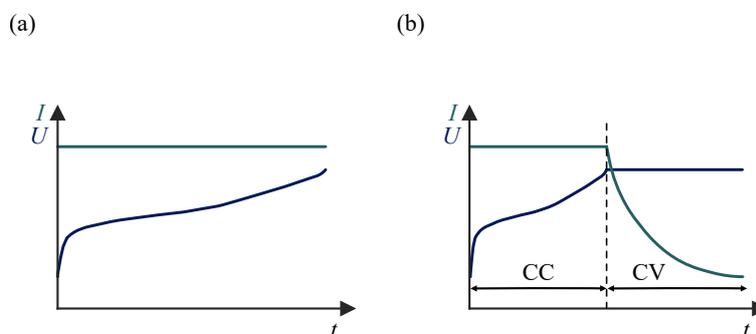


Abbildung 2.4: Konventionelles Konstant-Stroms (engl. constant-current (CC)) (a) und Konstant-Strom Konstant-Spannungs-Ladung (engl. constant-current constant-voltage (CCCV))-Ladeverfahren für LIB (b) .

Konventionell werden Batterien gemäß Abbildung 2.4 mittels eines CC bis zur unteren bzw. oberen Spannungsgrenze ge- bzw. entladen. Die gemessene Spannung weist jedoch weiterhin Überspannungen auf, sodass mit diesem Verfahren nicht die gesamte Kapazität der Batterie genutzt werden kann. Aus diesem Grund wird in der Regel eine Konstant-Spannungs-Phase (engl. constant-voltage (CV)) angeschlossen. In dieser nimmt der Betrag des Stroms exponentiell ab, bis ein zuvor definiertes Abbruchkriterium erreicht wird. Hierfür werden in der Regel entweder Grenzwerte des Stroms oder eine Zeitdauer herangezogen. Die Kombination dieser beiden Verfahren wird als CCCV bezeichnet.

In den vergangenen Jahren hat sich im Bereich der Schnellladung eine Vielzahl an unterschied-

lichen Ladeverfahren etabliert. In diesen wird insbesondere versucht, den Alterungsmechanismus der Lithium-Metallabscheidung zu vermeiden. Nach Katzer [16] werden diese Ladeverfahren in heuristische Verfahren, Methoden unter Berücksichtigung des Anodenpotentials, modellbasierte Methoden und detektionsbasierte Methoden unterteilt. Eine detaillierte Übersicht zu den unterschiedlichen Ladestrategien kann in diversen Literaturquellen gefunden werden [42–45].

2.6 Batteriemodule

Um LIB für ein breites Anwendungsspektrum nutzbar zu machen, müssen die Einzelzellen zu Batteriemodulen verschaltet werden. Im Folgenden wird zwischen Einzelzellen und Batterien unterschieden. Einzelzellen beschreiben eine einzelne LIB, wohingegen Batterien für Aussagen verwendet werden, die für verschiedene Größenordnungen von der Einzelzelle bis zur Systemebene gelten. Zur Erhöhung der Batteriespannung oder -kapazität können unterschiedliche Verschaltungstopologien verwendet werden.

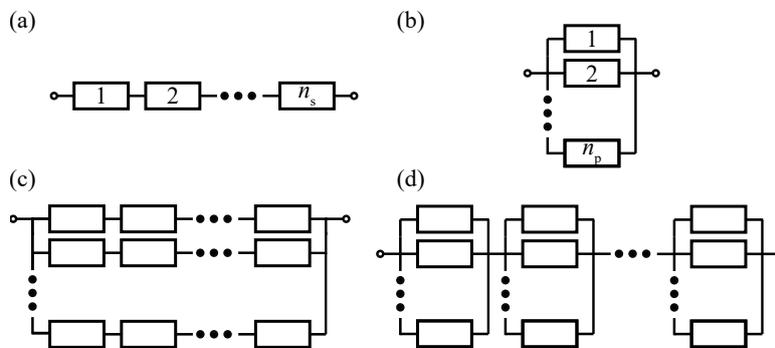


Abbildung 2.5: Serielle- (a), parallele- (b), seriell-parallele- (c), und parallel-serielle- (d) Verschaltung von LIB.

In der seriellen Verschaltung (vgl. Abbildung 2.5 (a)) ergibt sich die Gesamtspannung des Moduls U_{Seriell} gemäß

$$U_{\text{Seriell}} = \sum_{i=1}^{n_s} U_i \quad (2.13)$$

zur Summe der Spannungen U_i der n_s einzelnen Zellen. Da die Zellen unterschiedliche Kapazitäten und Widerstände haben können, ist es erforderlich, die Betriebsgrenzen aller Zellen einzeln zu überwachen. Des Weiteren divergieren die Ladezustände der einzelnen Zellen, sodass eine regelmäßige Anpassung erforderlich ist, um Kapazitätseinbußen zu vermeiden. Der Gesamtwiderstand des Moduls in einer seriellen Verschaltung R_{Seriell} wird anhand der Summe der Einzelwiderstände R_i mittels

$$R_{\text{Seriell}} = \sum_{i=1}^{n_s} R_i \quad (2.14)$$

berechnet.

Die Kapazität im seriellen Verbund Q_{Seriell} entspricht gemäß

$$Q_{\text{Seriell}} = \min(Q_1, Q_2, \dots, Q_{n_s}) \quad (2.15)$$

der minimalen Kapazität aller Einzelzellen.

In einer parallelen Verschaltung, welche schematisch in Abbildung 2.5 (b) dargestellt wird, weisen alle Zellen die gleiche Spannung auf. Aufgrund der einheitlichen Spannung ist daher keine Einzelüberwachung der Zellspannung notwendig. Die Kapazität in der parallelen Verschaltung Q_{Parallel} ergibt sich gemäß

$$Q_{\text{Parallel}} = \sum_{i=1}^{n_p} Q_i \quad (2.16)$$

anhand der Summe der Einzelkapazitäten Q_i der n_p parallel verschalteten Zellen. Folglich können Zellen in einer parallelen Verschaltung mit höheren Strömen belastet werden. Aufgrund der Abweichungen der Widerstände und Kapazitäten zwischen den Zellen kommt es zu unterschiedlichen Strombelastungen dieser. Im Ruhefall kommt es zu Ausgleichsströmen, welche zu einer Anpassung der Ladezustände der Zellen führen. Die entsprechenden Effekte wurden von Dubarry et al. [46] untersucht und ein entsprechendes Modell zur Bestimmung der Ausgleichsströme entwickelt. Im Belastungsfall kommt es zu einer dynamischen Stromverteilung. Diese wurde von Hofmann et al. [47] in einer Simulationsstudie untersucht und festgestellt, dass Kapazitätsvariationen einen geringeren Einfluss auf die Stromverteilung haben als Variationen des Innenwiderstands. Schindler et al. [48] untersuchten die Auswirkungen der Parallelschaltung auf die Alterung und stellten fest, dass parallel verschaltete Zellen ein besseres Alterungsverhalten aufweisen als Einzelzellen. In weiteren Studien wurde der Effekt von unterschiedlichen Temperaturen [49, 50] oder Zellparametern [51–53] untersucht. Eine detaillierte Analyse der Effekte wird [54] entnommen.

Der Innenwiderstand der parallelen Verschaltung R_{Parallel} ergibt sich nach

$$R_{\text{Parallel}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_p} \frac{1}{R_i}} \quad (2.17)$$

anhand der Innenwiderstände der Einzelzellen R_i . Neben der seriellen und parallelen Verschaltung ist ebenfalls eine Superposition dieser möglich. Eine schematische Darstellung der seriell-parallelen und der parallel-seriellen Verschaltung zeigt Abbildung 2.5 (b) und (c).

Zur Kontaktierung der Zellen können unterschiedliche Verfahren herangezogen werden. Die gängigsten Verfahren sind das Punktschweißen, das Ultraschallschweißen sowie das Laserschweißen. Die Kontaktierungsstelle bedingt einen zusätzlichen Widerstand, welcher sich entsprechend auf die Spannung und in der parallelen Verschaltung auch auf die Stromaufteilung auswirkt. In einer detaillierten Studie haben Brand et al. [55] die Kontaktwiderstände der einzelnen Verfahren untersucht und festgestellt, dass das Laserschweißen den niedrigsten Kontaktwiderstand aufweist. Einen umfassenden Literaturüberblick zum Thema der Zellkontaktierung bieten Zwicker et al. [56] und Lee et al. [57].

Für den Betrieb der Batterien bzw. Module in der Anwendung ist die Verwendung eines Batteriemanagementsystems erforderlich. Dieses erfüllt neben den zuvor aufgezeigten Aufgaben des Sicherheitsmanagements und des Ausgleichs der Ladezustände weitere Aufgaben wie beispielsweise das Thermo-

management, die Zustandsbestimmung oder die Kommunikation.

Da der Fokus dieser Arbeit auf der elektrischen Analyse liegt und weder Algorithmen für das Batteriemanagementsystem entwickelt werden noch ein solches in den Messungen verwendet wird, wird auf die bestehende Literatur verwiesen [4, 58–64].

Kapitel 3

Elektrische und elektrochemische Charakterisierung

Inhalt

3.1	Experimentelle Methoden	18
3.1.1	Kapazitätsmessung und Ratenfähigkeit	18
3.1.2	Messung des Ruhepotentials	18
3.1.3	Pulstest	19
3.1.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	20
3.2	Analysemethoden	23
3.2.1	Coulomb-Effizienz	23
3.2.2	Differentielle Spannungsanalyse	24
3.2.3	Validierung von Impedanzspektren	25
3.2.4	Ersatzschaltbildmodellierung	26
3.2.5	Verteilung der Zeitkonstanten mit Frequenzbereichsdaten	27
3.2.6	Verteilung der Zeitkonstanten mit Zeitbereichsdaten	31

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der experimentellen und analytischen Methoden vorgestellt, welche in dieser Arbeit verwendet werden. Zunächst werden die experimentellen Zeitbereichsmethoden zur Charakterisierung von LIB vorgestellt, bevor im Frequenzbereich auf eine der für diese Arbeit wichtigsten Methoden, der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, eingegangen wird. Die Analysemethoden umfassen Methoden zur Alterungsdiagnose und zur Charakterisierung von Transportprozessen. Im Speziellen wird in diesem Kapitel vor allem auf die Widerstands- bzw. Impedanzanalyse eingegangen.

3.1 Experimentelle Methoden

3.1.1 Kapazitätsmessung und Ratenfähigkeit

Die Kapazität weist eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Lade- bzw. Entladestromrate auf, weshalb identische Bedingungen für die Untersuchung dieser relevant sind [3].

Der Einfluss der Entladestromrate wird anhand eines Ratentests, welcher schematisch in Abbildung 3.1 für den Entladefall dargestellt wird, deutlich. Bei diesem wird eine CC-Ladung oder -Entladung mit unterschiedlichen Stromraten durchgeführt und sowohl die Spannung als auch die Kapazität aufgenommen [65, 66]. Aufgrund der höheren Überspannungen bei höheren Stromraten kommt es zu einem früheren Über- bzw. Unterschreiten der Spannungsgrenzen, was folglich zu einer geringeren nutzbaren Ladung führt.

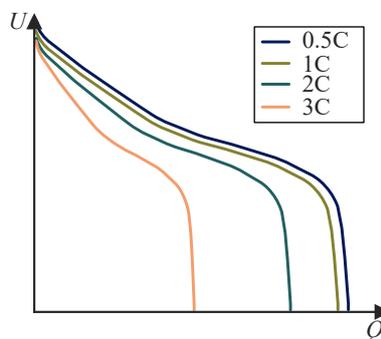


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Kapazität einer LIB bei Entladung mit Konstantströmen unterschiedlicher Amplituden.

Sofern ein CCCV-Verfahren zur Bestimmung der Kapazität herangezogen wird, spielt der Verlauf der Spannungskurven eine untergeordnete Rolle, da durch eine geeignete Wahl des Abbruchkriteriums der CV-Phase eine reproduzierbare Lade- bzw. Entladekapazität erzielt werden kann.

Die Berechnung der geflossenen Ladung erfolgt separat für die Lade- und Entladerichtung, da es aufgrund von irreversiblen Nebenreaktionen zu unterschiedlichen Werten kommt [67–70]. Die geflossene Ladungsmenge Q wird über das Coulomb-Counting [67] anhand der Integration des Stroms I über die Zeit t gemäß

$$Q = \int I(t) \cdot dt \quad (3.1)$$

ermittelt. Voraussetzung für eine genaue Bestimmung der Ladung ist eine genaue Strommessung, äquilibrierte Temperaturbedingungen und ein reproduzierbares Stromprofil [67–69, 71].

3.1.2 Messung des Ruhopotentials

Die Messung der Ruhespannung (engl. open circuit voltage (OCV)) kann anhand der Aufnahme einer Pseudo-Ruhespannung (engl. pseudo open circuit voltage (pOCV)) oder einer inkrementellen OCV erfolgen. Bei der Aufnahme der pOCV-Kennlinie wird die LIB mit einer niedrigen Stromrate geladen und entladen. Die Annahme ist hierbei, dass es aufgrund des geringen Stroms zu einer niedrigen Überspan-

nung der Zelle kommt, welche entsprechend vernachlässigt werden kann [72, 73]. Bei der inkrementellen OCV werden spezifische SoC-Stufen der Zelle angefahren und die Zelle anschließend für eine definierte Zeit relaxiert. Anschließend wird der Endwert der Relaxationsphase als OCV-Wert herangezogen [73]. Sofern die Relaxationsprozesse zu diesem Zeitpunkt komplett abgeschlossen sind, können entsprechende Spannungsdifferenzen zwischen Lade- und Entladekurve komplett auf Hystereseeffekte der Spannung zurückgeführt werden. Das Verfahren wird sowohl in Lade- als auch Entladerichtung für den kompletten SoC-Bereich durchgeführt. Einen schematischen Vergleich beider Messmethoden bietet Abbildung 3.2.

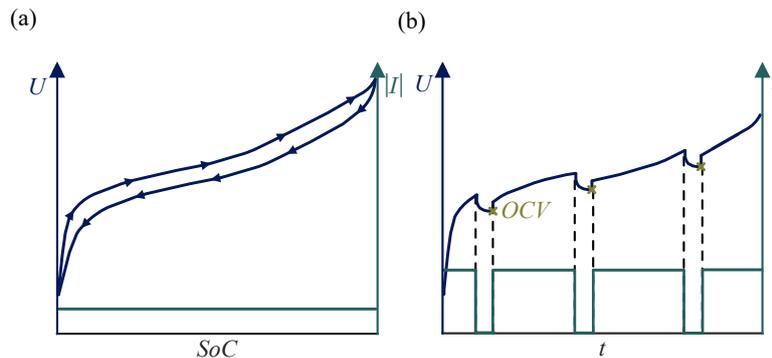


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der pOCV für einen kompletten SoC-Bereich (a) und inkrementelle OCV in Abhängigkeit der Zeit für drei diskrete SoC-Stufen (b).

Gegenüber der pOCV-Kennlinie weist die inkrementelle OCV eine geringere Anzahl an Werten auf, was vor allem für die differentielle Spannungsanalyse nachteilig ist, da zwischen den Stützstellen folglich eine Interpolation durchgeführt werden muss. Aus diesem Grund haben Petzl und Danzer in [73] einen detaillierten Vergleich der Methoden durchgeführt. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die inkrementelle OCV bereits bei einem SoC-Intervall von 1 % für Differenzialanalysen ausreichend genaue Ergebnisse liefert. Der Vorteil hierbei ist, dass es aufgrund der Spannungsrelaxation zu einer deutlichen Reduktion der kinetischen Effekte kommt. Bei angemessener Wahl der SoC-Stufen und Relaxationsdauer kann die Messdauer bei gleichem Fehler der OCV deutlich reduziert werden.

3.1.3 Pulstest

Bei einem Pulstest wird ein Konstantstrom mit gleichbleibender Amplitude \hat{I} auf das System gegeben und sowohl die Spannungsantwort während der Belastung als auch während der Relaxation gemessen. Die Dauer des Pulses t_{Puls} liegt im Bereich von wenigen Sekunden bis hin zu einigen Minuten. Diese unterscheidet sich in der Regel von der gemessenen Zeitdauer der Relaxation t_{Relax} . Eine schematische Übersicht für einen Lade- und Entladepuls bietet Abbildung 3.3.

Da sich aufgrund der Aufprägung des Stroms der Zustand des Systems ändert, müssen entsprechende Änderungen des SoC berücksichtigt werden. Die geflossene Ladung Q während des Pulses kann durch

$$Q = I \cdot t_{\text{Puls}} \quad (3.2)$$

ermittelt werden, wodurch ebenfalls die Berechnung der Änderung des SoC möglich ist.

Hierbei kann bei Bedarf ebenfalls die Coulomb-Effizienz berücksichtigt werden. Sofern eine charakteristische OCV-Kennlinie verfügbar ist, kann anhand dieser die Änderung der OCV während der Pulsbe-

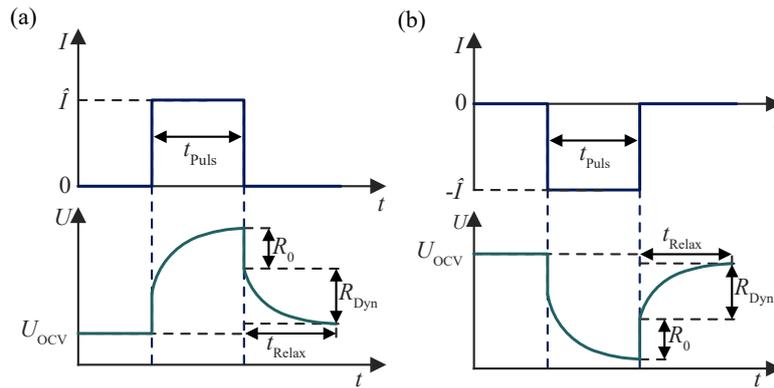


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Lade- (a) und Entladepulses (b).

lastung bestimmt werden und somit eine Beeinflussung der Ergebnisse ggf. ausgeschlossen werden [74].

Anhand des Pulstests kann sowohl der rein ohmsche Widerstand R_0 als auch der dynamische Widerstand R_{Dyn} des Systems bestimmt werden. Beide werden anhand des Relaxationsverhaltens ermittelt und hängen von der Abtastfrequenz f_{Abtast} des Messgeräts ab. Gemäß dem Abtasttheorem [75] ist die charakteristische und somit interpretierbare Abtastfrequenz f_{Char} begrenzt durch

$$f_{\text{Char}} = 0,5 \cdot f_{\text{Abtast}} \quad (3.3)$$

Der R_0 Widerstand beschreibt den Widerstand der instantanen Spannungsantwort unmittelbar nach dem Puls. Dieser wird auf den Widerstand des Ableiters, des Elektrolyten und des Separators zurückgeführt. Der dynamische Widerstand R_{Dyn} dahingegen ist zusätzlich abhängig von der betrachteten Relaxationsdauer t_{Relax} [74]. In den ersten Millisekunden nach dem Puls wird R_{Dyn} hauptsächlich von elektrochemischen Prozessen an der Oberfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt beeinflusst, wohingegen bei höheren Zeitkonstanten Diffusionsphänomene sichtbar werden. Prinzipiell ist jedoch durch die Betrachtung der Spannungsrelaxation nur eine Superposition dieser Effekte möglich. Eine Übersicht der für die jeweiligen Zeitkonstanten relevanten Prozesse bietet Abbildung 3.6 in Kapitel 3.1.4.

Der Pulstest ist somit ein geeignetes Werkzeug zur Charakterisierung von Innenwiderständen [74, 76, 77] und Leistungsvermögen [78, 79] von Batterien. Ein häufiges Anwendungsgebiet ist ebenfalls die Bestimmung der Diffusionseigenschaften von elektrochemischen Systemen [80]. In dieser Arbeit wird der Pulstest sowohl zur Ermittlung der Verteilung der Zeitkonstanten im Zeitbereich (engl. time-domain distribution of relaxation times (tDRT)), welche in Abschnitt 3.2.6 eingeführt wird, als auch zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit in Kapitel 6 herangezogen.

3.1.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die EIS wird zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen und Komponenten im Frequenzbereich verwendet. Die Einsatzgebiete reichen von der Biologie [81, 82] über die Detektion von Mikroplastik [83–85], der Lebensmitteltechnik [86, 87] bis hin zu elektrischen Energiesystemen wie beispielsweise Kondensatoren [88, 89] und Brennstoffzellen [90–92]. Speziell für Batterien wird die Methode auf unterschiedlichen Skalen von Systemen [93, 94] über Module [95–97] bis hin zu Vollzellen [16, 98, 99], Halbzellen [40, 100, 101] und Einzelkomponenten [102–104] eingesetzt.

Ziel der EIS ist es, eine lineare Übertragungsfunktion des Systems, d.h. die komplexwertige Impedanz Z , zu identifizieren. Deshalb muss das zugrundeliegende System linear-zeitinvariant (engl. linear time-invariant (LTI)) sein. Um eine Reproduzierbarkeit und Interpretation der Messergebnisse zu ermöglichen, sind daher die folgenden Anforderungen zu erfüllen [18, 105–108]:

- **Linearität:** Ein skaliertes Eingangssignal führt zu einem ebenso skalierten Ausgangssignal.
- **Zeitinvarianz:** Die Systemeigenschaften dürfen sich nicht in Abhängigkeit der Zeit ändern und müssen über die Dauer der Messperiode konstant bleiben.
- **Kausalität:** Es besteht ein Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung, d.h. die Systemantwort und der Systemzustand hängen von dem vergangenen Verlauf sowie dem aktuellen Wert der Eingangsgröße ab.
- **Stabilität:** Das System muss nach der Anregung in seinen anfänglichen Zustand zurückkehren und nach einer endlich großen Anregung mit einem endlich großen Ausgangssignal reagieren.
- **Stationarität:** Zum Zeitpunkt der Messung muss sich das System im Ruhezustand oder einem stabilen Arbeitspunkt befinden. Es kommt ohne Anregung zu keiner Änderung der Zustands- oder Ausgangsgrößen.

Bei der EIS wird ein sinusförmiges Eingangssignal für charakteristische Frequenzen f auf das System gegeben und die Systemantwort gemessen. Mittels komplexer Wechselstromrechnung kann die Impedanz als Funktion der Frequenz $Z(j\omega)$ anhand der Spannungsamplitude \hat{U} , der Stromamplitude \hat{I} und dem Phasenwinkel ϕ gemäß

$$Z(f) = \frac{\hat{U}e^{j(\omega t + \phi_1)}}{\hat{I}e^{j(\omega t + \phi_2)}} = |Z| \cdot e^{j\Delta\phi} = \text{Re}(Z(f)) + j \cdot \text{Im}(Z(f)) \quad (3.4)$$

ermittelt werden. Die entsprechenden Änderungen des Phasenwinkels werden beispielhaft in Abbildung 3.4 (a) dargestellt. Durch Anregung unterschiedlicher Winkelfrequenzen $\omega = 2\pi f$ ergibt sich das gesuchte frequenzabhängige Impedanzspektrum. Prinzipiell wird hierbei zwischen zwei Varianten der EIS unterschieden. Bei dem potentiostatischen Verfahren wird die Spannung als Eingangssignal und der Strom als Ausgangssignal verwendet. Dies bietet Vorteile für die Analyse von Systemen mit hohen Impedanzen, da somit zu hohe Spannungswerte an der Probe vermieden werden können. Für Systeme mit niedrigen Impedanzen, wie beispielsweise LIB, empfiehlt sich die Verwendung der galvanostatischen EIS. Bei dieser wird der Strom als Eingangs- und die Spannung als Ausgangssignal verwendet. Hierdurch können Schäden aufgrund zu hoher Ströme oder Messfehler aufgrund einer zu starken Änderung des SoCs vermieden werden.

Generell sind für die Anwendung auf Batterien mit galvanostatischer EIS nicht alle der zuvor genannten Anforderungen an die Messung erfüllt. Das Linearitätskriterium ist aufgrund des nichtlinearen Verhaltens von Ladungstransfer- und Diffusionsprozessen nicht gegeben, weshalb die entsprechende Messamplitude möglichst klein gewählt werden muss, um eine Linearisierung um den Arbeitspunkt mittels einer Kleinsignalnäherung zu erzeugen. Eine schematische Darstellung dieses Vorgehens bietet Abbildung 3.4 (b). In dieser wird ebenfalls eine mögliche Überlagerung mit einem Konstantstrom I_0 gezeigt. Prinzipiell ist es, wie in [40, 109] gezeigt, möglich, die EIS mit dem Konstantstrom zu überlagern,

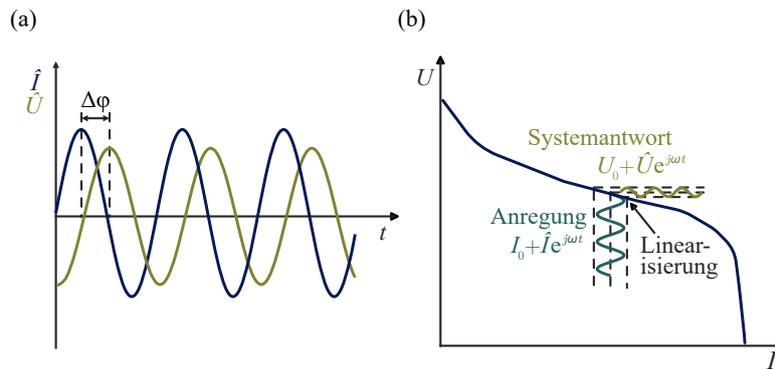


Abbildung 3.4: Verschiebung der Phase am Beispiel der galvanostatischen EIS (a), Linearisierung eines fiktiven nichtlinearen Strom-Spannungsdiagramms (Eigendarstellungen nach [18]) (b).

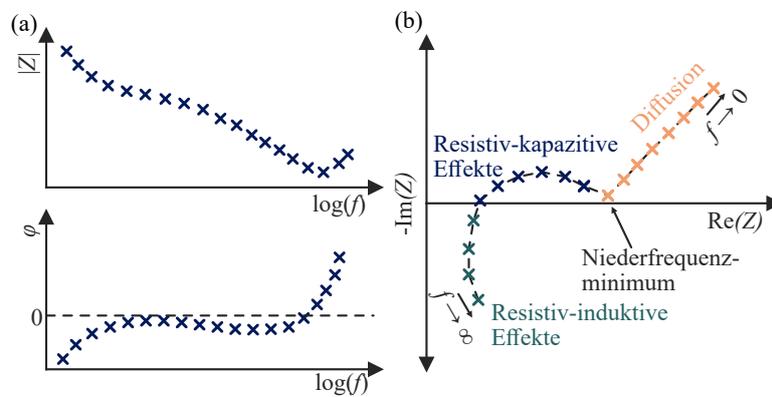


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines fiktiven Bode-Diagramms (a) und eines fiktiven Nyquist-Diagramms mit Kategorisierung der relevanten Bereiche (b).

allerdings hat dies zur Folge, dass nur sehr eingeschränkte Frequenzbereiche analysiert werden können. Grund hierfür ist, dass der aufgeprägte Konstantstrom zu einer Änderung des SoCs und der Temperatur führt, was folglich gegen die Anforderungen der Stationarität und der Zeitinvarianz verstößt. Der gleiche Effekt kann ebenfalls für zu hohe Amplituden oder zu niedrige Frequenzen beobachtet werden. Aus diesem Grund werden in der Messung zunächst hohe Frequenzen angeregt. Dies bietet den Vorteil, dass bei Anregung von zu niedrigen Frequenzen die Messergebnisse der zuvor ermittelten hohen Frequenzen weiterhin verwendet werden könnten. Zur Überprüfung der Validität eines Impedanzspektrums können die in Unterabschnitt 3.2.3 vorgestellten Methoden herangezogen werden.

Die Darstellung der Impedanz erfolgt im Bode- oder Nyquist-Diagramm. Im Bode-Diagramm werden der Betrag und die Phase der Impedanz logarithmisch über die Frequenz aufgetragen (vgl. Abbildung 3.5 (a)). Aufgrund der höheren Anzahl an Merkmalen hat sich für die Analyse von LIB jedoch die Darstellung im Nyquist-Diagramm, d.h. die Darstellung in der komplexen Ebene, etabliert.

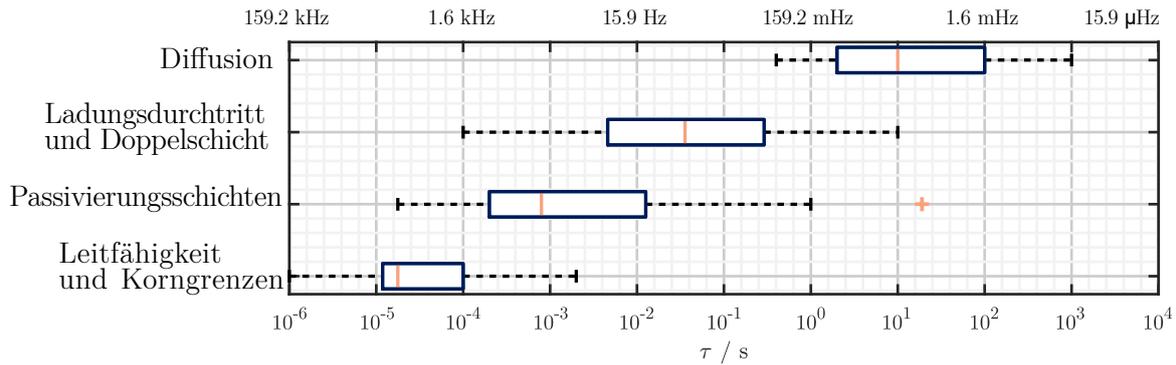


Abbildung 3.6: In der Literatur berichtete Zeitkonstanten charakteristischer Prozesse in LIB, Abbildung nach Plank et al. [22].

Dies bietet den Vorteil, dass resistiv-induktive und resistiv-kapazitive Effekte vergleichsweise einfach abgelesen werden können. Da LIB vor dem Beginn der Diffusionsprozesse zusätzlich ein charakteristisches lokales Minimum aufweisen, können die Diffusionseffekte der Impedanz ebenfalls direkt abgelesen werden. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Bereiche bietet Abbildung 3.5 (b).

Für sehr hohe Anregungsfrequenzen ergibt sich für die Impedanz ein induktives, bzw. resistiv-induktives Verhalten, das sowohl auf Induktivitäten des Messaufbaus als auch auf die Geometrie der Zelle zurückzuführen ist [29, 105, 110]. Im mittleren Frequenzbereich zeigt sich ein resistiv-kapazitives Verhalten, das durch elektrochemische Prozesse hervorgerufen wird. Diese umfassen unter anderem den Ladungsdurchtritt, die Passivierungsschichten und Korngrenzen. Eine Übersicht relevanter Zeitkonstanten der Prozesse wird der Abbildung 3.6 entnommen und ausführlich von Plank et al. in [22] diskutiert. Für niedrigere Frequenzen kommt es zu einem diffusiven Verhalten, welches den Stofftransport im Aktivmaterial beschreibt [29, 111, 112]. Zusätzlich wird das gesamte Spektrum von rein resistivem Verhalten überlagert, welches auf die Ionenleitung im Elektrolyten sowie auf die elektrischen Widerstände der Ableiter und Aktivmaterialien zurückzuführen ist [18, 22, 29].

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Coulomb-Effizienz

Parasitäre Nebeneffekte in den elektrochemischen Speicherprozessen von LIB führen zu Kapazitätsverlust, Selbstentladung, Elektrolytoxidation und weiteren Effekten [16, 69, 113, 114]. Diese treten primär im Ladefall auf, folglich ist die Ladung Q_{Ch} des Ladefalls größer als die Ladung Q_{Dc} des Entladefalls. Die relative Bilanzierung beider Ladungen wird als Stromwirkungsgrad oder auch Coulomb-Effizienz η_{C} gemäß

$$\eta_{\text{C}} = \frac{Q_{\text{Dc}}}{Q_{\text{Ch}}} \quad (3.5)$$

definiert [16, 113]. Sofern der Selbstentladungseffekt vernachlässigt werden kann, z.B. durch kurze Zeiten zwischen dem Laden und Entladen, kann anhand dieser Effizienz der irreversible Ladungsverlust ermittelt werden [16, 115].

3.2.2 Differentielle Spannungsanalyse

Die differentielle Spannungsanalyse (engl. differential voltage analysis (DVA)) untersucht anhand von

$$\frac{dU_{OCV}}{dQ} \approx \frac{\Delta U_{OCV}}{\Delta Q} \quad (3.6)$$

die Ableitung der Ruhespannung U_{OCV} nach der Ladung Q . Die Ableitung wird hierbei numerisch zwischen den Messpunkten gebildet. Da in realen Messungen oft ein verrauschtes Signal vorliegt, wird dieses typischerweise gefiltert. In dieser Arbeit wird hierzu das Verfahren des gleitenden Mittelwerts herangezogen.

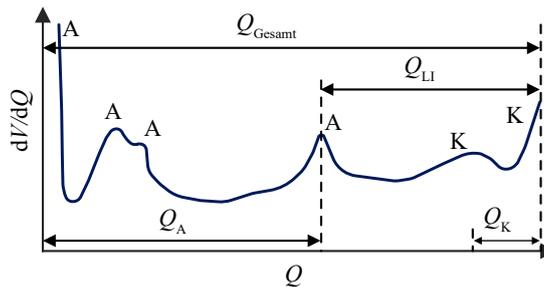


Abbildung 3.7: Zuweisung der Anoden- (A) und Kathoden- (K) Peaks sowie die Darstellung der charakteristischen Ladungen Q_A , Q_K , Q_{LI} und Q_{Gesamt} anhand einer schematischen Darstellung einer DVA für eine Vollzelle. Eigendarstellung auf Basis von [116].

Die DVA bildet die Differenz der Ableitung des Kathodenpotentials $U_{OCP,K}$ nach der Kathodenladung $Q_{Kathode}$ und des Anodenpotentials $U_{OCP,A}$ nach der Anodenladung Q_{Anode} gemäß

$$\frac{dU_{OCV}}{dQ} = \frac{\Delta U_{OCP,K}}{\Delta Q_{Kathode}} - \frac{\Delta U_{OCP,A}}{\Delta Q_{Anode}}. \quad (3.7)$$

Über die Ladungsmenge aufgetragen ergibt sich ein charakteristischer Verlauf mit unterschiedlichen Peaks, welche sowohl auf Anoden- als auch auf Kathoden-Phasenübergänge zurückzuführen sind. Um eine eindeutige Zuweisung der Peaks zu ermöglichen, muss dementsprechend immer eine Analyse der Halbzellpotentiale erfolgen [16, 31, 115, 117]. Hinzu kommt, dass der Spannungsbereich der Elektroden in der Vollzelle nicht vollständig ausgenutzt wird, da die Kathode aufgrund des Formierungsprozesses in den ersten Zyklen zyklisierbares Lithium verliert und dementsprechend nicht vollständig delithiiert werden kann [16]. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass zahlreiche Kathodenmaterialien lediglich über einen definierten stabilen Bereich der Lithiierung verfügen. Die Anode hingegen wird in der Regel zur Vermeidung von metallischer Abscheidung von Lithium überdimensioniert, was zur Folge hat, dass diese nicht vollständig lithiiert wird [16]. Das Verhältnis der Kapazitäten der beiden Elektroden wird als Elektrodenbalancing bezeichnet und ist eine der häufigsten Anwendungen der DVA.

Zusätzlich können durch die Untersuchung der Peaks in der DVA ebenfalls Degradationsmodi bestimmt und quantifiziert werden.

Hierbei wird zwischen folgenden Phänomenen und Effekten unterschieden [116, 118]:

- **Verlust an zyklisierbarem Lithium:** Änderung der Ladungsmenge Q_{LI} zwischen dem Anoden- und Kathodenpeak
- **Verlust an Anoden-Aktivmaterial:** Abnahme der Ladungsmenge Q_A zwischen zwei Anodenpeaks
- **Verlust an Kathoden-Aktivmaterial:** Abnahme der Ladungsmenge Q_K zwischen zwei Kathodenpeaks

Eine schematische Darstellung der DVA sowie der Verschiebung der unterschiedlichen Ladungsmengen bietet Abbildung 3.7.

3.2.3 Validierung von Impedanzspektren

Eine Möglichkeit zur Überprüfung der Validität eines Impedanzspektrums bietet der Kramers-Kronig-Test (KKT). Dieser beruht auf den Kramers-Kronig-Beziehungen [119, 120], welche gemäß

$$\operatorname{Re}(Z(\omega)) = -\operatorname{Im}(Z(\infty)) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Im}(Z(x)) - \omega \operatorname{Im}(Z(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (3.8)$$

$$\operatorname{Im}(Z(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \operatorname{Re}(Z(x)) - \omega \operatorname{Re}(Z(\omega))}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.9)$$

ein Spezialfall der Hilbert-Transformation sind. Diese Beziehung besagt einerseits, dass sich für lineare Systeme der Realteil aus dem Imaginärteil berechnen lässt und andererseits, dass umgekehrt der Imaginärteil ebenso aus dem Realteil ermittelt werden kann. Dies gilt nur, sofern das untersuchte System die LTI-Kriterien erfüllt. Ein Problem für die praktische Anwendung stellen die Integralgrenzen des Frequenzbereichs dar, welche in realen Messungen nicht erreicht werden können.

Die Umsetzung erfolgt aus diesem Grund mittels einer indirekten Überprüfung der Kramers-Kronig-Beziehung durch die Verwendung von Voigt-ESBs [106, 108, 121–123]. Die zugrundeliegende Konzeption besteht darin, dass das Impedanzspektrum als eine Superposition von gültigen Übertragungsfunktionen repräsentiert werden kann, welche die Kramers-Kronig-Beziehung erfüllen. Da diese Modelle nur resistiv-kapazitives Verhalten (bzw. auch resistiv-induktives Verhalten mit negativem Vorzeichen) abbilden können, erfolgte eine Erweiterung um konzentrierte Elemente von Plank et al. in [122]. Die Parameteridentifikation der ESB erfolgt anhand der Lösung eines linearen Optimierungsproblems, indem ein Vektor für die Zeitkonstanten der RC-Elemente vorgegeben wird [121–123].

Durch eine inkorrekte Wahl der Anzahl der RC-Elemente kann es zu Over- bzw. Underfitting kommen. Eine zu hohe Modellordnung kann zu einer unerwünschten Anpassung an Messrauschen, Nichtlinearitäten oder Instationaritäten führen und folglich zu einer falsch-positiven Validierung der Daten. Underfitting kann hingegen zu einer nicht ausreichenden Abbildung der zugrundeliegenden Prozesse führen [22, 122]. In der Literatur wurden hierzu von Schönleber et al. [121] und Plank et al. [122] Methoden zur Bestimmung der Anzahl der RC-Elemente entwickelt.

Die Auswertung des KKT erfolgt anhand einer Analyse der Residuen des Real- und Imaginärteils. Diese können sowohl eine statistische als auch eine systematische Abweichung beinhalten. Ein hohes

Maß an Messrauschen führt zu einem erhöhten statistischen Fehler. Umgekehrt führt eine Instationarität zu Systemfehlern, welche möglicherweise durch Schwankungen der internen oder externen Zustände verursacht werden können. [22]

3.2.4 Ersatzschaltbildmodellierung

Die Verwendung von ESB ist eine weit verbreitete Methode zur Beschreibung und Interpretation der Eigenschaften von Batterien [4, 22]. Bei diesen Modellen handelt es sich um Grey-Box-Modelle, die das Systemverhalten abbilden. Sie haben nicht den Anspruch, physikalische Prozesse im Detail abzubilden, sondern beschreiben das phänomenologische Verhalten dieser [22, 105]. Die Anwendungsfälle für Batterien sind vielfältig und reichen von der Beschreibung des elektrischen Verhaltens auf unterschiedlichen Skalen [16, 22, 124–127] bis hin zur Beschreibung des thermischen Verhaltens [22, 128–131]. Die Hauptanwendung liegt jedoch aufgrund der einfachen Parametrierung [18, 58] und der hohen Rechengeschwindigkeit [4, 18, 125] im Bereich der Batteriemanagementsysteme [4, 58, 125, 132–134]. Diese Arbeit konzentriert sich auf das elektrische Verhalten der Batterieklemmen. Dieses kann sowohl im Frequenz- als auch im Zeitbereich anhand der Superposition unterschiedlicher konzentrierter Elemente beschrieben werden [18, 135, 136]. Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Elemente bietet Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Zeitbereichsgleichungen und Übertragungsfunktionen der in dieser Arbeit verwendeten ESB-Elemente [18, 105, 135, 136].

Element	Differentialgleichung im Zeitbereich	Funktion des Frequenzgangs	Mögliche Interpretationen
Widerstand	$U = RI$	$Z = R$	Elektrolytwiderstand, Ableiter, Korngrenzen, elektrische Leitfähigkeit der Elektroden
Kondensator	$\dot{U} = \frac{I}{C}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$	Diffusion
Induktivität	$U = L\dot{I}$	$Z = j\omega L$	Zellwicklung
RC-Element	$\dot{U} = -\frac{1}{RC}U + \frac{1}{C}I$	$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC}$	Passivierungsschichten, Ladungsdurchtritt, Doppelschichteffekte
CPE-Element	-	$Z = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{CPE}} Q_{CPE}}$	Diffusion
ZARC-Element	-	$Z = \frac{R}{1 + (j\omega R Q_{CPE})^{\alpha_{CPE}}}$	Passivierungsschichten, Ladungsdurchtritt, Doppelschichteffekte

Ein Beispiel für mögliche ESB im Zeit- und Frequenzbereich bietet Abbildung 3.8. Das Verhalten im Zeitbereich wird häufig durch die Verwendung eines Widerstands und einer Anzahl von n_{rc} RC-Elementen beschrieben. Die Anzahl hängt hierbei von der gewünschten Genauigkeit des Modells ab [18, 58]. Außerdem wird eine Spannungsquelle verwendet, um die Ruhespannung der Batterie mit Hilfe einer Lookup-Tabelle nachzubilden. Zum Ermitteln der Klemmspannung U_{Klemm} müssen die Spannungen der einzelnen Elemente gemäß

$$U_{Klemm} = \sum_{i=1}^{n_{RC}} U_{RC} + RI + U_{ocv} \quad (3.10)$$

aufsummiert werden. Hierbei beschreibt U_{RC} die Spannung des jeweiligen RC-Gliedes. Diese Spannungen können anhand einer Zustandsraumdarstellung ermittelt werden, welche die Berechnung in Matrix-Vektor-Schreibweise gemäß

$$\dot{\mathbf{U}}_{RC} = \begin{bmatrix} \frac{1}{R_1 C_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_2 C_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \frac{1}{R_{n_{RC}} C_{n_{RC}}} \end{bmatrix} \mathbf{U}_{RC} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_1} \\ \frac{1}{C_2} \\ \vdots \\ \frac{1}{C_{n_{RC}}} \end{bmatrix} I \quad (3.11)$$

ermöglicht. Hierbei beschreibt \mathbf{U}_{RC} den Vektor der Spannungen der RC-Glieder und $\dot{\mathbf{U}}_{RC}$ die entsprechenden Differenzialwerte. Die Parameter können zusätzlich in Abhängigkeit des SoCs hinterlegt werden. Eine Lösung des Gleichungssystems erfolgt über numerische Verfahren, wie z.B. dem expliziten Eulerverfahren [18].

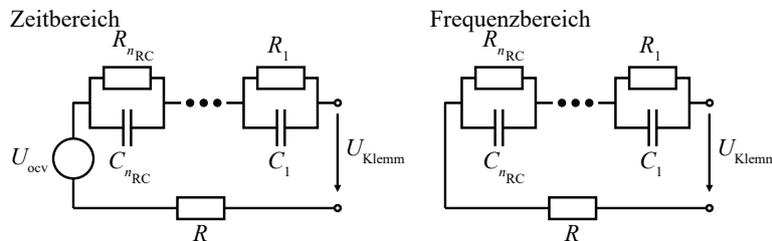


Abbildung 3.8: Häufig verwendete ESBs im Zeit- und Frequenzbereich.

Im Frequenzbereich kann die Impedanz eines seriell verschalteten Ersatzschaltbildes Z_{ESB} anhand von

$$Z_{ESB} = \sum_{i=1}^{n_{Elemente}} Z_i \quad (3.12)$$

ermittelt werden. Hierbei beschreibt $n_{Elemente}$ die Anzahl der verwendeten Elemente im Ersatzschaltbild. Damit ist die Berechnung wesentlich einfacher, aber es liegen keine Informationen über die einzelnen Zustände der Elemente vor. Ausführlichere Informationen zur ESB und zum Vergleich verschiedener Modelle finden sich in der Literatur [58, 61, 137].

3.2.5 Verteilung der Zeitkonstanten mit Frequenzbereichsdaten

Die DRT ist eine Methode zur Analyse von Impedanzdaten, welche bereits für die Interpretation von zahlreichen elektrochemischen Systemen, wie z.B. Festoxid-Brennstoffzellen [138, 139], Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen [140, 141] und Batterien [102, 142], angewendet wurde. Der Erfolg der Methode beruht auf der Möglichkeit, die zugrundeliegenden Polarisationsprozesse in einem Impedanzspektrum ohne vorherige Modellannahmen zu identifizieren, trennen und quantifizieren. Beispielsweise wird in Abbildung 3.9 (a) die Impedanz von zwei ZARC-Elementen mit $\tau_1 = 0.5s$, $R_1 = 10m\Omega$, $\phi_{CPE,1} = 0.8$ und $\tau_2 = 5s$, $R_2 = 15m\Omega$, $\phi_{CPE,2} = 0.8$ dargestellt, deren Übertragungsfunktion Tabelle 3.1 zu entnehmen ist. Bei der hier dargestellten seriellen Verschaltung der Elemente kommt es zu einer Superposition der beiden Prozesse und es ist keine eindeutige Trennung im Nyquist-Diagramm möglich.

Durch die Anwendung der DRT wird eine alternative Darstellung der Frequenzbereichsdaten ermöglicht, was zu einer höheren spektralen Auflösung dieser führt. Dadurch können gemäß Abbildung 3.9 (b) Prozesse leichter identifiziert und aufgeteilt werden. Die Darstellung erfolgt typischerweise über den Polarisationsbeitrag und über die Zeitkonstante ($\tau = R \cdot C$). Um eine Quantifizierung der Prozessbeiträge durchzuführen, erfolgt ein zusätzlicher Peakfit anhand von Gaußverteilungen gemäß Abbildung 3.9 (c). Im Folgenden werden die mathematischen Grundlagen dieser Analyseverfahren erörtert und mögliche Einflussfaktoren diskutiert.

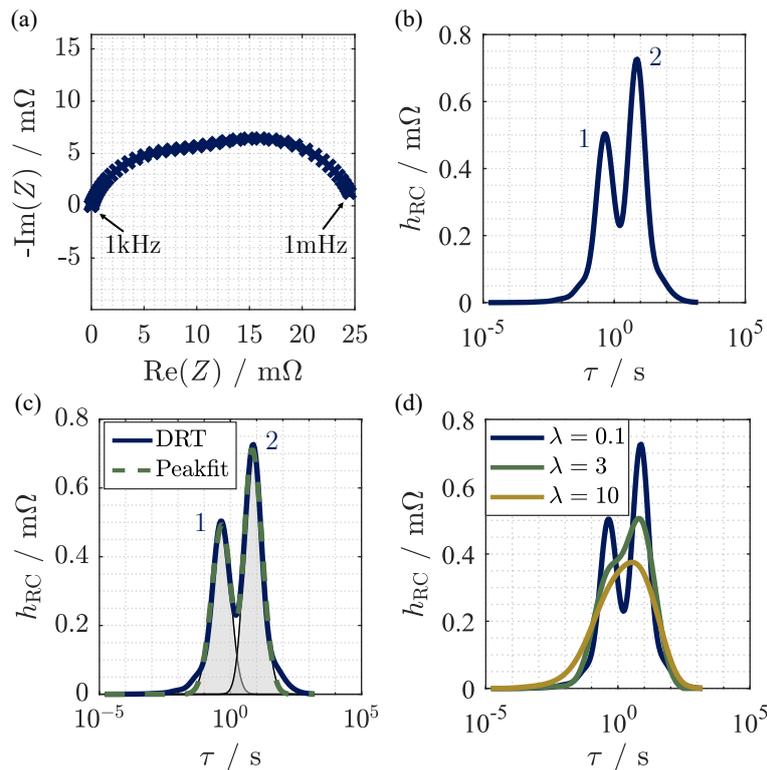


Abbildung 3.9: Nyquist-Diagramm für zwei seriell verschaltete ZARC-Elemente in einem Frequenzbereich von 1 mHz bis 1 kHz mit 60 logarithmisch äquidistanten Frequenzpunkten (a), resultierende DRT mit $\lambda = 0.1$ und $n_\tau = 3 \cdot n_f$ (b), Peakfit mit Gaußverteilung (c) und Einfluss des Regularisierungsfaktors λ (d).

Die grundlegende Form der DRT trifft die Annahme, dass sich die gesuchte Verteilungsfunktion h_{RC} eines rein resistiv-kapazitiven Impedanzspektrums durch Lösen des Fredholmintegrals [29, 139]

$$Z_{DRT}(j\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h_{RC}(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\ln\tau \quad (3.13)$$

ermitteln lässt. In der Literatur bestehen unterschiedliche Ansätze zur Lösung dieses Integrals. Diese reichen von der Anwendung der Fourier Transformation [139, 143] über neuronale Netze [144, 145] bis hin zu probabilistischen Methoden [146–148]. Der bisher am häufigsten verwendete Ansatz ist jedoch die Diskretisierung der Zeitkonstanten [29, 149–153]. Bei diesem wird die Impedanz Z_{DRT} anhand einer unendlichen Anzahl an RC-Gliedern ermittelt, welche den Widerstand h_{RC} und die Zeitkonstante τ besitzen. Der Widerstand h_{RC} wird im Folgenden als Polarisationsbeitrag bezeichnet. Da eine Lösung des unendlichen Integrals nicht möglich ist, erfolgt die Diskretisierung der RC-Elemente anhand einer endliche Anzahl an n_τ Zeitkonstanten [29, 149]:

$$Z_{\text{DRT}}(j\omega) = \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{h_{\text{RC},i}(\tau_i)}{1 + j\omega\tau_i}. \quad (3.14)$$

Die Zeitkonstanten werden im Vorhinein vorgegeben und äquidistant logarithmisch verteilt. Die minimalen und maximalen Zeitkonstanten werden üblicherweise anhand der minimalen und maximalen Frequenzen des Spektrums gewählt. Diese Grenzwerte können nach Danzer [29] ebenfalls um eine definierte Anzahl an Dekaden erhöht werden, was ggf. einen Vorteil bei der Lösung der DRT in den Randbereichen liefert. Die Anzahl der Zeitkonstanten n_τ wird als ein Vielfaches der Anzahl der Frequenzpunkte n_f gewählt, um eine glattere Verteilungsfunktion zu erhalten [29, 149]. Hahn et al. [149] hat hierbei einen Wert von $n_\tau = 3 \cdot n_f$ als Richtwert ermittelt.

Zur Ermittlung der gesuchten Polarisationsbeiträge wird das Optimierungsproblem

$$J = \min_{\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}_0^+} \{ \|\mathbf{A}\boldsymbol{\theta} - \mathbf{b}\|^2 \} \quad (3.15)$$

mit der Zielfunktion J aufgestellt. Hierbei beschreibt \mathbf{A} die Systemmatrix, $\boldsymbol{\theta}$ den gesuchten Optimierungsvektor der Polarisationsbeiträge und \mathbf{b} den Messdatenvektor. Es werden sowohl die Fehler des Real- als auch des Imaginärteils verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Matrizenbesetzungen bietet Anhang A.

Da das aufgestellte Optimierungsproblem schlecht konditioniert ist und zusätzlich schlecht gestellt ist, muss eine Regularisierung erfolgen, um dieses zu lösen. Die meist genutzte Methode hierfür ist die Tikhonov-Regularisierung [29, 154, 155], mit welcher das Optimierungsproblem unter Berücksichtigung des Regularisierungsparameters λ und der L2 Norm zu

$$J = \min_{\boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}_0^+} \{ \|\mathbf{A}\boldsymbol{\theta} - \mathbf{b}\|^2 + \|\lambda\boldsymbol{\theta}\|^2 \} \quad (3.16)$$

umformuliert wird. Durch die Regularisierung werden Schwankungen der Polarisation bestraft, was zu einer Glättung der Verteilungsfunktion führt.

Ein Beispiel für den Einfluss von λ auf die Ergebnisse der DRT wird in Abbildung 3.9 (d) gegeben. Für die Wahl des Regularisierungsparameters gibt es unterschiedliche Methoden, welche zum Teil in [149] verglichen werden. In der vorliegenden Arbeit wird vorzugsweise die L-Curve-Methode nach Paul et al. [156] verwendet. Bei dieser wird die Norm des Fehlers des Optimierungsproblems gegen die Norm des gesuchten Optimierungsvektors für unterschiedliche Regularisierungsfaktoren jeweils logarithmisch aufgetragen. Es entsteht folglich eine charakteristische L-Curve, von welcher der Regularisierungsparameter am Knickpunkt abgelesen werden kann [156–158]. Die Methode stellt somit einen Kompromiss zwischen der Genauigkeit und der Größenordnung des Ergebnisses dar.

Da reale Impedanzspektren nicht nur resistiv-kapazitive Beiträge aufweisen können, ist entweder eine Vorverarbeitung der Daten oder eine Anpassung der verwendeten Diskretisierungsfunktion erforderlich. In dieser Arbeit wird sich auf Letzteres konzentriert, während tiefer gehende Informationen zur Vorverarbeitung [18, 149] entnommen werden können.

In einem ersten Schritt wird die Diskretisierungsfunktion durch konzentrierte Elemente zur erweiterten Verteilung der Zeitkonstanten (engl. extended distribution of relaxation times (eDRT)) angepasst. Hierdurch kann die Impedanz Z_{eDRT} mit Hilfe der Kapazität C , der Induktivität L und des ohmschen

Widerstands R_0 alle Bereiche des Nyquist-Diagramms abdecken:

$$Z_{eDRT}(j\omega) = R_0 + \frac{1}{j\omega C} + j\omega L + \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{h_{RC,i}(\tau_i)}{1 + j\omega\tau_i}. \quad (3.17)$$

Da es allerdings neben rein induktiven ebenfalls zu resistiv-induktiven Beiträgen kommen kann, erfolgte in [29] die zusätzliche Erweiterung von RL-Elementen durch die Diskretisierungsfunktion

$$Z_{gDRT}(j\omega) = R_0 + \frac{1}{j\omega C} + j\omega L + \sum_{i=1}^{n_\tau} \frac{h_{RC,i}(\tau_i)}{1 + j\omega\tau_i} + \sum_{j=1}^{n_\tau} \frac{j\omega\tau_j h_{RL,i}}{1 + j\omega\tau_j}. \quad (3.18)$$

Die Anzahl der RL-Elemente entspricht hierbei der Anzahl der RC-Elemente. Da mit Hilfe der Impedanz Z_{gDRT} alle in einem System auftretenden Polarisationsbeiträge analysiert werden können, wird diese Methode als generalisierte Verteilung der Zeitkonstanten (engl. generalized distribution of relaxation times gDRT) bezeichnet. Aus diesem Grund kann ebenfalls argumentiert werden, dass die Methodik modellfrei ist. Eine schematische Übersicht in Form von ESB über die unterschiedlichen Diskretisierungsformen der DRT bietet Abbildung 3.10. Die entsprechenden Anpassungen der Matrizenbesetzungen werden Anhang A entnommen.

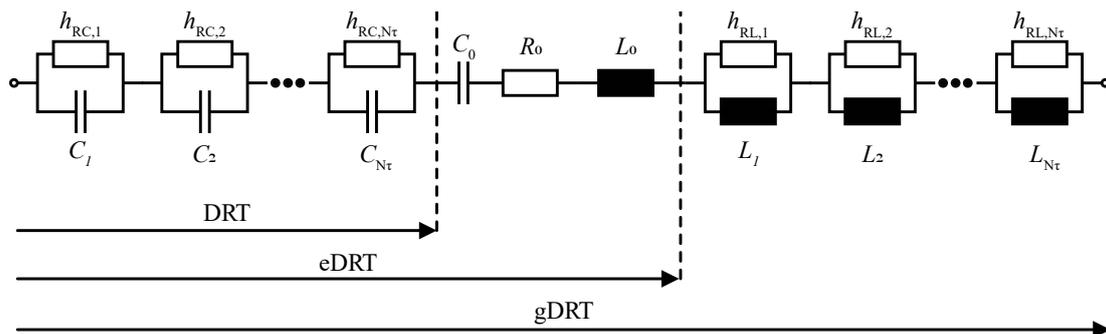


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Diskretisierungsfunktionen der DRT als ESB.

Die Trennung und Quantifizierung einzelner Polarisationsbeiträge kann durch eine Peak-Analyse der Verteilungsfunktion erreicht werden. Hierzu können unterschiedliche Methoden herangezogen werden. Plank et al. hat hierfür in [22] die Verwendung von RQ-Elementen untersucht. Danzer [29] und Hahn et al. [149] haben hingegen Gaußverteilungen verwendet, welche in dieser Arbeit ebenfalls herangezogen werden.

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion *PDF* der Gaußverteilung ergibt sich für die einzelnen Peaks nach

$$PDF = \chi \cdot \exp \left\{ -\frac{[\log(\tau) - \log(\tau_i)] \cdot [1 + (\log(\tau) - \log(\tau_i)) \cdot \Gamma]}{2\sigma^2} \right\}. \quad (3.19)$$

Hierbei beschreibt χ die Höhe des Peaks, σ die Standardabweichung und Γ die Neigung des Gaußpeaks. τ stellt den logarithmisch verteilten Zeitkonstantenvektor der Verteilungsfunktion dar und τ_i die charakteristische Zeitkonstante des jeweiligen Prozesses.

Der Polarisationsbeitrag eines einzelnen Peaks bei einer charakteristischen Zeitkonstante entspricht der Fläche der Gaußverteilung. Folglich kann dessen Integral, bzw. im diskreten Fall dessen Summe aller

Zeitkonstanten, zur Berechnung des Polarisationsbeitrags verwendet werden.

3.2.6 Verteilung der Zeitkonstanten mit Zeitbereichsdaten

Als analoge Methode zur DRT kann die tDRT herangezogen werden. Bei dieser werden anstelle der vorliegenden Impedanz Spannungsantworten aus Pulstests analysiert. Die Methode wurde erstmals von Schmidt et al. in [159] vorgestellt und darauffolgend von Wildfeuer et al. in [160] angepasst. Im Vergleich zur DRT im Frequenzbereich kann die tDRT aufgrund der Verwendung des Pulstests auch für niedrigere Frequenzen genutzt werden. Für höhere Frequenzen ist diese jedoch durch die Abtastrate des Messgeräts beschränkt.

Das grundlegende Lösungsverfahren der tDRT ist analog zu der in Unterabschnitt 3.2.5 beschriebenen Methodik. Allerdings wird zur Diskretisierung die Übertragungsfunktion eines RC-Elements Z_{RC} von dem Laplace- in den Zeitbereich überführt:

$$Z_{RC}(s) = \frac{R}{1 + s\tau} \bullet \circ \frac{R}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \sigma_{\text{IDRT}}(t) = h_{RC}(t). \quad (3.20)$$

Hierbei beschreibt t die Zeit und σ_{IDRT} die Schrittfunktion. Wird die Rechtecksfunktion des Pulstests mit einer Dauer von t_{Puls} gewählt und die Annahme getroffen, dass die Zeit bei $t = 0$ startet, so ergibt sich die Spannungsantwort U_{nRC} für eine diskrete Summe von n_{τ} RC-Gliedern zu:

$$U_{\text{nRC}}(t) = I \sum_{i=1}^{n_{\tau}} R_i \left[(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}) \sigma(t) - (1 - e^{-\frac{-(t-t_{\text{Puls}})}{\tau_i}}) \sigma(t - t_{\text{Puls}}) \right]. \quad (3.21)$$

Eine detaillierte Herleitung hierzu wird [22] entnommen. Weitere Effekte, wie die OCV oder die Änderung der OCV aufgrund der Änderung des SoCs und der ohmsche Widerstand R_0 , müssen zusätzlich berücksichtigt werden, um die Spannungsantwort der LIB abzubilden. Es ergibt sich somit

$$U_{\text{tDRT}} = U_{\text{nRC}}(t) + U_{\text{OCV}} + \frac{I \cdot t_{\text{Puls}}}{C_{\Delta\text{init}}} + I \cdot R_0. \quad (3.22)$$

Die Änderung der OCV wird hierbei anhand der differentiellen Kapazität $C_{\Delta\text{init}}$ und dem Ladungsdurchsatz während des Strompulses ermittelt.

Die Wahl der minimalen und maximalen Zeitkonstanten τ_{Min} und τ_{Max} ist begrenzt durch die Relaxationsdauer des Pulses t_{Relax} und der Abtastrate f_{Abtast} . In der Praxis werden diese anhand der Faktoren $\beta_{\tau\text{Min}}$ und $\beta_{\tau\text{Max}}$ relativ zu diesen Grenzen gemäß

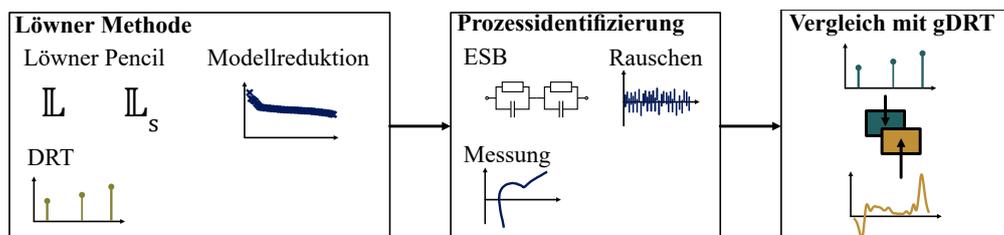
$$\tau_{\text{min}} = \frac{\beta_{\tau\text{min}}}{\pi f_{\text{Abtast}}} \quad (3.23)$$

$$\tau_{\text{max}} = \frac{t_{\text{Relax}}}{\beta_{\tau\text{max}} \pi} \quad (3.24)$$

gewählt. In der Literatur können Werte von $100 \leq \beta_{\tau\text{min}} \leq 1$ [159–161] und $8 \leq \beta_{\tau\text{max}} \leq 2$ [160, 162] für diese Faktoren gefunden werden.

Kapitel 4

Datengetriebene Prozessidentifikation von Lithium-Ionen-Batterien



Inhalt

4.1	Löwner-Methode	34
4.1.1	Löwner-Pencil	35
4.1.2	Modellreduktion	38
4.1.3	Bestimmung der Verteilung der Zeitkonstanten und der konzentrierten Elemente	40
4.2	Anwendung der Löwner-Methode zur Prozessidentifizierung	41
4.2.1	Untersuchung von Ersatzschaltbildmodellen	41
4.2.2	Analyse des Einflusses von Messrauschen	44
4.2.3	Anwendung auf Messdaten	46
4.3	Vergleich mit der Methode der generalisierten Verteilung der Zeitkonstanten	47
4.4	Diskussion	50

Zur Identifikation von Prozessen in LIB im Frequenzbereich hat sich die in Unterabschnitt 3.2.5 beschriebene generalisierte Verteilung der Zeitkonstanten als etablierte Methode durchgesetzt [22, 29, 40, 102, 111, 163]. Ein Nachteil dieser ist, dass aufgrund des schlecht gestellten und schlecht konditionierten Optimierungsproblems eine Regularisierung durchgeführt werden muss. Der Grund dafür ist, dass eine direkte Lösung dieses Optimierungsproblems zu unphysikalischen Ergebnissen führt. Außerdem können Artefakte aufgrund von Messrauschen und numerischer Instabilität auftreten. Für die Durchführung der Regularisierung gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze [22, 29, 144, 148, 164], wobei sich

die Tikhonov-Regularisierung [29, 149, 164] aufgrund der einfachen Implementierung und der numerischen Stabilität durchgesetzt hat. Bei dieser handelt es sich um eine L2-Regularisierung, bei welcher ein zusätzlicher Term zur Verlustfunktion hinzugefügt wird, der proportional zur Summe der Quadrate der Modellparameter ist. Dies hat den Vorteil, dass die Parameter klein gehalten werden und eine Glättung der Lösung erzielt wird. Die Glättung führt zu einer Vereinfachung der Interpretation sowie einer Reduzierung von Artefakten. Die Anwendung der Tikhonov-Regularisierung ist jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden, darunter die Auswahl geeigneter Metaparameter (vgl. Unterabschnitt 3.2.5) sowie die Notwendigkeit eines Postprocessings zur Interpretation der Gesamtpolarisationen. Zudem gehen einige Informationen über mögliche Prozesse in der Regularisierung verloren. Dies macht die Untersuchung alternativer, regularisierungsfreier Ansätze interessant.

Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Löwner-Methode, welche ein rein datengetriebener Ansatz der Modellidentifikation ist. Die Methode verwendet die von Karel Löwner in [165] entwickelte Löwner-Matrix, welche ursprünglich zur Untersuchung konvexer Operatorfunktionen eingeführt wurde [166]. Diese Matrix wurde in zahlreichen Studien untersucht und erweitert. Anderson und Antoulas [167] konstruierten anhand dieser eine interpolationsbasierte Zustandsraumdarstellung. Mayo [168] entwickelte daraufhin den Löwner-Pencil, der eine zusätzliche Matrix, die so genannte verschobene Löwner-Matrix, verwendet, um die zugrundeliegenden Systemmatrizen datenbasiert zu bestimmen. Antoulas gibt in [166] eine detaillierte Beschreibung historischer Annotationen aus mathematischer Sicht. Die Methode wurde von Sorrentino et al. [169] für den ingenieurwissenschaftlichen Bereich erweitert, sodass die Bestimmung der DRT anhand dieser möglich ist. Der komplette Prozess von Löwner-Matrizen über den Löwner-Pencil bis hin zur Berechnung der DRT wird in dieser Arbeit als LM beschrieben.

Bisherige Arbeiten beschränken sich bei der Verwendung der LM auf Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen und Ersatzschaltbildmodelle dieser. Die Methode wurde bisher noch nicht für Batterien verwendet und die entsprechenden ESB von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen sind für Batterien nicht anwendbar. Weiterhin wurde die Abhängigkeit von der Modellordnung sowie die Robustheit der Methode gegenüber Messrauschen bisher noch nicht untersucht. Darüber hinaus wurden keine konzentrierten Elemente identifiziert. Dies schließt eine Anwendung analog zur gDRT aus, was einen erheblichen Nachteil darstellt. Folglich wird die Methode in diesem Kapitel weiterentwickelt, der Einfluss von Messrauschen auf die Methode untersucht und unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Modellordnung diskutiert. Anschließend wird die LM auf die Messdaten einer LIB angewandt und mit der Methode der gDRT verglichen sowie die Vor- und Nachteile beider Methoden diskutiert. Die dargestellten Ergebnisse wurden in ähnlicher Form in [96] veröffentlicht.

4.1 Löwner-Methode

Bei der LM werden Impedanzdaten verwendet, um ein Surrogatmodell des Input-Output-Verhaltens zu ermitteln und nachfolgend daraus die DRT zu bestimmen. In diesem Kapitel erfolgt eine Beschreibung der hierfür angewandten Methodik. Hierfür erfolgt zunächst eine kurze Zusammenfassung des in [168] eingeführten Löwner-Pencils, welche in ähnlicher Form in [96] veröffentlicht wurde. Für ausführliche Diskussionen hinsichtlich der Anwendung des Löwner Frameworks (LF) für lineare Systeme wird auf [166, 170, 171] verwiesen. Darauffolgend werden die Schritte der Modellreduktion erörtert, welche notwendig sind, um die wesentlichen Informationen des Systems zu erhalten und gleichzeitig Messrau-

schen und redundante Informationen zu entfernen. Anschließend wird das reduzierte Modell einer Eigenwertzerlegung unterzogen, um die Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträge der zugrundeliegenden Prozesse zu analysieren. Weiterhin werden die notwendigen Schritte zur Bestimmung der konzentrierten Elemente erörtert. Eine schematische Darstellung der einzelnen Schritte der LM wird Abbildung 4.1 entnommen.

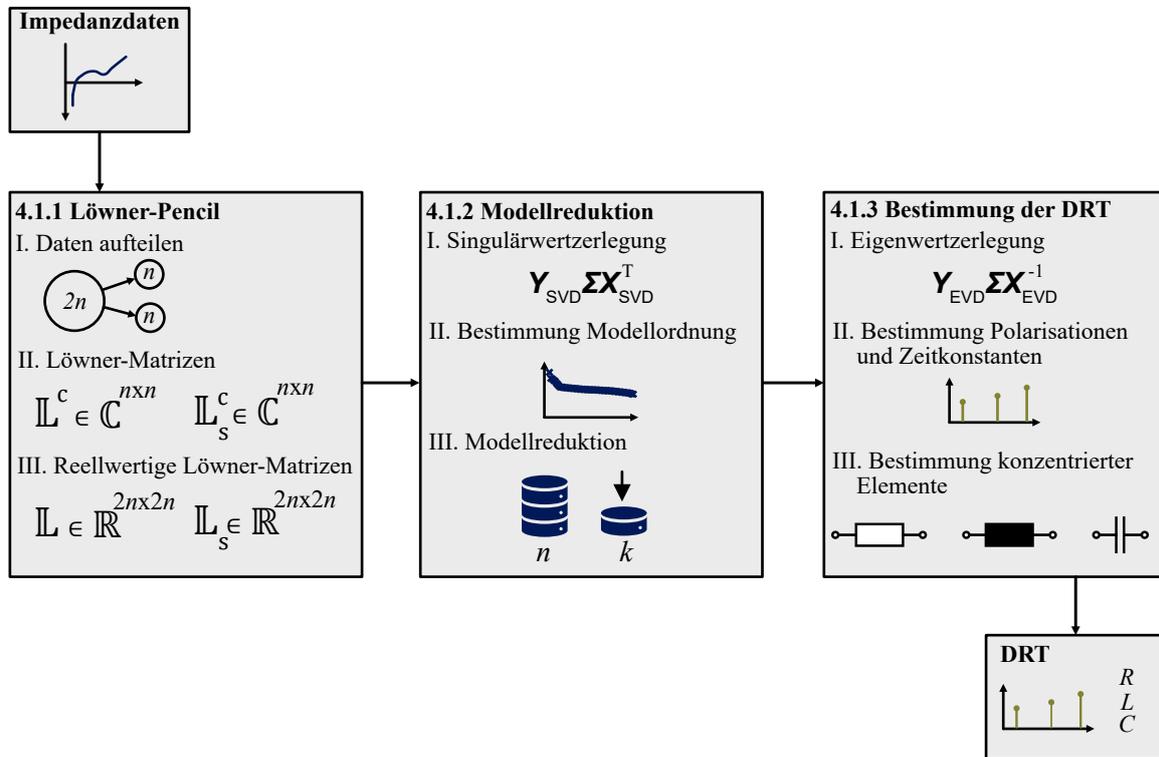


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Löwner-Methode.

4.1.1 Löwner-Pencil

Das Ziel des Löwner-Pencils ist die rein datengetriebene Bestimmung der Übertragungsfunktion eines unbekanntes Systems. Grundlage ist hierbei die Zustandsraumdarstellung (ZRD) im Laplace-Bereich

$$\begin{aligned} s\mathbf{x}(s) &= \mathbf{A}\mathbf{x}(s) + \mathbf{B}\mathbf{u}(s) \\ \mathbf{y}(s) &= \mathbf{C}\mathbf{x}(s) + \mathbf{D}\mathbf{u}(s) \end{aligned} \quad (4.1)$$

welche durch den Zustandsvektor \mathbf{x} , der Systemmatrix \mathbf{A} , der Eingangsmatrix \mathbf{B} , dem Vektor des Eingangssignals \mathbf{u} , dem Vektor des Ausgangssignals \mathbf{y} , der Ausgangsmatrix \mathbf{C} und der Durchgangsmatrix \mathbf{D} beschrieben wird. Da in diesem Kapitel hauptsächlich im Laplace-Bereich gearbeitet wird, erfolgt keine zusätzliche Kennzeichnung dieses mittels Großbuchstaben. Im Rahmen dieser Arbeit werden LIB untersucht, bei welchen es sich um ein Eingrößensystem (engl. single-input single-output system (SISO-System)) handelt. Für dieses reduziert sich der Vektor des Eingangssignals \mathbf{u} zum Eingangssignal u , der Vektor des Ausgangssignals \mathbf{y} zum Ausgangssignal y , die Durchgangsmatrix \mathbf{D} zum skalaren Durchgangswert d , die Eingangsmatrix \mathbf{B} zum Eingangsvektor \mathbf{b} und die Ausgangsmatrix \mathbf{C} zum Ausgangsvektor \mathbf{c} . Bei der Untersuchung von LIBs wird weiterhin häufig die Annahme eines LTI-Systems getroffen,

um eine Messung anhand der EIS zu ermöglichen.

Bei der Verwendung des Löwner-Pencils wird von der zuvor beschriebenen klassischen ZRD abgewichen. Es erfolgt eine Ergänzung um die Massematrix \mathbf{E} , was eine generalisierte ZRD der Form

$$\begin{aligned} s\mathbf{E}\mathbf{x}(s) &= \mathbf{A}\mathbf{x}(s) + \mathbf{b}u(s) \\ y(s) &= \mathbf{c}\mathbf{x}(s) + du(s) \end{aligned} \quad (4.2)$$

ermöglicht, in welcher die verwendeten Systemmatrizen komplexwertig sind. Die vorliegende Darstellung, die auch als Deskriptor-Realisierung bezeichnet wird, ermöglicht zudem die Berücksichtigung algebraischer Gleichungen.

Da die skalare Durchgangsgröße d später nicht direkt aus den Daten ermittelt werden kann (vgl. Gleichung (4.12)), erfolgt eine alternative Darstellung dieser Deskriptor-Realisierung. Hierbei wird d in den verbleibenden Matrizen der ZRD berücksichtigt, indem die Dimensionen dieser um den Rang von d , d.h. für das hier vorliegende Skalar um 1, erhöht werden [166]. Für das hier vorliegende SISO-System ergibt sich folglich

$$\mathbf{E}_\delta = \begin{bmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{A}_\delta = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -1 \end{bmatrix}, \mathbf{b}_\delta = \begin{bmatrix} \mathbf{b} \\ d_2 \end{bmatrix}, \mathbf{C}_\delta = \begin{bmatrix} \mathbf{C} & d_1 \end{bmatrix},$$

wobei \mathbf{A}_δ , \mathbf{b}_δ , \mathbf{C}_δ und \mathbf{E}_δ die Systemmatrizen bzw. der Systemvektor in der alternativen Deskriptor-Realisierung beschreiben und $d = d_1 \cdot d_2$ gilt. Da nachfolgend ausschließlich die alternative Deskriptordarstellung verwendet wird, wird auf die Kennzeichnung durch die Subskripte verzichtet.

Durch Umformen der Zustandsgleichung nach dem Zustandsvektor

$$\mathbf{x}(s) = (s\mathbf{E} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{b}u(s) \quad (4.3)$$

erhält man durch Einsetzen eine vollständige Beschreibung der Ausgangsgleichung

$$y(s) = \mathbf{C}(s\mathbf{E} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{b}u(s). \quad (4.4)$$

Da die skalare Durchgangsgröße d in den verbleibenden Matrizen der ZRD berücksichtigt wird, gilt $d = 0$. Folglich kann die Übertragungsfunktion G_{tf} anhand von

$$G_{\text{tf}}(s) = \frac{y(s)}{u(s)} = \mathbf{C}((s\mathbf{E} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{b}) \quad (4.5)$$

berechnet werden. In dieser Übertragungsfunktion sind die Matrizen \mathbf{C} , \mathbf{E} , \mathbf{A} und der Vektor \mathbf{b} unbekannt und müssen nachfolgend bestimmt werden. Durch Annahme eines LTI-Systems können diese anhand eines Frequenzgangs

$$Z(j\omega) = G_{\text{tf}}(s)|_{s=j\omega}$$

ermittelt werden. Der Frequenzgang kann beispielsweise durch Messungen mittels EIS erfasst werden.

Für eine Anzahl an $2n$ diskreten Messpunkten erfolgt eine Aufteilung in zwei disjunkte Teilmengen:

$$\{(j\omega_l, Z(j\omega_l)) | 1 \leq l \leq 2n\} \rightsquigarrow \begin{array}{l} \text{rechte Menge: } \{(\psi, Z(\psi_k)), k = 1, \dots, n\} \\ \text{linke Menge: } \{(\gamma, Z(\gamma_i)), i = 1, \dots, n\} \end{array} \quad (4.6)$$

Hierbei beschreiben ψ und γ die Mengen der komplexen Frequenzen der Messungen. Für die Datenaufteilung stehen in der Literatur unterschiedliche Methoden zur Verfügung, zu welchen z.B. die Magnitudenaufteilung oder die alternierende Magnitudenaufteilung zählen [166]. In dieser Arbeit wird eine alternierende Aufteilung verwendet.

Gesucht wird eine rationale Funktion \tilde{G} , welche die Interpolationsbedingung

$$\tilde{G}(s)|_{s=j\omega} = Z(\gamma) := v_i, \quad \tilde{G}(s)|_{s=j\omega} = Z(\psi_j) := w_j \quad (4.7)$$

erfüllt. Diese Interpolationsbedingung besagt, dass die entsprechende rationale Funktion an den vorgegebenen Punkten beider Mengen die festgelegten Werte der Impedanz annehmen muss. Hierzu werden im ersten Schritt die Messwerte v und w gemäß

$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z(\gamma_1) \\ Z(\gamma_2) \\ \vdots \\ Z(\gamma_n) \end{bmatrix}, \quad \mathbb{W} = \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} Z(\psi_1) \\ Z(\psi_2) \\ \vdots \\ Z(\psi_n) \end{bmatrix}^T \quad (4.8)$$

in die Vektoren der Messwerte \mathbb{V} und \mathbb{W} übertragen. Die Notation mit Großbuchstaben und Doppelstrich weist in diesem Kontext auf Größen hin, welche auf Basis von Daten ermittelt werden. Weiterhin werden aus den bestehenden Daten die Löwner-Matrix \mathbb{L}^C und die verschobene Löwner-Matrix \mathbb{L}_s^C

$$\mathbb{L}^C = \begin{bmatrix} \frac{v_1 - w_1}{\gamma_1 - \psi_1} & \dots & \frac{v_1 - w_n}{\gamma_1 - \psi_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{v_n - w_1}{\gamma_n - \psi_1} & \dots & \frac{v_n - w_n}{\gamma_n - \psi_n} \end{bmatrix}, \quad \mathbb{L}_s^C = \begin{bmatrix} \frac{\gamma_1 v_1 - \psi_1 w_1}{\gamma_1 - \psi_1} & \dots & \frac{\gamma_1 v_1 - \psi_n w_n}{\gamma_1 - \psi_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\gamma_n v_n - \psi_1 w_1}{\gamma_n - \psi_1} & \dots & \frac{\gamma_n v_n - \psi_n w_n}{\gamma_n - \psi_n} \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

angelegt. Da für das gesuchte System die Annahme getroffen wird, dass es real ist, müssen die Löwner-Matrizen in die reellwertigen Löwner-Matrizen überführt werden. Dies ist erforderlich, da die resultierenden Systemmatrizen ohne diesen Schritt komplexwertig wären. Um dies zu ermöglichen, werden die bestehenden Daten um ihre komplex-konjugierten Paare erweitert und nachfolgend transformiert [166]. Folglich werden zunächst die komplex-konjugiert ergänzten Vektoren der Messwerte \mathbb{W}_{CC} und \mathbb{V}_{CC} sowie die komplex-konjugiert ergänzten Vektoren der Frequenzen γ_{CC} und ψ_{CC} gemäß

$$\psi_{CC} = \begin{bmatrix} \psi \\ \psi^* \end{bmatrix}, \quad \gamma_{CC} = \begin{bmatrix} \gamma \\ \gamma^* \end{bmatrix}, \quad \mathbb{V}_{CC} = \begin{bmatrix} \mathbb{V} \\ \mathbb{V}^* \end{bmatrix}, \quad \mathbb{W}_{CC} = \begin{bmatrix} \mathbb{W} \\ \mathbb{W}^* \end{bmatrix}^T \quad (4.10)$$

bestimmt. Hierbei beschreibt das Superskript $(*)$ die komplex-konjugierten Paare. Mit diesen Vektoren werden im nächsten Schritt erneut die komplexwertigen Löwner-Matrizen bestimmt und nachfolgend unter Verwendung der Blockdiagonalmatrix \mathbf{P} mit $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & j \\ 1 & -j \end{bmatrix}$ auf der Diagonalen gemäß

$$\mathbb{L}^R = \mathbf{P}^* \mathbb{L}^C \mathbf{P}, \quad \mathbb{L}_s^R = \mathbf{P}^* \mathbb{L}_s^C \mathbf{P}, \quad \mathbb{V}^R = \mathbf{P} \mathbb{V}_{CC}, \quad \mathbb{W}^R = \mathbf{P}^* \mathbb{W}_{CC} \quad (4.11)$$

die reellwertige Löwner-Matrix \mathbb{L}^R , die reellwertige verschobene Löwner-Matrix \mathbb{L}_s^R , der reellwertige Vektor der linken Menge der Messwerte \mathbb{V}^R und der reellwertige Vektor der rechten Menge der Messwerte \mathbb{W}^R ermittelt.

Nach [166, 168, 171] können nun anhand dieser die Systemmatrizen $\tilde{\mathbf{E}}$, $\tilde{\mathbf{A}}$, und $\tilde{\mathbf{C}}$ sowie der Vektor $\tilde{\mathbf{b}}$, mittels

$$\tilde{\mathbf{E}} = -\mathbb{L}^R, \quad \tilde{\mathbf{A}} = -\mathbb{L}_s^R, \quad \tilde{\mathbf{b}} = \mathbb{V}^R, \quad \tilde{\mathbf{C}} = \mathbb{W}^R \quad (4.12)$$

rekonstruiert werden, wobei $(\tilde{\cdot})$ die anhand des Löwner-Pencils rekonstruierten Größen beschreibt. Der Löwner-Pencil kann als Lösung des datenbasierten Realisierungsproblems für Frequenzbereichs-Messdaten interpretiert werden. Aus ingenieurtechnischer Sicht wird eine Plausibilisierung der Einheiten und Ergebnisse anhand einer Beispielrechnung im Anhang B gegeben.

Anhand des Löwner-Pencils kann eine rein datengetriebene Bestimmung der rekonstruierten Übertragungsfunktion \tilde{G} erfolgen:

$$\tilde{G}(s)|_{s=j\omega} = \tilde{\mathbf{C}}(s\tilde{\mathbf{E}} - \tilde{\mathbf{A}})^{-1}\tilde{\mathbf{b}} = \mathbb{W}^R(\mathbb{L}_s^R - s\mathbb{L}^R)^{-1}\mathbb{V}^R \quad (4.13)$$

Weitere Informationen zu den beschriebenen Schritten können [96, 166] entnommen werden.

4.1.2 Modellreduktion

Der Löwner-Pencil weist die Modellordnung $k = 2n$ auf, welche der Anzahl der Frequenzpunkte entspricht. Diese Modellordnung entspricht nicht zwangsläufig der Modellordnung N des Systems. Bei der Analyse von Messdaten ist die zugrundeliegende Modellordnung N in der Regel unbekannt und es können unterschiedliche Szenarien entstehen. Sofern $k < N$ gilt, kann nur ein approximiertes Modell durch Interpolation ermittelt werden, welches keine Garantie dafür gibt, dass alle Informationen vollständig vorhanden sind. Im Falle $k \geq N$ kann das zugrundeliegende System wiederhergestellt werden. Gilt $k > N$, was in der praktischen Anwendung in der Regel der Fall ist, kann es sowohl zu inhärenten Redundanzen in den reellwertigen Löwner-Matrizen \mathbb{L}^R und \mathbb{L}_s^R als auch in den reellwertigen Daten der Messwerte \mathbb{V}^R und \mathbb{W}^R kommen. Diese Redundanzen enthalten Informationen, die für die Beschreibung des Systems nicht erforderlich sind und ohne Informationsverlust entfernt werden können. In der Regel führen diese zu einem Overfitting der Impedanz, was die Analyse von interpolierten Frequenzpunkten erschwert. Dies liegt daran, dass es zu einer Fehldarstellung der Übertragungsfunktion für diese abweichenden Frequenzen kommen kann. Bei der Analyse der DRT führen die Redundanzen zu physikalisch nicht interpretierbaren Ergebnissen, weshalb diese ebenfalls entfernt werden müssen. Zur Durchführung der notwendigen Modellreduktion stehen neben dem hier beschriebenen Verfahren verschiedene Methoden zur Verfügung. Ein vielversprechender alternativer Ansatz ist z.B. die in [172] beschriebene Kürzung gleichartiger Pol- und Nullstellen. In dieser Arbeit wird eine Singularitätswertzerlegung (engl. singular value decomposition (SVD)) mit anschließender Matrixkompression verwendet.

Mit Hilfe der SVD können die wichtigsten bzw. dominantesten Merkmale des Löwner-Pencils identifiziert werden. Nach [166] wird diese gemäß

$$[\mathbb{L}^R, \mathbb{L}_s^R] = \mathbf{Y}_{\text{SVD}} \mathbf{\Sigma}_{\text{SVD}} \mathbf{X}_{\text{SVD}}^T, \quad \begin{bmatrix} \mathbb{L}^R \\ \mathbb{L}_s^R \end{bmatrix} = \mathbf{Y}'_{\text{SVD}} \mathbf{\Sigma}'_{\text{SVD}} \mathbf{X}'_{\text{SVD}}{}^T \quad (4.14)$$

durchgeführt. Hierbei beschreibt \mathbf{Y}_{SVD} die linke Singulärmatrix, \mathbf{X}_{SVD} die rechte Singulärmatrix und $\mathbf{\Sigma}_{\text{SVD}}$ die Matrix der Singulärwerte. Die Verwendung des Apostrophs dient der Kennzeichnung, dass in beiden beschriebenen Fällen unterschiedliche Ergebnisse der SVD resultieren. Die Zulässigkeit der Modellreduktion lässt sich folglich anhand eines Vergleichs der ermittelten Singulärwerte beurteilen. Sofern diese Werte nicht stark voneinander abweichen, ist eine Modellreduktion möglich. Für diese Reduktion werden die linke und rechte Singulärmatrix als Projektionsmatrizen verwendet. Mit den ersten k Einträgen dieser Matrizen wird nach [166] eine Kompression der Löwner-Matrizen und Datenvektoren durchgeführt:

$$\hat{\mathbb{L}}^R = \mathbf{X}_{\text{SVD},k}^T \mathbb{L}^R \mathbf{Y}_{\text{SVD},k}, \quad \hat{\mathbb{L}}_s^R = \mathbf{X}_{\text{SVD},k}^T \mathbb{L}_s^R \mathbf{Y}_{\text{SVD},k}, \quad \hat{\mathbb{V}}^R = \mathbf{X}_{\text{SVD},k}^T \mathbb{V}^R, \quad \hat{\mathbb{W}}^R = \mathbb{W}^R \mathbf{Y}_{\text{SVD},k}, \quad (4.15)$$

wobei $\hat{\mathbb{L}}^R$ die reduzierte reellwertige Löwner-Matrix, $\hat{\mathbb{L}}_s^R$ die reduzierte verschobene reellwertige Löwner-Matrix und $\hat{\mathbb{V}}^R$ und $\hat{\mathbb{W}}^R$ die reduzierten reellwertigen Vektoren der linken und rechten Menge der Messwerte darstellen. Tiefergehende Informationen zu diesem Verfahren der Modellreduktion können [166] entnommen werden. Die Modellordnung k kann anhand der Betrachtung der Singulärwerte erfolgen. In dieser Arbeit wird die Anwendung von drei verschiedenen Methoden untersucht:

1. Verwendung des Knickpunkts des Verlaufs der Singulärwerte in Abhängigkeit von k
2. Verwendung eines Toleranzwerts
3. Verwendung der niedrigsten Modellordnung, bei welcher die Singulärwerte numerisch 0 sind.

Die entsprechenden Methoden werden in der Anwendung der LM in Abschnitt 4.2 diskutiert. Mit Hilfe des Kompressionsverfahrens können die reduzierten Systemmatrizen $\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\mathbf{C}}$ sowie der reduzierte Eingangsvektor $\hat{\mathbf{b}}$ des komprimierten Löwner-Pencils der Ordnung k anhand von

$$\hat{\mathbf{E}} = -\hat{\mathbb{L}}^R, \quad \hat{\mathbf{A}} = -\hat{\mathbb{L}}_s^R, \quad \hat{\mathbf{b}} = \hat{\mathbb{V}}^R, \quad \hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbb{W}}^R \quad (4.16)$$

ermittelt werden. Die reduzierte Übertragungsfunktion \hat{G} ergibt sich aus

$$\hat{G}(s)|_{s=j\omega} = \hat{\mathbf{C}}(j\omega \hat{\mathbf{E}} - \hat{\mathbf{A}})^{-1} \hat{\mathbf{b}} = \hat{\mathbb{W}}^R (\hat{\mathbb{L}}_s^R - j\omega \hat{\mathbb{L}}^R)^{-1} \hat{\mathbb{V}}^R. \quad (4.17)$$

Es ist anzumerken, dass die Übertragungsfunktion jetzt nur noch von den reduzierten Löwner-Matrizen und den Vektoren der Übertragungsfunktion abhängt, sodass diese direkt aus den Messdaten bestimmt werden kann.

4.1.3 Bestimmung der Verteilung der Zeitkonstanten und der konzentrierten Elemente

Zur Bestimmung der DRT wird die in [96, 169, 173] beschriebene Methodik verwendet. Bei dieser erfolgt eine generalisierte Eigenwertzerlegung des Matrizenpaars $(\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{E}})$ anhand

$$-\hat{\mathbf{A}}^{-1}\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{Y}_{\text{Evd}} \boldsymbol{\Sigma}_{\text{Evd}} \mathbf{X}_{\text{Evd}}^{-1}, \quad (4.18)$$

wobei \mathbf{X}_{Evd} dem rechten, \mathbf{Y}_{Evd} dem linken Eigenvektor und $\boldsymbol{\Sigma}_{\text{Evd}}$ der Matrix der Eigenwerte entspricht. Hierbei gilt $\boldsymbol{\Sigma}_{\text{Evd}} = \text{diag}(p_1, \dots, p_k)$, wobei p die Polstellen des betrachteten Matrizenpaars beschreibt. Anhand dieser können mit Hilfe von

$$\tau_i = -\frac{1}{p_i} \quad (4.19)$$

die Zeitkonstanten τ der DRT ermittelt werden [173]. Die Polarisationsbeiträge h_{RC} werden anhand von

$$h_{\text{RC},i} = [\hat{\mathbf{C}} y_{\text{Evd},i}] [x_{\text{Evd},i}^T (\hat{\mathbf{E}}^{-1} \hat{\mathbf{B}})] \quad (4.20)$$

bestimmt. Hierbei beschreiben $y_{\text{Evd},i}$ und $x_{\text{Evd},i}$ den jeweiligen Eintrag des entsprechenden Eigenvektors, wobei $\mathbf{Y}_{\text{Evd}} = [y_{\text{Evd},1}, \dots, y_{\text{Evd},k}]$ und $\mathbf{X}_{\text{Evd}}^{-1} = [x_{\text{Evd},1}, \dots, x_{\text{Evd},k}]$ gilt. Folglich kann die Impedanz Z_{LM} der LM mit Hilfe der Funktion

$$Z_{\text{LM}}(j\omega) = \sum_{i=1}^k \frac{h_{\text{RC},i}}{1 + j\omega\tau_i} = \hat{G}(s)|_{s=j\omega} \quad (4.21)$$

ermittelt werden. Diese Funktion entspricht ebenfalls einer Diskretisierung von RC-Elementen, unterscheidet sich aber in den meisten Fällen in der Anzahl dieser deutlich von der Methode der DRT.

Da mit dieser Methode nur RC-Elemente dargestellt werden können, werden auch mögliche Beiträge von konzentrierten Elementen als solche approximiert. Für die Interpretation dieser ist daher eine genauere Betrachtung der RC-Elemente bei sehr kleinen und sehr großen Zeitkonstanten erforderlich.

Für sehr kleine Zeitkonstanten ergibt sich nach [172] für die Grenzwerte der Impedanz bei separater Betrachtung des Realteils

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} (\text{Re}(Z_{\text{LM}})) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{h_{\text{RC}}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = R_0. \quad (4.22)$$

Durch Betrachtung des Grenzwertverhaltens des Imaginärteils kann die Induktivität gemäß

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} (\text{Im}(Z_{\text{LM}})) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(-\frac{h_{\text{RC}} \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = L \quad (4.23)$$

bestimmt werden.

Für sehr große Zeitkonstanten ergibt sich bei der Betrachtung des Realteils

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} (\text{Re}(Z_{\text{LM}})) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left(\frac{h_{\text{RC}}}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) = 0. \quad (4.24)$$

Für den Imaginärteil ergibt sich gemäß [172] nach komplex-konjugierter Erweiterung sowie der Anwendung der Regel von de L'Hospital die Kapazität gemäß

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} (\text{Im}(Z_{LM})) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left(\frac{2\omega h_{RC}\tau}{2\omega\tau^2} \right) = \frac{1}{C}. \quad (4.25)$$

4.2 Anwendung der Löwner-Methode zur Prozessidentifizierung

Zum Vergleich der LM mit analytischen Ergebnissen wird diese in Unterabschnitt 4.2.1 auf unterschiedliche ESB mit steigender Komplexität angewandt und mit den bekannten Modellparametern verglichen. Die Analyse des Einflusses des Messrauschens auf die Ergebnisse ist Gegenstand des Unterabschnitts 4.2.2. Anschließend erfolgt die Anwendung auf Messdaten einer LIB in Unterabschnitt 4.2.3.

4.2.1 Untersuchung von Ersatzschaltbildmodellen

Zu Beginn wird ein ESB mit zwei in Serie geschalteten RC-Elementen untersucht, welches in Abbildung 4.2 (a) dargestellt wird. Die komplexwertige Impedanz Z_{2RC} wird anhand von

$$Z_{2RC} = \frac{R_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega\tau_2} \quad (4.26)$$

für einen Frequenzbereich von $10^{-3}\text{Hz} \leq f \leq 10^3\text{Hz}$ in einem logarithmischen Abstand mit insgesamt 60 Frequenzpunkten ermittelt. Mit Ausnahme der Analyse der Messdaten wird der entsprechende Frequenzbereich für die nachfolgenden Auswertungen konstant gehalten. Für die Verwendung der Parameter $R_1 = 10\text{m}\Omega$, $R_2 = 15\text{m}\Omega$, $\tau_1 = 0.5\text{s}$ und $\tau_2 = 3\text{s}$ wird in Abbildung 4.2 (b) das Nyquist-Diagramm dargestellt. In diesem wird deutlich, dass durch die Überlagerung der beiden Halbkreise eine Trennung der RC-Elemente in diesem nicht möglich ist.

Der Verlauf der Singulärwerte in Abbildung 4.2 (c) impliziert eine Modellordnung von $k = 2$, was exakt der Systemordnung entspricht. Zwar können für höhere Modellordnungen Singulärwerte ermittelt werden, allerdings weisen diese eine Größenordnung von 10^{-17} auf. Diese werden der numerischen Berechnung zugeschrieben und können folglich vernachlässigt werden. Eine Anwendung der Toleranz- oder Knickpunktmethodik ist daher für diesen vereinfachten Anwendungsfall nicht praktikabel.

Die DRT (vgl. Abbildung 4.2 (d)) zeigt, dass die Werte der Zeitkonstanten und der Widerstände durch Anwendung der LM genau rekonstruiert werden können.

Da RC-Elemente nur zur Abbildung von Prozessen mit fester Zeitkonstante geeignet sind, ist der nächste Schritt die Untersuchung des Verhaltens bei verteilten Prozessen. Hierzu haben Sorrentino et al. [169] bereits Gerischer und ZARC-Elemente untersucht. Diese Elemente können jedoch das typische Diffusionsverhalten einer LIB im niedrigen Frequenzbereich nicht direkt darstellen. Zur Darstellung dieses charakteristischen Niederfrequenzverhaltens wird in der Literatur häufig ein Konstantphasen-Element (engl. constant-phase-element (CPE)) verwendet [174, 175]. Daher wird das zuvor untersuchte ESB, wie in Abbildung 4.3 (a) dargestellt, um ein CPE-Element erweitert.

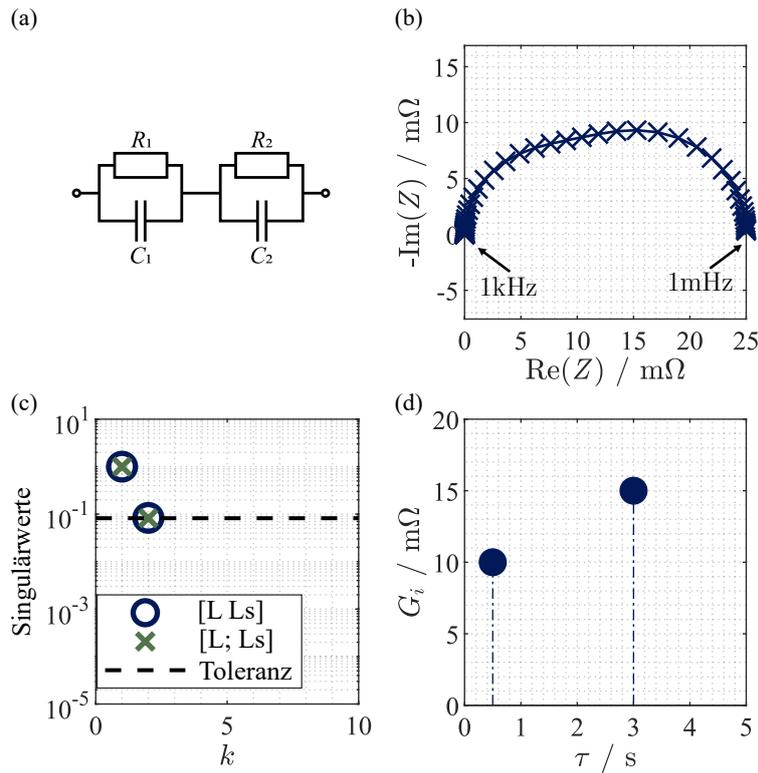


Abbildung 4.2: ESB mit zwei RC-Elementen (a), Nyquist-Diagramm der Impedanz Z_{2RC} (b), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (c) und DRT.

Die Impedanz $Z_{2RC,CPE}$ wird anhand von

$$Z_{2RC,CPE} = \frac{R_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega\tau_2} + \frac{1}{(j\omega)^{\phi_{CPE}} Q_{CPE}} \quad (4.27)$$

ermittelt. Unter Berücksichtigung des Parameters $Q_{CPE} = 1000$ und des Exponenten $\phi_{CPE} = 0.6$ ergibt sich das in Abbildung 4.3 (b) gezeigte Nyquist-Diagramm. Hier werden das niederfrequente Minimum und der Diffusionsast sichtbar, welche beide charakteristische Merkmale von LIB sind.

Der Verlauf der Singulärwerte in Abbildung 4.3 (c) zeigt ein signifikant unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu dem der RC-Gliedern auf. Eine Verwendung der Modellordnung, bei welcher die Singulärwerte nahezu null sind, würde zu einer Verwendung der maximalen Modellordnung führen, da kein klarer Sprung in der Kurve der Singulärwerte zu erkennen ist. Dies würde zwangsweise zu einem unerwünschten Overfitting führen. Die beiden Methoden des Knickpunkts und des Toleranzwerts (gewählt zu 10^{-8}) führen zu Modellordnungen von $k = 8$ bzw. $k = 22$. Erwartungsgemäß führt, wie in Abbildung 4.3 (f) zu sehen ist, eine höhere Modellordnung zu einem geringeren Fehler. Bei Betrachtung der DRT (vgl. Abbildungen 4.3 (d) und (e)) wird jedoch deutlich, dass auch für eine niedrigere Modellordnung der gleiche qualitative Verlauf der Polarisationsbeiträge sichtbar wird. Da allerdings eine Superposition der RC-Elemente und des CPE stattfindet, kommt es zu unterschiedlichen Polarisationsbeiträgen zwischen den Modellordnungen. Diese unterscheiden sich um 3.98% und 5.15% für $k = 8$ und um 1.48% und 1.45% für $k = 22$ von den analytischen Werten der RC-Elemente. Dementsprechend ist der Effekt reziprok zur Modellordnung. Der Grund hierfür ist, dass die Peaks bei niedrigeren Modellordnungen einen größeren Bereich von Zeitkonstanten abdecken müssen und folglich eine Überlagerung mit dem CPE

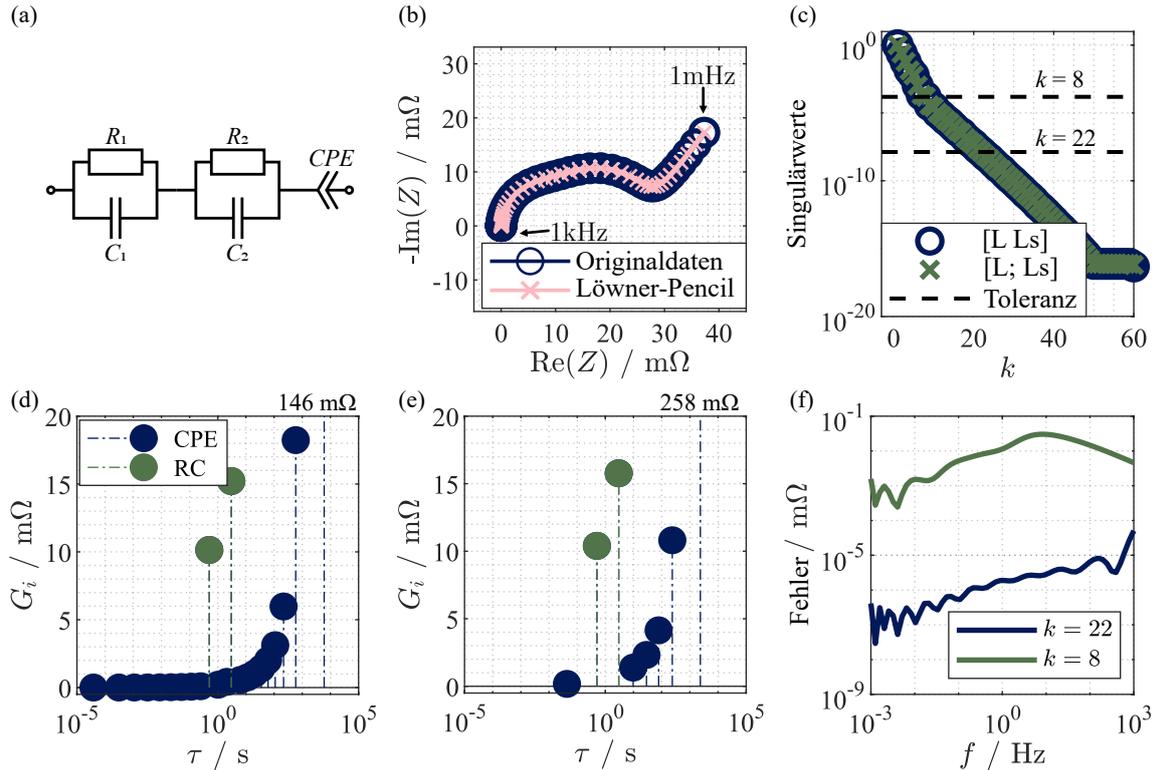


Abbildung 4.3: ESB mit zwei RC-Elementen und CPE (a), Nyquist-Diagramm der Impedanz $Z_{2RC,CPE}$ und Löwner-Pencil für $k = 8$ (b), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (c), DRT für $k = 22$ (d), DRT für $k = 8$ (e) und Modellfehler in Abhängigkeit der Modellordnung (f).

stattfindet. Dieses zeigt einen kontinuierlich abflachenden Verlauf von hohen zu niedrigen Zeitkonstanten. Dabei treten bei hohen Zeitkonstanten extrem hohe Werte auf. Dies ist auf die Übertragungsfunktion des CPEs zurückzuführen, welche nicht direkt anhand der LM dargestellt werden kann. Bei einer niedrigeren Modellordnung müssen die Polarisationsbeiträge auch andere Prozesse abbilden, was zu höheren Beiträgen führt. Dies wird vor allem sichtbar bei dem Beitrag für die höchste Zeitkonstante, welcher von $146 \text{ m}\Omega$ auf $258 \text{ m}\Omega$ zwischen den beiden betrachteten Modellordnungen ansteigt.

Um eine LIB abzubilden, werden in einem letzten Schritt zusätzlich konzentrierte Elemente berücksichtigt. Hierzu wird das ESB um den ohmschen Widerstand $R_0 = 10 \text{ m}\Omega$ und die Induktivität $L = 10 \mu\text{H}$ ergänzt (vgl. Abbildung 4.4 (a)). Die Impedanz Z_{Batterie} ergibt sich somit zu

$$Z_{\text{Batterie}} = R_0 + j\omega L + \frac{R_1}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega\tau_2} + \frac{1}{(j\omega)^{\theta_{\text{CPE}}} Q_{\text{CPE}}}. \quad (4.28)$$

Es ergibt sich das in Abbildung 4.4 (b) dargestellte Nyquist-Diagramm, welches qualitativ dem einer LIB entspricht. Der in Abbildung 4.4 (c) dargestellte Verlauf der Singulärwerte zeigt nicht mehr den charakteristischen Knickpunkt, sondern weist einen nahezu konstanten Gradienten für einen breiten Bereich an Modellordnungen auf. Eine Anwendung der Methode des Knickpunkts oder der Verwendung der Modellordnung, bei welcher die Singulärwerte nahezu null sind, ist daher unpraktikabel. Um einen fairen Vergleich mit dem zuvor untersuchten Modell zu gewährleisten, wird zur Analyse die Methode der Toleranzgrenze verwendet, was zu $k = 23$ führt.

In der DRT (vgl. Abbildung 4.4 (d)) treten im Vergleich zu dem vorherigen Modell zwei Prozesse

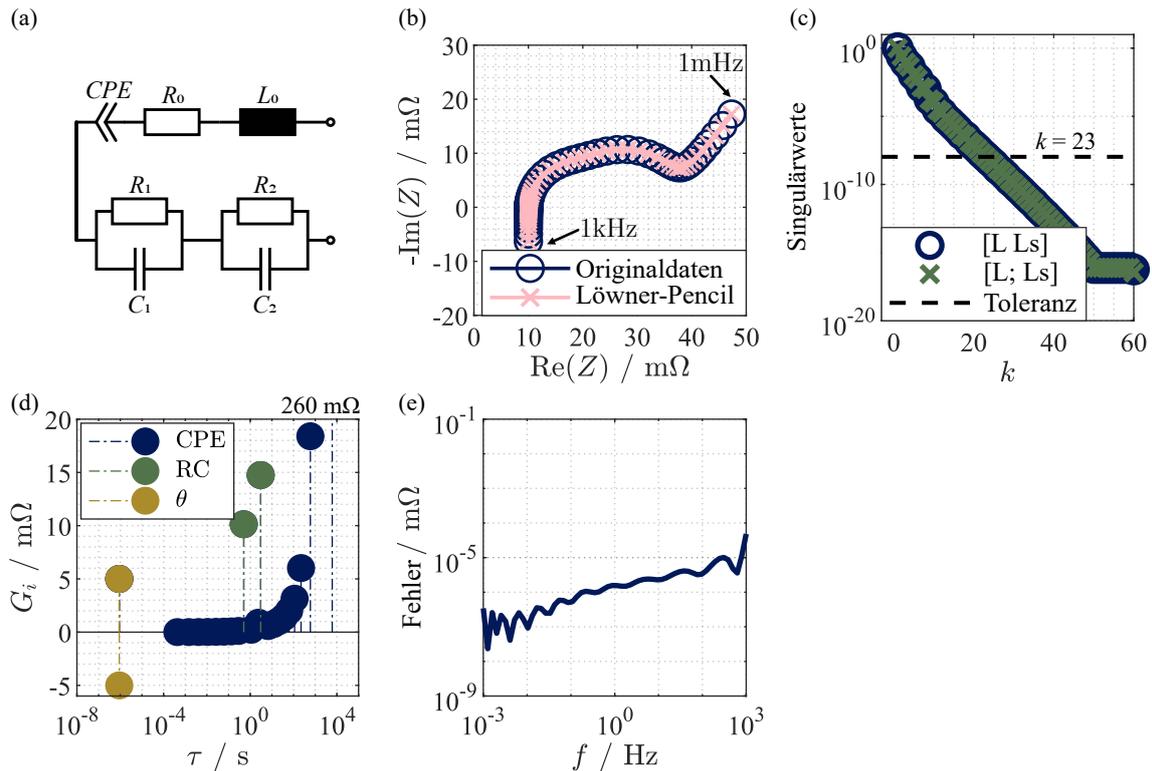


Abbildung 4.4: ESB mit zwei RC-Elementen, CPE und konzentrierten Elementen (a), Nyquist-Diagramm der Impedanz Z_{Batterie} und Löwner-Pencil für $k = 23$ (b), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (c), DRT (d) und Modellfehler (e).

bei 11 ns auf, welche den konzentrierten Elementen zugeordnet werden. Diese Werte liegen als Jordan-Block mit komplexwertigem Polarisationsbeitrag und Zeitkonstante vor und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit reellwertig und mit positiver Zeitkonstante dargestellt. Für die Bestimmung der konzentrierten Elemente müssen diese beiden Polarisationsbeiträge kumuliert werden. Die konzentrierten Elemente können anhand von den Gleichungen (4.22) und (4.23) mit einem relativen Fehler von 0.03 % für den Widerstand und 0.02 % für die Induktivität bestimmt werden.

Die Betrachtung des Modellfehlers in Abbildung 4.4 (e) zeigt einen Verlauf über mehrere Größenordnungen. Im niedrigeren Frequenzbereich, in welchem das CPE den höchsten Polarisationsbeitrag besitzt, treten die größten Abweichungen auf. Diese sind, wie bereits beschrieben, auf die Übertragungsfunktion zurückzuführen, welche aufgrund der eingeschränkten Modellordnung nicht exakt dargestellt werden kann. Im Hochfrequenzbereich wird die Abweichung kleiner, da die Jordan-Blocks das induktive Verhalten gut abbilden können. Vergleicht man den Fehler des ESB aus Abbildung 4.4 (e) mit dem aus Abbildung 4.3 (f) zeigt sich, dass das komplexere Modell eine höhere Abweichung aufweist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Modellordnung k nur um eins erhöht wurde, während die Modellordnung der Impedanzfunktion um zwei erhöht wurde. Der mittlere Fehler bleibt jedoch mit einem Wert von $2.7 \times 10^{-4} \%$ in einem niedrigeren Bereich.

4.2.2 Analyse des Einflusses von Messrauschen

Um die Auswirkung von Messrauschen auf die LM zu untersuchen, wird der Impedanzfunktion (4.28) durch den Matlab-Algorithmus `awgn` komplexwertiges Gaußsches Rauschen hinzugefügt. Zunächst wird,

um eine Vergleichbarkeit mit den vorherigen Ergebnissen zu gewährleisten, ebenfalls eine Modellordnung von $k = 23$ gewählt.

Zu Beginn wird ein Rauschen mit einem Signal-Rausch-Verhältnis (engl. signal-to-noise ratio (SNR)) von 150 dB auf die Impedanz addiert. Da dieser geringe Rauschwert zu keinen sichtbaren Abweichungen im Nyquist-Diagramm führt, wird dieser nicht separat dargestellt. Ein Unterschied wird jedoch in der Darstellung der Singulärwerte in Abbildung 4.5 (b) deutlich.

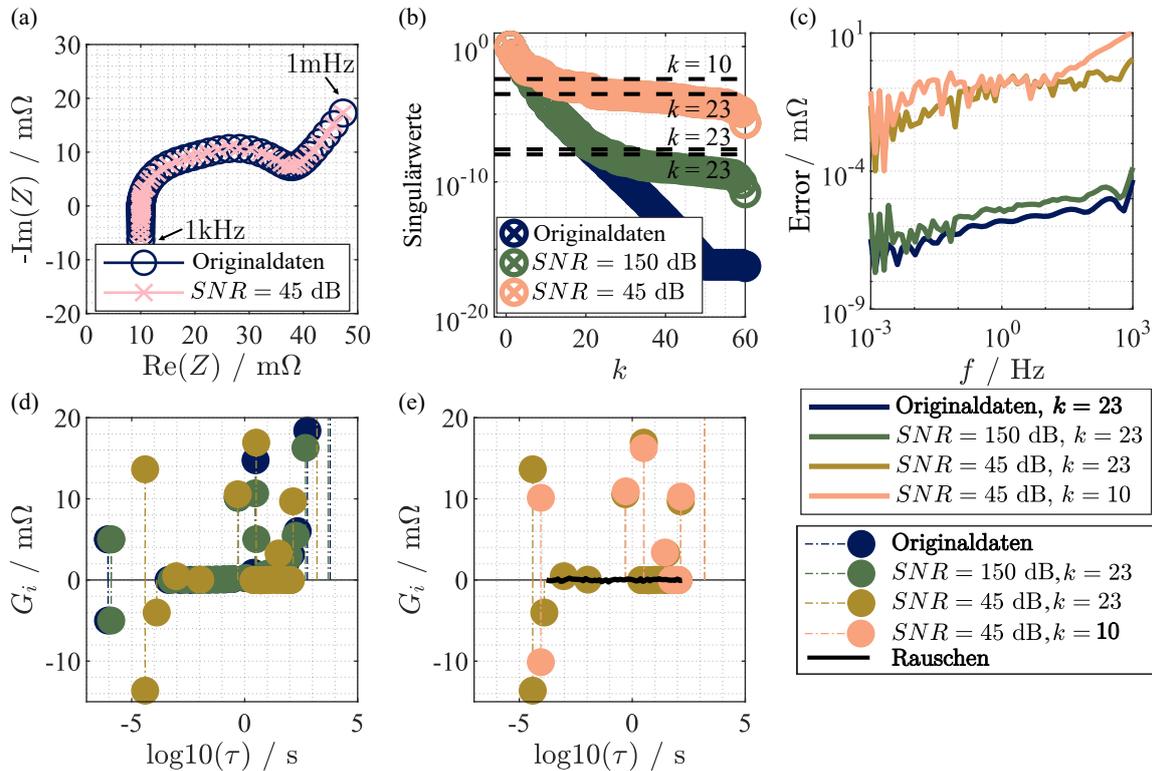


Abbildung 4.5: Nyquist-Diagramm der Originaldaten und mit einer $\text{SNR} = 45 \text{ dB}$ (a), Singulärwerte für unterschiedliche SNRs (b), Modellfehler für unterschiedliche SNRs (c), DRT für unterschiedliche SNRs (d), DRT für gleiche SNR und unterschiedliche Modellordnungen (e).

Die Kurve flacht für höhere Modellordnungen ab und weist einen wesentlich höheren Minimalwert auf. Die Betrachtung der Abweichungen in Abbildung 4.5 (c) zeigt, dass ein mittlerer Versatz zu den Originaldaten von $5.8 \mu\Omega$ auftritt. In der DRT lassen sich diese Auswirkungen direkt an drei Effekten ablesen. Der erste ist die Verschiebung der Zeitkonstanten. Prozesse, welche eine Zeitkonstante unterhalb von 62.4 s aufweisen, verschieben sich zu höheren Werten und Prozesse, welche eine Zeitkonstante oberhalb dieses Werts haben, verschieben sich zu kleineren Werten. Die zweite Auswirkung ist die leichte Veränderung der Polarisationsbeiträge, welche mit der Verschiebung der Zeitkonstanten einhergeht. Der letzte Effekt ist die Aufteilung des Prozesses des zweiten RC-Glieds. Es bilden sich zwei neue Prozesse bei Zeitkonstanten, welche leicht ober- und unterhalb des ursprünglichen Prozesses liegen. Die Summe der beiden neuen Prozesse entspricht in etwa dem Polarisationsbeitrag des ursprünglichen Prozesses des RC-Glieds. Diese Effekte verstärken sich gemäß Abbildung 4.5 (d) bei einer niedrigeren SNR von 45 dB.

Folgend wird die Modellordnung unter der Verwendung des Knickpunkts der Singulärwerte bestimmt und in Abbildung 4.5 (e) mit der zuvor verwendeten Modellordnung von $k = 23$ der Toleranzwertmethode verglichen. Zwar unterscheiden sich die Anzahl der Peaks und die Polarisationsbeiträge

der Prozesse, jedoch bleibt der qualitative Verlauf der verwendeten Elemente in der DRT vorhanden. Deutlich wird dies auch bei der Betrachtung der Modellabweichung in Abbildung 4.5 (c). Hier kommt es zu einer ähnlichen Abweichung zwischen den beiden Modellordnungen. Grund hierfür ist, dass bei höheren Modellordnungen das Messrauschen zusätzlich abgebildet wird. Dies zeigt sich ebenfalls bei dem Vergleich der verwendeten Rauschamplitude mit der DRT. Durch die Existenz von Messrauschen gehen somit zwangsläufig Informationen der zugrundeliegenden Übertragungsfunktion verloren. Aus diesem Grund können bereits niedrigere Modellordnungen qualitativ die Übertragungsfunktion abbilden und anhand der Methode des Knickpunkts die besten Ergebnisse liefern.

4.2.3 Anwendung auf Messdaten

Zur Überprüfung der LM anhand von realen Messdaten wird eine zylindrische SAMSUNG INR2170-E LIB mit einer Nennkapazität von 4.9 Ah analysiert. Die Zelle wird auf einen SoC von 50 % geladen und anschließend mehrere Stunden relaxiert. Die Impedanzmessungen werden galvanostatisch mit einem Zahner-Zennium-Pro durchgeführt. Hierbei wird mit einer Amplitude von 150 mA in einem Frequenzbereich von 50 mHz bis 10 kHz gemessen. Die Messdaten werden anschließend mit dem erweiterten Kramers-Kronig-Test nach Plank et al. [122] validiert.

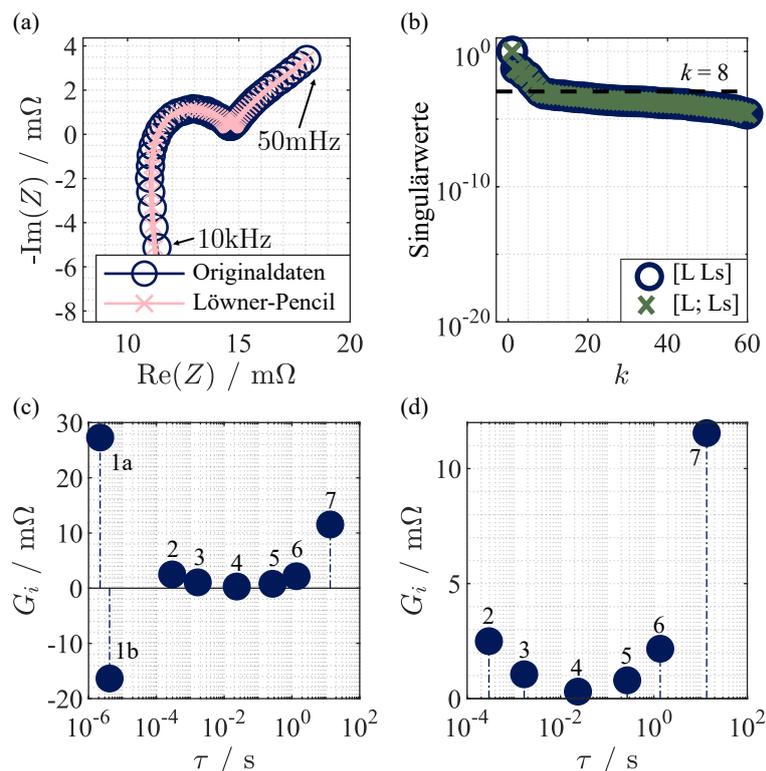


Abbildung 4.6: Nyquist-Diagramm und Löwner-Pencil für $k = 8$ (a), Singulärwerte (b), DRT (c) und analysierte Prozesse der DRT (d) der Messdaten.

Das resultierende Nyquist-Diagramm wird in Abbildung 4.6 (a) dargestellt. Der dazugehörige Verlauf der Singulärwerte wird Abbildung 4.6 (b) entnommen. Aufgrund der Existenz des Messrauschens kommt es zu dem in Unterabschnitt 4.2.2 beschriebenen Verhalten der Singulärwerte. Aus diesem Grund wird die Modellordnung anhand der Methode des Knickpunkts bestimmt, was zu $k = 8$ führt. Die DRT,

welche sich aus den Messdaten ergibt, wird in Abbildung 4.6 (c) dargestellt.

Hierbei kommt es zu Prozessen mit sehr kleiner Zeitkonstante, welche als Peak 1a und 1b bezeichnet werden. Da diese nicht ideal als Jordan-Block vorliegen, wird davon ausgegangen, dass es zu einer Superposition von resistiv-induktivem Verhalten mit dem rein ohmschen und induktivem Verhalten der konzentrierten Elemente kommt. Eine eindeutige Ermittlung der jeweiligen Beiträge ist nicht mehr möglich. Das resistiv-induktive Verhalten wird auf die Konstruktion der zylindrischen Zelle im Wickelformat zurückgeführt. Da die Eigenschaften dieser Elemente für die Analyse des elektrochemischen Verhaltens der Zelle eine untergeordnete Rolle spielt, werden diese Prozesse in den nachfolgenden Analysen vernachlässigt.

Die nachfolgend im Detail besprochenen Prozesse werden aus Gründen der Überschaubarkeit in Abbildung 4.6 (d) separat dargestellt. Die verbleibenden Prozesse zeigen den größten Polarisationsbeitrag 7 bei hohen Zeitkonstanten auf, welcher üblicherweise der Festkörperdiffusion in den Elektrodenpartikeln zugeschrieben wird. Im verbleibenden Bereich von 10ms bis 1s sind fünf Prozesse vorhanden. Der Prozess 2 mit der niedrigsten Zeitkonstante ist zu schnell, um durch Ladungstransfereffekte oder das Überschreiten von Grenzschichten verursacht zu werden. Daraus lässt sich schließen, dass dieser mit den elektrischen Effekten wie Partikel-Partikel-Widerständen oder Ähnlichem zusammenhängt. Der Polarisationsbeitrag 3 wird der Kinetik des Ladungstransfers zugeordnet und lässt sich durch die dominierenden Effekte auf der Anode, insbesondere der SEI, erklären. Die drei Prozesse zwischen 0.1 ms und 1s zeigen eine Dynamik, die dem Ladungstransfer von Lithium-Ionen zugeordnet wird. Ob die einzelnen Beiträge mit dem Ladungstransfer auf der Anoden- oder Kathodenseite zusammenhängen, ist kaum anhand der Datenlage nicht zu bestimmen. Für eine detaillierte Analyse sind neben einer zusätzlichen Untersuchung von Halbzellen, Temperatur- und SoC-Variationen notwendig. Da die hier dargestellten Ergebnisse als Konzeptnachweis der Methode zu interpretieren sind, wird keine detaillierte Charakterisierung durchgeführt. Dennoch stimmen die ermittelten Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträge gut mit denen in der Literatur überein [22, 29, 151, 176, 177].

4.3 Vergleich mit der Methode der generalisierten Verteilung der Zeitkonstanten

Zur Validierung der LM werden die Ergebnisse mit der etablierten Methode der gDRT verglichen. Zur Bestimmung des Metaparameters der Tikhonov-Regularisierung λ wird die L-Curve-Methode nach Paul et. al [156] verwendet. Die Anzahl der Zeitkonstanten n_τ wird nach Hahn et. al [149] auf die dreifache Anzahl der Frequenzpunkte festgelegt. Der Vergleich erfolgt anhand der in Unterabschnitt 4.2.3 eingeführten Zelle. Neben den dort aufgenommenen Messdaten am BoL werden zusätzlich Daten am EoL verglichen. Dies ermöglicht eine zusätzliche Analyse des Einflusses von Zustandsänderungen auf beide Methoden. Um den entsprechenden Alterungszustand zu erreichen, wird die Zelle bei -10°C mit 1C in der CC-Phase für 20 Zyklen belastet. Hierbei kommt es zu einem Gesamtkapazitätsverlust von 19.9% gegenüber der initialen Kapazität. Diese wird während des Entladens mittels der CCCV-Methode und einem Strom von 0.5C bei 25°C aufgenommen. Als Abbruchkriterium für die CV-Phase wird hierbei ein Strom von 0.05C gewählt. Die Impedanz am EoL wird ebenfalls bei 25°C aufgenommen. Der Vergleich der Impedanzen am BoL und EoL in Abbildung 4.7 (a) zeigt einen deutlichen Anstieg der Impedanz.

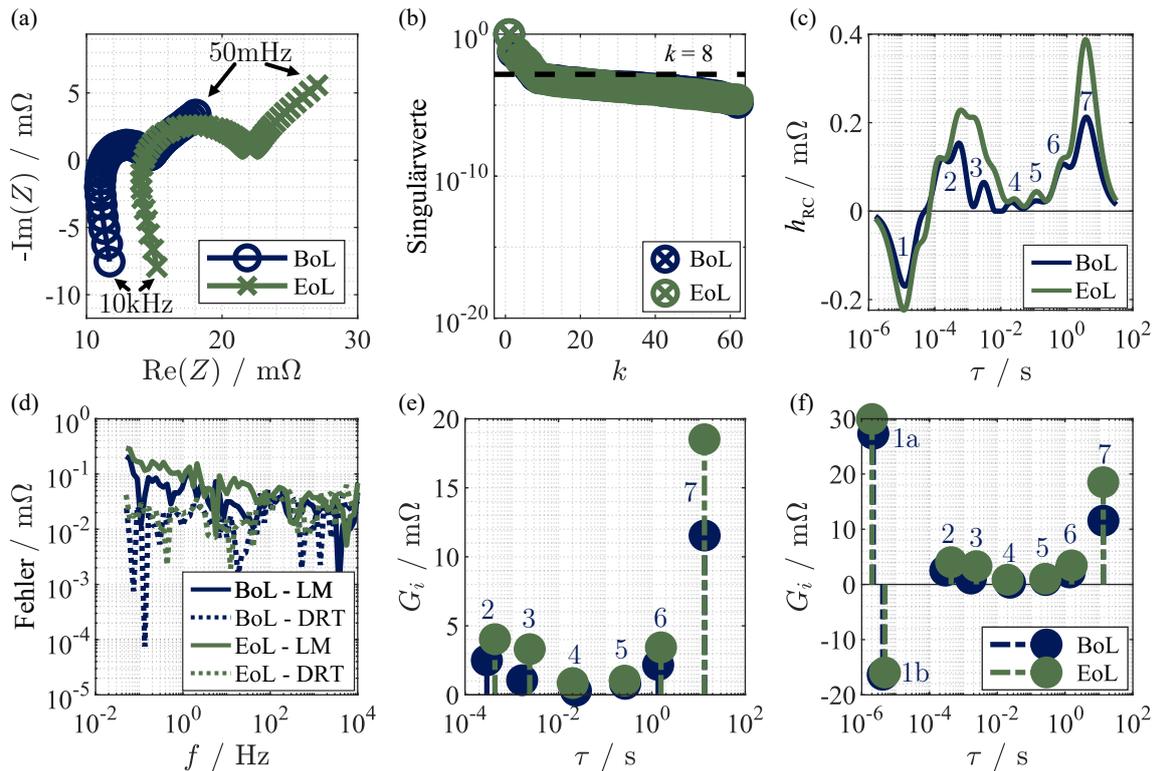


Abbildung 4.7: Nyquist-Diagramm (a), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (b), DRT auf Basis von der gDRT (c), Modellfehler (d), analysierte Prozesse der DRT auf Basis der LM (e) und DRT auf Basis der LM (f).

Die deutliche Alterung der Zelle innerhalb weniger Zyklen ist darauf zurückzuführen, dass der verwendete Strom doppelt so hoch ist wie der im Datenblatt angegebene Maximalstrom und zusätzlich sehr niedrige Temperaturen verwendet werden. Dies entspricht extremen Schnellladebedingungen für diese Hochenergiezelle.

Für die BoL-Messungen ist in Abbildung 4.7 (d) zu erkennen, dass der mittlere Fehler der gDRT um $23.97 \mu\Omega$ niedriger ist als bei der LM. Dies ist auf die deutlich höhere Modellordnung der gDRT zurückzuführen, welche um 181 höher ist als die der LM. Der Vergleich der LM in Abbildung 4.7 (f) mit der gDRT in Abbildung 4.7 (c) zeigt, dass die Prozesse ungefähr bei denselben Zeitkonstanten liegen und denselben qualitativen Verlauf haben. Bei höheren Zeitkonstanten ist eine Diskrepanz zwischen den Methoden festzustellen. Der Grund dafür ist, dass beide Methoden das Diffusionsverhalten nicht direkt darstellen können. Sowohl die Regularisierung der gDRT als auch die begrenzte Modellordnung der LM führen zu den abweichenden Ergebnissen, welche aber beide eine gleiche Interpretation des Prozesses gewährleisten. Darüber hinaus zeigt der Prozess 2 bei der Analyse mit der gDRT mehrere Peaks, während der Prozess in der LM in der Mitte der Zeitkonstanten der beiden Peaks der gDRT liegt. Das Verhalten der gDRT könnte daher auf die Kombination von Messrauschen in Verbindung mit der Regularisierung zurückgeführt werden. Aufgrund des niedrigen Polarisationsbeitrags würden die Prozesse 4 und 5 in einer alleinstehenden Analyse anhand der gDRT nicht interpretiert werden können und möglicherweise der Regularisierung zugeordnet werden. Wie später erläutert, verändern sich diese jedoch durch die Alterung und müssen daher den in Unterabschnitt 4.2.3 beschriebenen Prozessen zugeordnet werden. Somit bietet die LM eine neue Möglichkeit, auch Prozesse mit kleineren Polarisationsbeiträgen analysieren zu können. Im Bereich der niedrigeren Zeitkonstanten kann mit der LM keine abschließende

Zuordnung einzelner Prozesse erfolgen, wohingegen dies mit der gDRT möglich ist. Letztere identifiziert den resistiv-induktiven Prozess 1 und gibt zusätzlich eine Aussage über rein ohmsche, kapazitive und induktive Prozesse anhand der konzentrierten Elemente.

Der Verlauf der Singulärwerte für die EoL-Messdaten in Abbildung 4.7 (b) führt unter der Verwendung der Methode des Knickpunkts zur selben Modellordnung von $k = 8$ wie für den BoL. Die mittlere Differenz des Modellfehlers zwischen der gDRT und der LM liegt mit $5.1 \mu\Omega$ in der gleichen Größenordnung wie bei der BoL-Messung. Die Analyse der DRT in Abbildung 4.7 (e) zwischen den BoL und EoL zeigt, dass mit Hilfe der LM die Prozesse einfach zwischen den beiden Zuständen zugeordnet werden können, da die gleiche Modellordnung vorliegt. Hinsichtlich der Alterung sieht man die deutlichsten Veränderungen bei Prozess 2, 3 und 7. Der Prozess 7, welcher der Festkörperdiffusion zugeordnet wird, weist einen erhöhten Polarisationsbeitrag auf, welcher auf verschlechterte Diffusionsprozesse in den Elektrodenpartikeln zurückzuführen ist. Diese sind ein Nebeneffekt der verringerten Zellkapazität [176]. Der Anstieg der Polarisationsbeiträge von Prozess 2 und 3 wird auf die zunehmende Dicke der Grenzschichten zurückgeführt, welche entweder durch Reaktion zwischen einer der Elektroden und dem Elektrolyten oder durch die metallische Auflösung von Lithium auf der Anode auftritt. Letzteres ist ein üblicher Alterungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen, hohen SOCs und hohen Ladeströmen [178]. Dieses Verhalten passt sowohl zu den verwendeten Parametern der Zyklisierung als auch zu dem großen Kapazitätsverlust nach nur 20 Zyklen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse in der DRT mit den erwarteten Änderungen in der Impedanz einer Zelle übereinstimmen, die durch metallische Lithiumablagerungen stark gealtert wurde. Bei der Analyse der gDRT in Abbildung 4.7 (c) wird deutlich, dass eine direkte Zuordnung der Prozesse zwischen den beiden Zellzuständen herausfordernder ist. Der Grund hierfür liegt in den Veränderungen der Polarisationsbeiträge und der Zeitkonstanten der Prozesse. Aufgrund der Regularisierung kommt es zu einer Superposition der Prozesse 2 und 3, was die Interpretation der Ergebnisse zusätzlich erschwert. Diese direkte Zuordnung erfordert somit zusätzliche Expertise und ein weiteres Post-Processing, z.B. über einen Peakfit. Es kommt im EoL ebenfalls zu einer qualitativen Übereinstimmung der DRT beider Methoden.

Ein quantitativer Vergleich zwischen der gDRT und der LM ist aus zwei Gründen nicht möglich. Erstens liegen die Werte der gDRT als Verteilungsfunktion anstatt als diskrete Werte der einzelnen Prozesse vor, was zu unterschiedlichen Größenordnungen der Polarisationsbeiträge führt. Zwar kann als Post-Processing der in Unterabschnitt 4.1.3 eingeführte Peakfit verwendet werden, allerdings bleibt zu hinterfragen, ob die Annahme einer Gaußschen Verteilungsfunktion korrekt ist. Außerdem ist das Ergebnis dieses Peakfits aufgrund des verwendeten Optimierungsalgorithmus und der Regularisierung der gDRT mit zusätzlichen Unsicherheiten behaftet. So können beispielsweise unterschiedliche Regularisierungsparameter zu der gleichen Anzahl an Prozessen führen, was folglich zu unterschiedlichen Polarisationsbeiträgen dieser führt. Zusätzlich wird dieses Vorgehen durch die vorherig beschriebene herausfordernde Prozessidentifikation der gDRT erschwert. Zweitens verwenden die beiden Methoden deutlich unterschiedliche Ansätze zur Ermittlung der Ergebnisse. Im Gegensatz zur LM berücksichtigt die gDRT nicht den Beitrag der konzentrierten Elemente (R, L, C) in der DRT, sondern gibt diese als zusätzliche Werte an. Folglich muss es in Summe bei der LM zu höheren Werten kommen.

4.4 Diskussion

Anhand der in diesem Kapitel eingeführten LM ist es möglich, die DRT rein datengetrieben und ohne den Einsatz von Regularisierungsmethoden zu bestimmen, was das Hauptproblem bei der Anwendung bestehender Methoden ist. Die LM basiert auf einer Modellreduktion anhand des LF mit anschließender Interpretation der Eigenwerte. Als Demonstration der Funktionsfähigkeit wird die Methode auf unterschiedliche Ersatzschaltbilder angewandt und die Ergebnisse interpretiert. Es werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Modellordnung k diskutiert. Die Methode des Toleranzwerts weist die besten Ergebnisse für synthetische Daten auf, wohingegen die Methode des Knickpunkts für verrauschte Daten und Messdaten besser geeignet ist. Weiterhin wird der Einfluss von Messrauschen auf die Ergebnisse analysiert. Bereits eine kleine Rauschamplitude führt zu einem deutlichen Abflachen der Kurve der Singulärwerte. Bei höherem Messrauschen wird gezeigt, dass bereits mit geringeren Modellordnungen ähnliche Ergebnisse für die Abweichungen erzielt werden können. Grund hierfür ist, dass einzelne Informationen der Übertragungsfunktion durch das Messrauschen verloren gehen. Die Bestimmung der optimalen Modellordnung stellt folglich eine zukünftige Herausforderung für die Anwendung der Methode dar.

Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile der LM, der gDRT und der tDRT [179].

LM	gDRT	tDRT
– Meta-Parameter erforderlich (k)	– Meta-Parameter erforderlich (λ, n_τ)	– Meta-Parameter erforderlich (λ, n_τ)
+ Einfache Prozessidentifikation	– Herausfordernde Prozessidentifikation	– Herausfordernde Prozessidentifikation
– Interpretation von konzentrierten Elementen und resistiv-induktiven Prozessen nur teilweise möglich	+ Interpretation von konzentrierten Elementen und resistiv-induktiven Prozessen möglich	+ Interpretation von konzentrierten Elementen und resistiv-induktiven Prozessen möglich
+ Interpretation kleinerer Polarisationsbeiträge möglich	– Teilweise Superposition von Prozessen aufgrund der Regularisierung	– Teilweise Superposition von Prozessen aufgrund der Regularisierung
– Herausfordernde Interpretation von Zustandsänderungen	– Post-Processing notwendig	– Post-Processing notwendig
	+ Unkomplizierte Analyse von Zustandsänderungen aufgrund der Regularisierung	+ Unkomplizierte Analyse von Zustandsänderungen aufgrund der Regularisierung
= Anwendbar für höhere Frequenzen	= Anwendbar für höhere Frequenzen	= Anwendbar für niedrigere Frequenzen

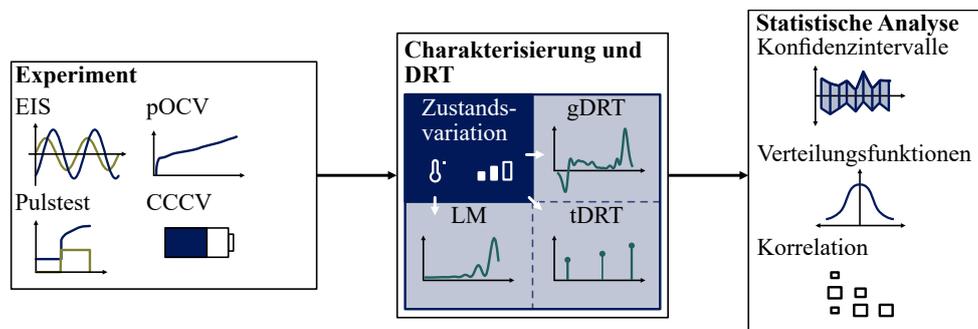
Bei der Anwendung auf die Messdaten zeigt die LM Ergebnisse, welche eine Charakterisierung der vorliegenden LIB ermöglichen. Der qualitative Vergleich mit der etablierten Methode der gDRT zeigt unterschiedliche Vor- und Nachteile beider Methoden, welche in Tabelle 4.1 zusammengefasst werden. Im Allgemeinen muss bei der Berechnung durch die gDRT eine Regularisierung erfolgen, um das Optimierungsproblem zu lösen. Hierdurch wird die Prozessidentifizierung erschwert, da zusätzliche Peaks entstehen können oder eine Verwischung der bestehenden Peaks erfolgen kann. Darüber hinaus ist es notwendig, ein zusätzliches Post-Processing durchzuführen, um die genauen Werte der Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträge der zugrundeliegenden Prozesse zu bestimmen. Die LM weist diese Probleme nicht auf, da es die Prozesse rein datengetrieben und regularisierungsfrei identifiziert, sodass auch Prozesse mit geringeren Polarisationsbeiträgen identifiziert werden können. Der Nachteil der Methode ist jedoch, dass die Interpretation von konzentrierten Elementen und resistiv-induktivem Verhalten aufgrund

des Auftretens als Jordan-Block nur bedingt möglich ist. Außerdem kommt es zu einer erschwerten Interpretation der Auswirkungen von unterschiedlichen Zuständen auf die DRT. Tatsächlich bietet die gDRT eine vergleichsweise einfache Interpretation von konzentrierten Elementen und Zustandsvariationen. Im Gegensatz zur gDRT und zur LM verwendet die tDRT Zeitbereichsdaten und ermöglicht so die Analyse von Prozessen mit niedrigeren Frequenzen. Aufgrund der vergleichsweise geringeren Abtastrate von Zeitbereichsmessgeräten kann die tDRT jedoch angesichts der Überlagerung des Signals nicht zwischen verschiedenen Prozessen bei höheren Frequenzen unterscheiden.

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass die LM ein alternativer, datengetriebener und regularisierungsfreier Ansatz für die Auswertung und Analyse von Impedanzspektren von elektrochemischen Systemen ist. Die Analyse der identifizierten Systemmatrizen eröffnet die Möglichkeit zur Entwicklung alternativer Modellreduktionsansätze sowie zur Interpretation der Signalbestandteile in Bezug auf das Messrauschen und die Übertragungsfunktion. Zudem könnten auf dieser Grundlage Verfahren zur Diagnose nichtlinearer Signalanteile entwickelt werden. Ein erster Ansatz hierzu wurde bereits in [172] veröffentlicht und zeigt nur einige der zahlreichen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten dieser Methodik im Bereich der Batterietechnik auf. Im nachfolgenden Kapitel dieser Dissertation wird die LM genutzt, um eine genauere Prozessanalyse von Variationen von Zelle zu Zelle (engl. cell-to-cell variation (CtCv)) zu ermöglichen.

Kapitel 5

Auswirkung von Zellvariationen auf charakteristische Batterieprozesse



Inhalt

5.1	Experimentelle Vorgehensweise	55
5.2	Charakterisierung der Prozesse	56
5.3	Kombinierte Prozessidentifikation	59
5.4	Statistische Analyse	60
5.4.1	Messdaten und Verteilung der Zeitkonstanten	61
5.4.2	Charakteristische Prozesse	64
5.5	Analyse der Prozesskorrelationen	69
5.6	Diskussion	72

Aufgrund von Fertigungstoleranzen [180–183] sowie unterschiedlichen Versand- und Lagerbedingungen [184] können zwischen Zellen desselben Typs und Herstellers Variationen in der Kapazität und der Impedanz auftreten. Diese Abweichungen nehmen im Betrieb aufgrund unterschiedlicher Strombelastungen [180, 181, 185] und Temperaturen [180, 186, 187] weiter zu, was letztlich zu einer beschleunigten [52, 184, 188, 189] oder inhomogenen Alterung [184, 189–191] führt. Die Entwicklung von schnellen und zuverlässigen Standardtests zur Bewertung der Batterieperformance für die Wahl von Kreislaufwirtschaftsentscheidungen, die Ausarbeitung robuster Qualitätskontrollverfahren für die Produktionsüberwachung und die Entwicklung von Werkabnahmetests sind nur einige der Herausforderungen, denen sich

Tabelle 5.1: Vergleich der vorhandenen Literatur über parametrische Studien zu CtCv [179].

Quelle	Kapazität	Widerstand	DVA	Impedanz	DRT	Anzahl Zellen	Daten- verfügbarkeit
Rumpf et al. [184]	✓	✓	x	✓	x	1100	✓
Gogoana et al. [52]	✓	✓	x	x	x	72	x
Dubarry et al. [193]	✓	✓	✓	x	x	100	x
Schuster et al. [194]	✓	x	x	✓	x	2392	x
An et al. [195]	✓	✓	x	✓	x	5473	x
Lu et al. [196]	✓	✓	x	x	x	288	x
Schindler et al. [197]	✓	x	✓	✓	x	408	x
Devie et al. [198]	✓	✓	✓	x	x	51	x
Campestrini et al. [199]	✓	x	x	✓	x	224	x
Schuster et al. [200]	✓	x	x	✓	x	1521	x
Baumann et al. [201]	✓	✓	x	✓	x	359	x
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Rüther et al. [179]	✓	✓	✓	✓	✓	92	✓

Zellhersteller und Produktintegratoren stellen müssen. Um diesen Herausforderungen adäquat begegnen zu können, ist ein umfassendes Verständnis der Zellvariationen erforderlich, was eine der Hauptforschungsfragen dieser Arbeit darstellt.

Die zugrundeliegenden Ursachen von CtCv reichen von der Material- über die Zell- bis hin zur Modul- und Systemebene. In diesem Zusammenhang liefern Beck et al. [192] einen umfassenden Literaturüberblick, in welchem die Variationen in zwei Kategorien unterteilt werden. Die erste Kategorie sind die Intra-Zellvariationen, die auf Unterschiede im Material und in den Elektroden zurückgeführt werden. Die zweite Kategorie der Inter-Zellvariationen umfasst Effekte auf Modul- und Zellebene. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine Fokussierung auf die Zellebene, wobei in der Literatur für diese bisher hauptsächlich parametrische Studien durchgeführt wurden. Hierbei wurden unter anderem Kapazitäten, Widerstände, Merkmale der differentiellen Spannungsanalyse und verschiedene Impedanzen untersucht. Einen Überblick zur bestehenden Literatur bietet Tabelle 5.1. Die Anzahl der Zellen in dieser entspricht der Gesamtanzahl (z. B. Addition von neuen und alten Zellen, wenn diese in unterschiedlicher Anzahl vorhanden sind). Sofern eine Studie eine inkrementelle Kapazitätsanalyse durchgeführt hat, wird diese in der Spalte DVA aufgeführt. Der Tabelle 5.1 ist zu entnehmen, dass keine der Studien alle Charakterisierungsmethoden verwendet hat und dass ebenfalls bisher keine Prozessidentifikation durch die Analyse der Verteilung der Zeitkonstanten in der Literatur durchgeführt wurde. Die Kenntnis über den Einfluss von CtCv auf charakteristische Prozesse ist allerdings von entscheidender Bedeutung, um mögliche Auswirkungen von Lagerungs-, Transport- und Herstellungsprozesse zu verstehen. Ebenfalls könnte dieses Wissen dazu beitragen, potentielle Ausreißer während der gesamten Lebensdauer der Batterie zu identifizieren und zu bewerten.

Aus diesem Grund haben Baumann et al. in [201] zwei Zellen anhand elektrochemischer Impedanzspektroskopie charakterisiert und die Ergebnisse mit Zeitbereichsdaten von 357 Zellen verglichen. Sie verknüpften hierzu Gleichstromwiderstände mit charakteristischen Prozessen. Aufgrund des verwendeten Pulstests konnte jedoch nur die Überlagerung verschiedener Prozesse analysiert werden. Schuster et al. [194] untersuchten den Nulldurchgang des Imaginärteils der Impedanz und den Durchmesser

des Halbkreises dieser. Sie geben an, dass der Nulldurchgang des Imaginärteils mit den ohmschen Widerständen der Stromkollektoren, des Aktivmaterials und des Elektrolyten zusammenhängt, während der Durchmesser des Halbkreises auf die Passivierungsschichten, die Doppelschicht und den Ladungstransfer zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung der Zellalterung fanden sie eine Verschiebung der Parameter von einer Normalverteilung zur Weibullverteilung heraus. Darüber hinaus untersuchten sie in [200] den Zusammenhang zwischen der Kapazität und den beiden Merkmalen nach kalendarischer und zyklischer Alterung. Allerdings wurde auch hier eine Überlagerung der zugrundeliegenden Prozesse analysiert, sodass keine Trennung zwischen einzelnen Prozessen möglich war.

Es bleibt somit unklar, wie stark CtCv einzelne Prozesse beeinflussen. Die Literaturrecherche hat ergeben, dass bisher keine detaillierten Untersuchungen mit Methoden wie der DRT-Analyse o.Ä. durchgeführt wurden. Folglich wurden auch die Variationen der Prozesse und die Korrelation untereinander noch nicht untersucht. In diesem Kapitel erfolgt daher nicht nur eine Untersuchung der Variationen einzelner Parameter, sondern auch der zugrundeliegenden Prozesse. Hierzu wird ein neuartiger kombinierter Ansatz zur Analyse von Prozessen in LIB entwickelt und neben der Variation und Analyse möglicher Verteilungsprozesse auch deren Korrelationen betrachtet. Weiterhin wird ein frei zugänglicher Datensatz in [202] zur Verfügung gestellt. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden größtenteils in ähnlicher Form in [179] veröffentlicht.

5.1 Experimentelle Vorgehensweise

Die Analysen in diesem Kapitel werden mit 92 kommerziellen Panasonic NCR 18650B zylindrischen Hochenergiezellen durchgeführt. Diese weisen eine Nennkapazität von 3.25 Ah in einem Spannungsbereich von 2.5 V bis 4.2 V auf. Die Anzahl der Zellen wird so gewählt, dass die Fehlermarge für alle Messungen unterhalb von 5 % liegt. Genauere Informationen hierzu werden Abschnitt 5.4 entnommen. Alle Messungen werden in einer Binder MK 155 Klimakammer und, sofern nicht anders benannt, bei 25 °C durchgeführt. Die Zeitbereichsmessungen erfolgen mit einem Arbin LBT 5V-25A Zelltester.

Zu Beginn werden die Zellen initial mit zehn CCCV Zyklen belastet, um eine stabile Coulomb-Effizienz zu erzielen. Hierbei werden in der CC-Phase ein Strom von 0.5C und die Spannungsgrenzen der Zelle laut Datenblatt verwendet. In der CV-Phase wird als Abbruchkriterium ein Strom von 0.05C genutzt. Darauffolgend wird eine pOCV-Kurve in Lade- und Entladerichtung mit einem Konstantstrom von 0.05C aufgenommen. Anschließend werden die Zellen mit einem Strom von 0.5C auf einen SoC von 50 % geladen und für 4 h relaxiert. Der SoC wird hierbei anhand der Entladekapazität der pOCV bestimmt. Nachfolgend wird die Impedanz galvanostatisch mit einem Zahner-Zennium-Pro bei einer Amplitude von 250 mA in einem Frequenzbereich von 0.01 Hz bis 10 kHz mit zehn Messungen pro Dekade bestimmt. Darauffolgend erfolgt eine weitere Relaxation für 2 h, bevor ein Pulstest von 10 s, gefolgt von einer weiteren Relaxation von 30 min, durchgeführt wird. Hierbei wird zunächst der Ladepuls, gefolgt von dem Entladepuls, bei einem Gleichstrom von 0.5C, aufgeprägt. Eine exemplarische Übersicht des durchgeführten Messablaufs bietet Abbildung 5.1.

Um im nachfolgenden Abschnitt 5.2 eine Charakterisierung durchführen zu können, erfolgt eine weitere Temperatur- und SoC-Variation exemplarischer Zellen. Dabei werden die Impedanzmessungen und der Pulstest sowohl bei 15 °C und 35 °C als auch bei 20 % und 80 % SoC durchgeführt. Hierbei wird der identische Messaufbau wie zuvor verwendet und die gleichen Relaxationszeiten eingehalten.

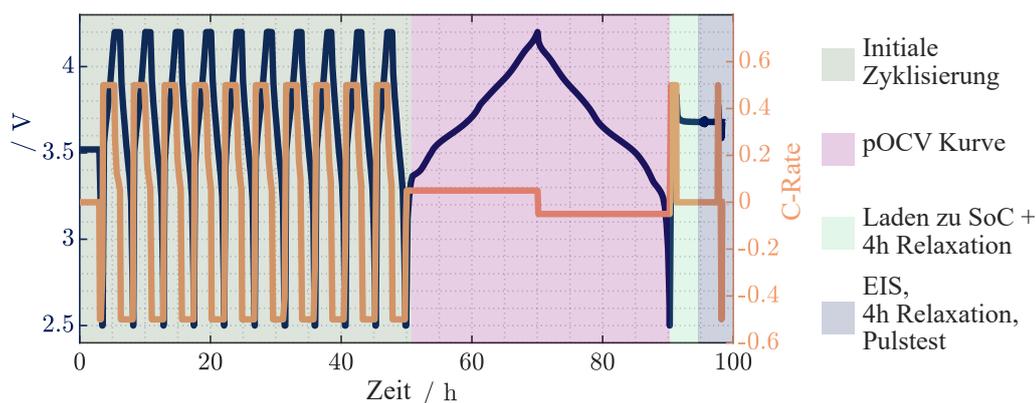


Abbildung 5.1: Spannungs- und Strom-Kurve der Batterie 36 für das CtCv Experiment.

Um die Qualität der Impedanzmessungen zu überprüfen, wurde ein KKT nach dem von Plank et al. [122] eingeführten Prinzip für alle Messungen durchgeführt.

5.2 Charakterisierung der Prozesse

Im vorliegenden Kapitel erfolgt eine grundlegende Charakterisierung, d.h. eine Zuordnung der Polarisationsbeiträge und Zeitkonstanten zu einzelnen Prozessen. Aufgrund der ausgeprägten SoC- und Temperaturabhängigkeit der verschiedenen elektrochemischen und physikalischen Prozesse, welche zur Gesamtpolarisation beitragen, erfolgt eine Auswertung der Impedanzen, DRTs und Pulstests in Abhängigkeit dieser. Diese Vorgehensweise entspricht dem in der Literatur vorherrschenden Ansatz [22, 111, 176, 203–206]. Zur Ermittlung der DRTs werden hierbei sowohl die Methoden der gDRT und tDRT als auch die LM verwendet.

Die Impedanzspektren für unterschiedliche Temperaturen werden in Abbildung 5.2 (a) dargestellt und zeigen eine Verbreiterung des Halbkreises mit abnehmender Temperatur. Dieser Einfluss kann ebenfalls in der gDRT in Abbildung 5.2 (b) beobachtet werden. Hier zeigt sich eine deutliche Zunahme der Polarisation bei tieferen Temperaturen ab den Zeitkonstanten größer als $1 \cdot 10^{-4}$ s. Die Polarisationsbeiträge bei kleineren Zeitkonstanten werden nicht von der Temperaturänderung beeinflusst.

Das Nyquist-Diagramm für unterschiedliche SoCs in Abbildung 5.2 (d) zeigt ebenfalls eine Zunahme des Halbkreises für abnehmende SoCs. Zusätzlich verschiebt sich der Nulldurchgang des Imaginärteils zu höheren Werten. Eine mögliche Erklärung könnte der Einfluss unterschiedlicher mechanischer Drücke aufgrund von Volumenänderungen während der Lithiierung und Delithiierung sein, die zu einem höheren oder niedrigeren Ionenwiderstand führen [207]. In der gDRT (vgl. Abbildung 5.2 (e)) kommt es für niedrigere SoCs zu einem klaren Anstieg der Polarisation bei Zeitkonstanten von ca. $1 \cdot 10^{-1}$ s.

Die Ergebnisse der Relaxation nach dem Pulstest in Abbildung 5.3 (a) zeigen, dass es bei sinkenden Temperaturen zu einer Relaxation mit niedrigeren Zeitkonstanten kommt. Dies wird auch in der tDRT in Abbildung 5.3 (b) deutlich, bei welcher höhere Polarisationsbeiträge vorliegen. Die Ergebnisse bei niedrigeren Zeitkonstanten stimmen hierbei gut mit denen aus dem Frequenzbereich überein. Um die SoC-Abhängigkeit der Ergebnisse des Pulstests zu analysieren, ist eine Normierung auf den Ruhespannungswert notwendig. Die Ergebnisse in Abbildung 5.3 (c) zeigen einen qualitativ gleichwertigen

Verlauf der Relaxation. In der tDRT (vgl. Abbildung 5.3(d)) kommt es in Abhängigkeit des SoCs zu einer verschwommenen Verteilung ohne ausgeprägte Peaks, wobei die Amplitude der Polarisation tendenziell mit sinkendem SoC abnimmt.

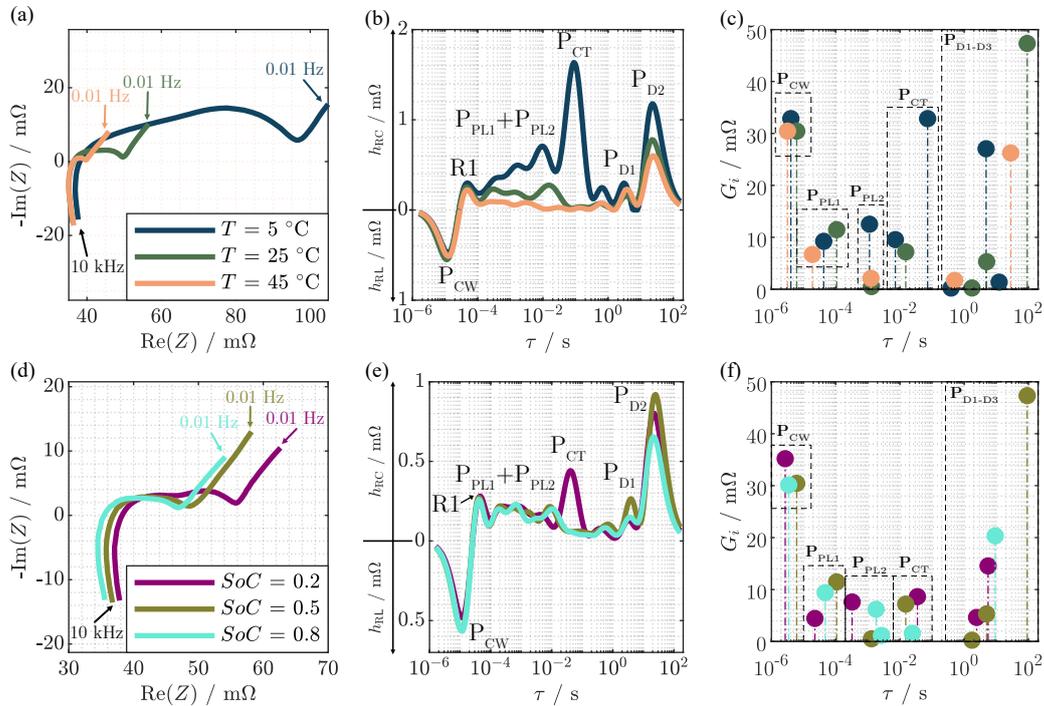


Abbildung 5.2: Nyquist-Diagramm (a), DRT ermittelt durch gDRT (b), DRT ermittelt durch LM (c) für unterschiedliche Temperaturen bei einem SoC von 50 % sowie Nyquist-Diagramm (d), DRT ermittelt durch gDRT (e) und DRT ermittelt durch LM (f) für unterschiedliche SoCs bei einer Temperatur von 25 °C.

Im Folgenden werden die Prozesse mit P, die zugehörigen Zeitkonstanten mit τ und die Polarisationsbeiträge mit G bezeichnet. Zur besseren Übersicht der Charakterisierung wird eine Einteilung anhand der elektrischen und physikochemischen Prozesse vorgenommen:

Elektrische und magnetische Effekte Der Prozess P_{CW} stellt die ohmsch-induktive Polarisierung mit einer Zeitkonstante von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ s dar und lässt sich im Wesentlichen auf die Wicklung der zylindrischen Zelle zurückführen [28, 142, 206]. Dieser Prozess ist unabhängig von dem SoC und der Temperatur (vgl. Abbildung 5.2 (d) und (f)). Bei Zeitkonstanten von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ s ist der R_1 Peak in der gDRT zu erkennen. Dieser ist ebenfalls unabhängig von dem SoC und der Temperatur. In diesem Zeitbereich sind typischerweise die Leitfähigkeit und Prozesse an der Grenzfläche zwischen Partikeln zu beobachten [22, 29]. Es ist jedoch zu beachten, dass die Verteilungsfunktion an dieser Stelle von resistiv-induktivem zu resistiv-kapazitivem Verhalten wechselt. Angesichts der hohen Polarisation und der geringen Breite des Peaks ist es daher wahrscheinlicher, dass dieser ein Artefakt der Regularisierung darstellt. Weiterhin erscheint das R_1 Peak nicht in der DRT, welche anhand der LM ermittelt worden ist, was ebenfalls auf einen Regularisierungseffekt hinweist. Es erfolgt daher keine weitere Interpretation dieses Peaks.

Ladungsdurchtritt und Doppelschicht Zur Identifizierung der Prozesse, welche durch Ladungstransfer und Doppelschichteffekte an den Grenzflächen von LIB-Elektroden verursacht werden, können drei

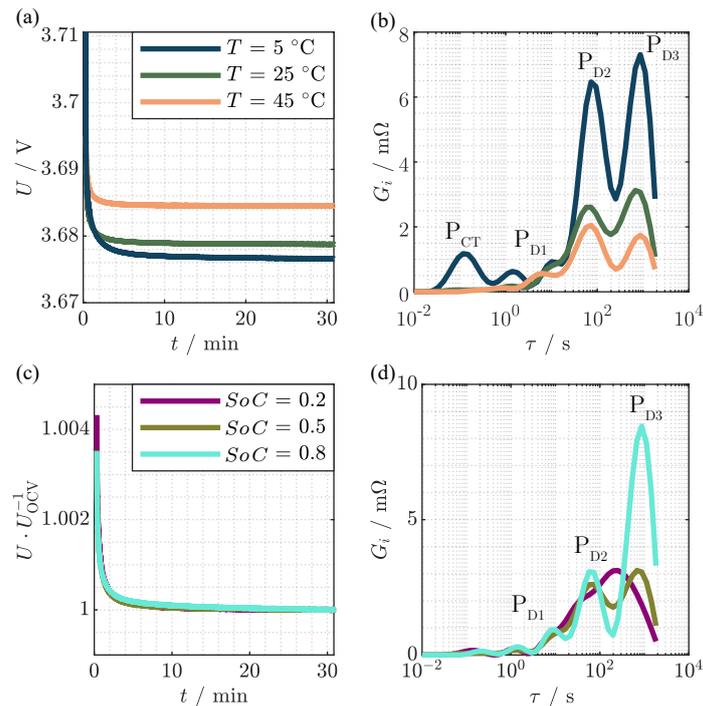


Abbildung 5.3: Relaxation nach dem Pulstest (a) und tDRT (b) für unterschiedliche Temperaturen sowie Relaxation nach dem Pulstest (c) und tDRT (d) für unterschiedliche SoCs.

wesentliche Hypothesen bezüglich der Polarisierungseffekte herangezogen werden. Erstens lässt sich eine signifikante Korrelation von dem SoC feststellen [112, 142, 205]. Zweitens zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit mit Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 0,3 eV und 0,8 eV [40, 204, 206]. Drittens liegen die Zeitkonstanten zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ s und 1 s [22, 28, 29].

Die Betrachtung der gDRT in Abbildung 5.2 (e) zeigt, dass die einzige signifikante SoC-Abhängigkeit für den Prozess P_{CT} beobachtet werden kann. Eine Verringerung des SoC führt zu einem starken Anstieg der Polarisation, was ebenfalls durch das Entstehen eines zweiten Halbkreises im mittleren Frequenzbereich des Nyquist-Diagramms (vgl. Abbildung 5.2 (d)) sichtbar wird. Dieser Prozess weist zusätzlich die signifikanteste Abhängigkeit von der Temperatur auf. Die Zeitkonstanten verschieben sich hierbei für niedrigere Temperaturen zu höheren Werten. Die gleichen Effekte werden in ähnlicher Form ebenfalls durch die LM sichtbar (vgl. Abbildungen 5.2 (c) und (f)). Aufgrund der Verschiebung zu niedrigeren Zeitkonstanten ist der Prozess auch bei 5 °C in der tDRT bei ähnlichen Zeitkonstanten wie in der gDRT sichtbar. Weiterhin liegt die Zeitkonstante von P_{CT} ($1 \cdot 10^{-2}$ s bei Referenzbedingungen und $1 \cdot 10^{-1}$ s bei niedrigen Temperaturen) im Bereich der Zeitkonstanten des Ladungstransfers. Aus diesem Grund wird P_{CT} den Effekten des Ladungstransfers und der Doppelschicht an einer oder beiden Elektroden zugeordnet. Eine Unterscheidung zwischen Anode und Kathode ist aufgrund der ähnlichen Zeitkonstanten anhand der Vollzelloinformationen nicht ohne Einbezug von Halbzelloinformationen möglich [22, 112, 176, 205, 206].

Passivierungsschichten Für den Ladungstransport durch die Passivierungsschichten, wie der SEI oder der CEI, wird eine geringere Abhängigkeit von dem SoC angenommen als für die zuvor beschriebene Ladungstransferreaktion [142]. Darüber hinaus wird in der Literatur häufig eine niedrigere Zeitkonstante

angenommen [22,29,112], während die Temperaturabhängigkeit vergleichbar mit dem des Ladungstransfer ist [112,204,208]. Bei Betrachtung der gDRT in Abbildung 5.2 (b) und (e) ist daher anzunehmen, dass die Polarisation aufgrund der Passivierungsschichten im Bereich von P_{PL1} und P_{PL2} auftritt. Dies entspricht bei Referenzbedingungen einem Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ s und $5 \cdot 10^{-3}$ s. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der LM in Abbildung 5.2 (c) und (f) beobachtet.

Diffusion Die Festkörperdiffusion ist in LIB der langsamste Polarisationsprozess [22,28,29,206]. Diese treten in der DRT anhand mehrerer Peaks für einen einzelnen Diffusionsprozess auf, was die Interpretation deutlich erschwert [172,209]. Weiterhin weisen EIS-Messungen eine Minimalfrequenz auf, welche typischerweise im Millihertz-Bereich liegt [210] und können daher Diffusionsprozesse aufgrund ihrer hohen Zeitkonstanten nur teilweise erfassen. Aus diesem Grund werden Zeitbereichsmethoden zur Charakterisierung dieser angewandt [161,206,210]. Die Hauptpolarisationsbeiträge P_{D1} , P_{D2} und P_{D3} der tDRT in Abbildung 5.3 (b) und (d) werden den Diffusionsprozessen zugeordnet. Diese weisen steigende Beiträge für sinkende Temperaturen und höhere SoCs auf. Letzteres wird durch die stärkere Lithiierung der Anode begründet.

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die den einzelnen Peaks zugeordneten Prozesse und deren ungefähren Zeitkonstanten.

Tabelle 5.2: Zuordnung der Prozesse bei Referenzbedingungen (25 °C, 50 % SoC).

Peak	Prozess	Ungefähre Zeitkonstante
P_{CW}	Wicklung der Zelle	$< 5 \cdot 10^{-5}$ s
P_{PL1}	Passivierungsschichten	$1 \cdot 10^{-4}$ s
P_{PL2}	Passivierungsschichten	$1 \cdot 10^{-3}$ s
P_{CT}	Ladungsdurchtritt, Doppelschicht	$1 \cdot 10^{-2}$ s
P_{D1}	Diffusion	$1 \cdot 10^{-1}$ s
P_{D2}	Diffusion	1.8 s
P_{D3}	Diffusion	> 3 s

5.3 Kombinierte Prozessidentifikation

Die verschiedenen Methoden der DRT weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf, welche bereits zuvor in Tabelle 4.1 zusammengefasst wurden. Ein erster Ansatz zur Kombination von tDRT und DRT wurde von Schmidt et al. in [159] entwickelt. Aufgrund der Verwendung der klassischen DRT kann die Untersuchung von resistiv-induktiven Prozessen mit diesem Ansatz jedoch nicht durchgeführt werden. Weiterhin sind die Untersuchungen von Prozessen im mittleren Frequenzbereich aufgrund von Regularisierungseffekten nur begrenzt möglich. In dieser Arbeit werden daher die Methoden der gDRT, der tDRT und die LM kombiniert, um eine umfassende Prozessidentifikation zu ermöglichen. Hierzu wird die Komplementarität der unterschiedlichen Ansätze genutzt.

Die Methoden werden einzeln auf die vollständigen Messdaten angewandt und die jeweiligen DRTs separat berechnet. Anschließend werden im Post-Processing einzelne Frequenzausschnitte der DRT mit

den unterschiedlichen Methoden ausgewertet. Die Frequenzbereiche werden anhand charakteristischer Punkte in der DRT und der Impedanz klassifiziert, wobei die Vorteile jeder Methode berücksichtigt werden. Folglich wird die gDRT für das hochfrequente resistiv-induktive Verhalten der Impedanz verwendet, da dies die einzige Methode ist, die eine Analyse dieses Bereichs ermöglicht. Darüber hinaus wird diese auch zur Bestimmung der konzentrierten Elemente verwendet. Diese werden in dieser Arbeit jedoch nicht weiter interpretiert, da sie für die Prozessidentifikation und -analyse nur von untergeordneter Relevanz sind. Im mittleren Frequenzbereich wird aufgrund der einfacheren und genaueren Prozessidentifizierung die LM eingesetzt. Für niedrige Frequenzen, bei denen Diffusionsprozesse auftreten, wird die tDRT verwendet. Die Übergänge zwischen den jeweiligen Frequenzbereichen der Methoden werden anhand des Nulldurchgangs des Imaginärteils der Impedanz bei hohen Frequenzen und dem Niederfrequenzminimum dieser festgelegt. Da in dieser Arbeit eine hohe Anzahl von Zellen untersucht wird, werden die entsprechenden Frequenzpunkte anhand der Konfidenzintervalle der Impedanz bestimmt. Die Frequenzbereiche ergeben sich zu

$$\begin{cases} \text{gDRT} & f \geq 2.94 \text{ kHz}, \\ \text{LM} & 3.325 \text{ Hz} \leq f < 2.94 \text{ kHz} \text{ und} \\ \text{tDRT} & f < 3.325 \text{ Hz}. \end{cases} \quad (5.1)$$

Die Berechnung der Polarisationsbeiträge der Prozesse, welche anhand der gDRT und tDRT ermittelt werden, erfolgt anhand eines Peakfits. Die resultierenden Polarisationsbeiträge werden nachfolgend ebenfalls als G bezeichnet.

5.4 Statistische Analyse

In diesem Kapitel wird eine statistische Auswertung der Rohdaten der Messungen und der erzeugten DRTs mit Hilfe von Fehlergrenzen und Konfidenzintervallen vorgenommen. Nachfolgend wird die gleiche Analyse für die charakteristischen Prozesse mit zusätzlicher Untersuchung geeigneter statistischer Verteilungsfunktionen durchgeführt.

Zu Beginn wird geprüft, ob der Stichprobenumfang ausreichend ist. Hierbei wird eine erlaubte Fehlergrenze e von 5 % vorgegeben, welche anhand der Standardformel für unbekannte Populationen

$$e = \sqrt{\frac{z^2 \sigma(1 - \sigma)}{n}} \quad (5.2)$$

ermittelt wird. Hierbei beschreibt n die Stichprobengröße bzw. Anzahl und σ die Standardabweichung. Der z -Wert hängt von dem gewählten Konfidenzintervall ab und beträgt für das in dieser Arbeit gewählte 95% Konfidenzintervall 1.96. Die Fehlerspanne wird separat für Messungen im Frequenz- und Zeitbereich ermittelt und in beiden Fällen auf den Mittelwert normiert.

Konfidenzintervalle werden verwendet, um einen Bereich zu bestimmen, in welchem der wahre Wert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit liegt.

Das Konfidenzintervall x wird sowohl für die Messungen als auch für die DRTs anhand von

$$x = \mu \pm t_x \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (5.3)$$

ermittelt, wobei μ der Mittelwert und t_x der entsprechende Faktor der Anzahl der Messungen n ist. In dieser Studie wird hierbei für die gegebene Anzahl an Messungen $t_x = 1.9864$ ermittelt. Die Konfidenzintervalle werden separat für jeden Frequenzpunkt und unabhängig für den Real- und Imaginärteil der Impedanz und für jeden Abtastpunkt der Relaxation ausgewertet. Für die DRT werden durch die Konfidenzintervalle eventuelle negative Werte auf 0 gesetzt, um eine physikalische Interpretation dieser zu gewährleisten.

5.4.1 Messdaten und Verteilung der Zeitkonstanten

Im Zeitbereich werden die Konfidenzintervalle der Relaxation nach dem Pulstest in Abbildung 5.4 (a) dargestellt. Die Fehlermarge wird für den gesamten Bereich für jeden Zeitschritt ermittelt und weist einen maximalen Wert von 0.22 % auf, welcher unterhalb des zuvor gewählten Grenzwerts liegt. Die Standardabweichung der Relaxation wird in Abbildung 5.4 (c) dargestellt, wobei deutlich wird, dass diese mit Dauer der Relaxation zunimmt. Dieser Effekt wird auf die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Diffusion zwischen den Zellen zurückgeführt. Weiterhin weisen die Ruhespannungen der Pulstests minimale Abweichungen auf, was ebenfalls zu einer Abweichung der Relaxation führt. Es kommt zu einer maximalen Standardabweichung von 1.6 mV.

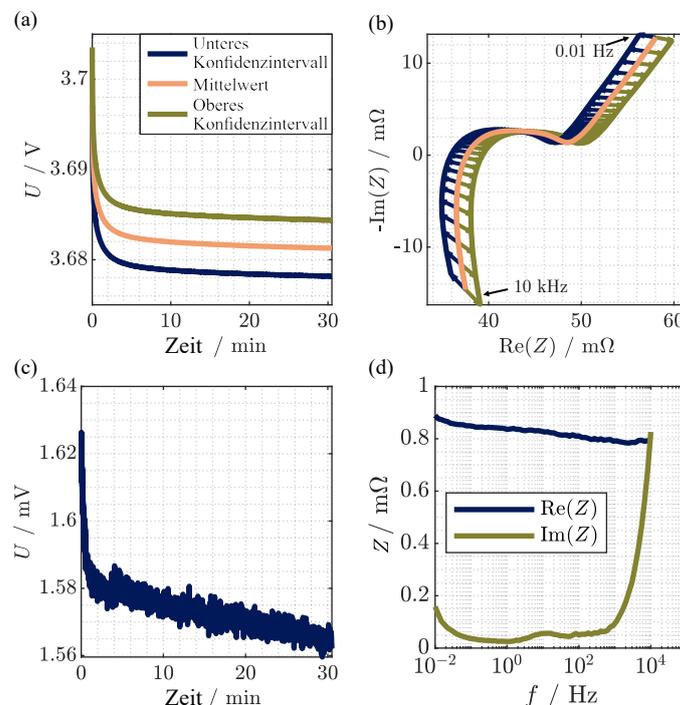


Abbildung 5.4: Konfidenzintervalle der Spannungsrelaxation nach dem Pulstest (a) und der Impedanz in der Darstellung als Nyquist-Diagramm (b), Standardabweichung der Spannungsrelaxation (c) und der Impedanz, separat für Real- und Imaginärteil (d).

Um die Konfidenzintervalle der Impedanz darzustellen, wird die Impedanz separat für den Real- und Imaginärteil ermittelt und als Vektor für jeden Frequenzpunkt in Abbildung 5.4 (b) aufgetragen. Das Nyquist-Diagramm zeigt, dass sich die beiden Konfidenzintervalle im mittleren Frequenzbereich erstmals schneiden und ein weiteres Mal im Bereich des Niederfrequenzminimums. Die Abbildung 5.4 (d) zeigt den Verlauf der Standardabweichungen in Abhängigkeit der Frequenz sowohl für den Real- als auch für den Imaginärteil. Die Standardabweichung des Realteils beträgt maximal $0.89 \text{ m}\Omega$ und nimmt bei höheren Frequenzen leicht ab. Die Standardabweichung des Imaginärteils zeigt für höhere Frequenzen einen höheren Wert als für niedrigere Frequenzen, wobei ein Maximum von $0.83 \text{ m}\Omega$ auftritt. Dieses abweichende hochfrequente Verhalten wird dem Messrauschen zugeordnet. Die Fehlermarge wird getrennt für den Real- und Imaginärteil ermittelt und beträgt 2.98% bzw. 10.22% im Maximalwert. Der hohe relative Wert für den Imaginärteil wird durch den Nulldurchgang der Absolutwerte begründet. Dies hat zur Folge, dass die relativen Werte außergewöhnlich hoch sind, während die absoluten Werte gering bleiben. Aus diesem Grund ist es nicht empfehlenswert, diesen Wert für die Fehleranalyse zu verwenden. Stattdessen wird sich auf den Mittelwert des Fehlers bezogen, welcher 3.4% beträgt. Folglich liegen sowohl die Werte des Real- als auch des Imaginärteils unter dem festgelegten Schwellenwert von 5% .

Die Konfidenzintervalle der tDRT werden in Abbildung 5.5 (a) dargestellt und zeigen eine ansteigende Abweichung von dem Mittelwert für steigende Zeitkonstanten. Diese Abweichungen sind direkt auf die steigenden Standardabweichungen in Abbildung 5.5 (d) zurückzuführen und stehen im Einklang mit dem Verlauf der Spannungsrelaxation. Der Maximalwert der Standardabweichung beträgt $2.7 \text{ m}\Omega$.

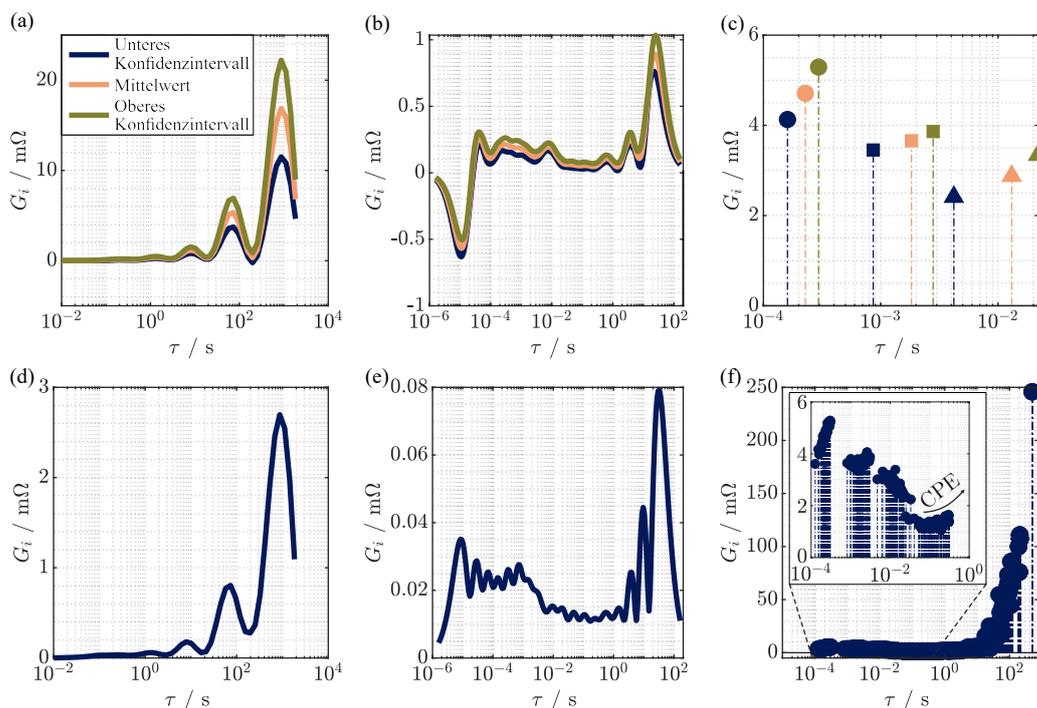


Abbildung 5.5: Konfidenzintervalle der tDRT (a), der gDRT (b) und der LM (c) sowie die Standardabweichung der tDRT (d), der gDRT (e) und die Ergebnisse der LM für alle Zellen (f).

Die Ergebnisse der gDRT in Abbildung 5.5 (b) zeigen im mittleren Frequenzbereich von 4 kHz bis 0.5 kHz eine Überlappung der Peaks, sodass keine klare Interpretation in diesem Bereich möglich ist. Allerdings sind im hohen und niedrigen Frequenzbereich die einzelnen Peaks auch in den Konfidenzintervallen deutlich zu erkennen. Die Standardabweichung der gDRT wird in Abbildung 5.5 (e) dargestellt und weist ungefähr den gleichen qualitativen Verlauf wie die gDRT auf. Die niedrigsten Werte werden im resistiv-induktiven Bereich erzielt, während die höchsten Werte im Bereich höherer Zeitkonstanten zu sehen sind. Die maximale Standardabweichung beträgt $0.079 \text{ m}\Omega$.

Die Ergebnisse der LM werden nur hinsichtlich der resistiv-kapazitiven Effekte ausgewertet. Folglich werden nur Prozesse mit positiven Zeitkonstanten ausgewertet, welche ebenfalls nicht als Jordan-Block auftreten. Somit werden Messrauschen, resistiv-induktive Effekte und konzentrierte Elemente von der Analyse ausgeschlossen. Die resultierende DRT für alle Zellen wird in Abbildung 5.5 (f) dargestellt. In der Vergrößerung wird hierbei deutlich, dass im mittleren Frequenzbereich drei diskrete Prozessgruppen entstehen, welche sich von dem CPE-Verhalten für höhere Zeitkonstanten separieren. Die Darstellung der Konfidenzintervalle dieser Prozesse wird Abbildung 5.5 (c) entnommen. Die Standardabweichungen betragen $0.29 \text{ m}\Omega$, $0.10 \text{ m}\Omega$ und $0.23 \text{ m}\Omega$ sowie $3.34 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $4.87 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ und $4.45 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ für P_{PL1} , P_{PL2} und P_{CT} .

Die Konfidenzintervalle der pOCV werden in Abbildung 5.6 (a) dargestellt. In dieser kommt es zu nur sehr geringen Abweichungen von den Mittelwerten der jeweiligen Spannungen. Ein ähnlicher Effekt ist für die DVAs im Lade- und Entladefall in Abbildung 5.6 (b) und (c) zu sehen. Hierbei kommt es zu den größten Abweichungen von dem Mittelwert in den Randbereichen und bei den charakteristischen Peaks. Dies ist ebenfalls den Standardabweichungen der DVAs in Abbildung 5.6 (e) und (f) zu entnehmen. Für die pOCV kommt es nur zu relativ geringen Standardabweichungen in Abbildung 5.6 (d), welche ihre maximalen Werte im Randbereich des niedrigen SoC aufweisen.

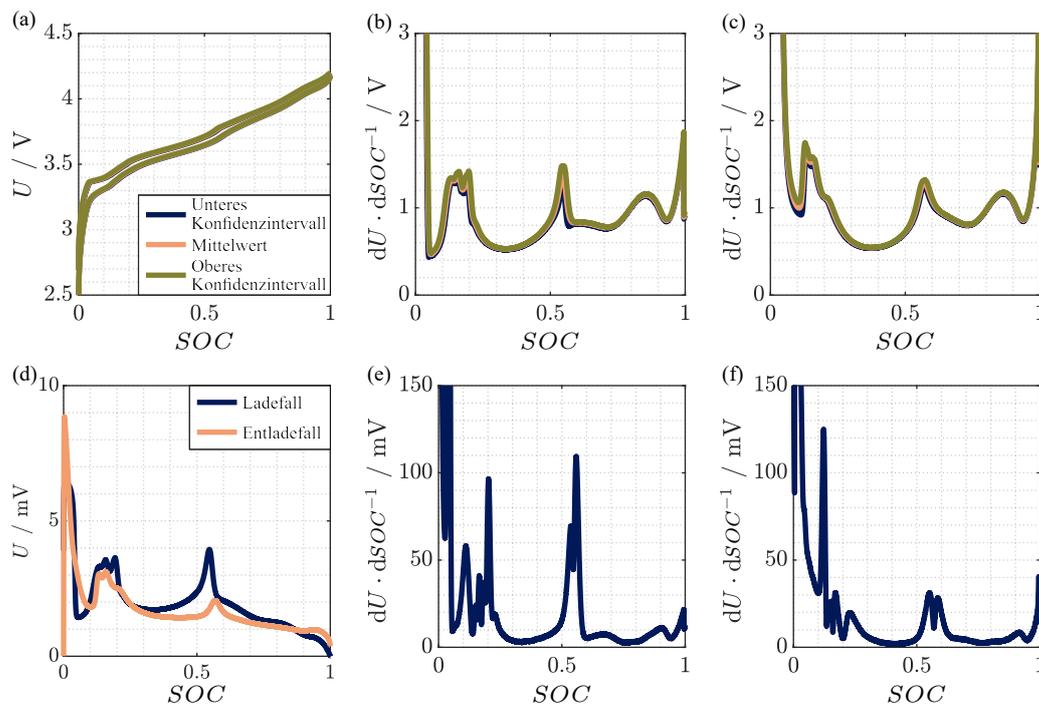


Abbildung 5.6: Konfidenzintervalle der pOCVs (a) und der DVAs im Lade- (b) und Entladefall (c) sowie die Standardabweichungen der pOCVs (d) und der DVAs im Lade- (e) und Entladefall (f).

Die Kapazitäten weisen einen Mittelwert von 3.29 Ah und 3.30 Ah sowie eine Standardabweichung von 0.0084 Ah und 0.0056 Ah für den Entlade- und Ladefall auf. Die entsprechenden Kapazitäten werden hierbei aus dem letzten CCCV-Zyklus bezogen.

5.4.2 Charakteristische Prozesse

Die Auswirkungen der Zellvariationen auf die Prozesseigenschaften, d. h. die Zeitkonstanten und die Polarisationsbeiträge, sind in Abbildung 5.7 als Boxplot dargestellt. Hierbei wird P zur Bezeichnung der Prozesse verwendet. Die Zeitkonstanten der Prozesse werden mit τ und die Polarisationsbeiträge mit G bezeichnet. Die Beiträge der Polarisation weisen nur minimale Schwankungen auf, wobei die Prozesse P_{L2} und P_{D2} die geringsten Schwankungen aufweisen. Die Prozesse P_{L1} , P_{L2} und P_{CT} weisen im Vergleich zu den anderen Prozessen erhebliche Schwankungen ihrer Zeitkonstanten auf. Bei diesen handelt es sich um elektrochemische Prozesse, die stark von Schwankungen der Elektrodeneigenschaften der jeweiligen Zelle beeinflusst werden.

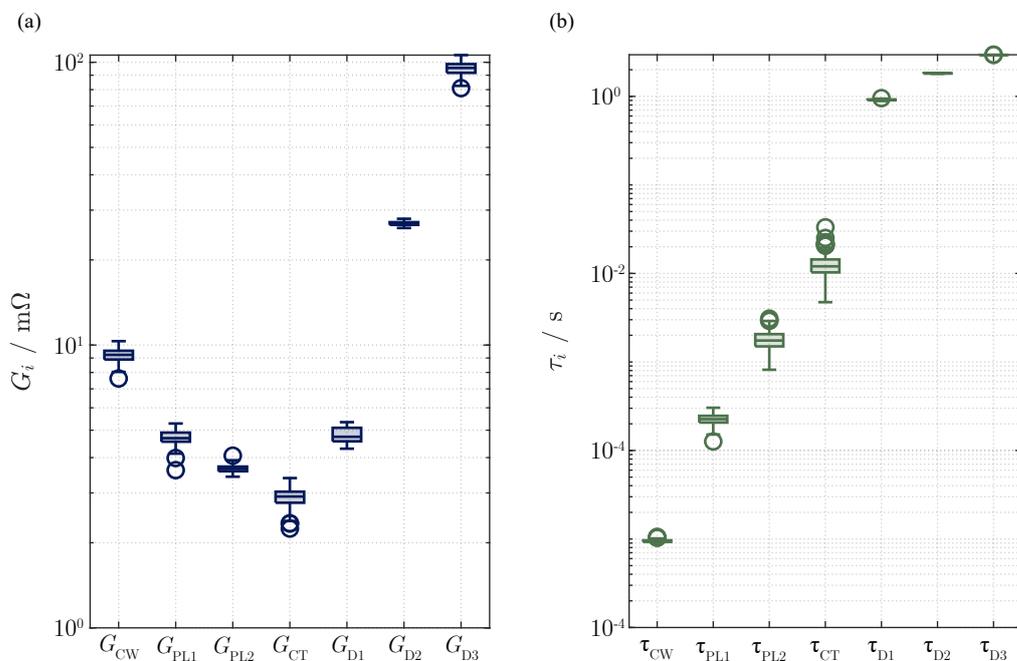


Abbildung 5.7: Boxplots der Polarisation (a) und Zeitkonstante (b) der analysierten Prozesse.

Um die in dieser Studie untersuchten CtCv z.B. in der Modellierung zu berücksichtigen und um effektive Diagnoseverfahren zu entwickeln, ist es notwendig, die möglichen Verteilungsfunktionen der Prozesse zu untersuchen. Daher wird in dieser Arbeit eine grafische und testgestützte Analyse der möglichen Verteilungsfunktionen der Polarisationsbeiträge und Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse durchgeführt. Zunächst werden die Schiefheits-Wölbungs-Diagramme, auch Cullen-Frey-Diagramme genannt, für alle Zeitkonstanten und Polarisierungen der jeweiligen Prozesse untersucht. Die entsprechenden Diagramme werden mit dem in [211] veröffentlichten R-Package erstellt. Diese Darstellung zeigt die theoretisch möglichen Bereiche der Wölbung und Schiefheit für verschiedene Verteilungsfunktionen sowie die der untersuchten Daten. Hierdurch kann die Anzahl der möglichen Verteilungsfunktionen auf eine bestimmte Teilmenge reduziert werden, um eine gezieltere Untersuchung zu ermöglichen. Diese ausgewählte

Teilmenge wird darauffolgend im zweiten Schritt anhand von grafischen Methoden hinsichtlich der bestgeeigneten Verteilungsfunktion untersucht. Abschließend erfolgt ein Hypothesentest und ein Vergleich mit den Ergebnissen der grafischen Methoden, um die jeweils bestmögliche Verteilungsfunktion zu identifizieren.

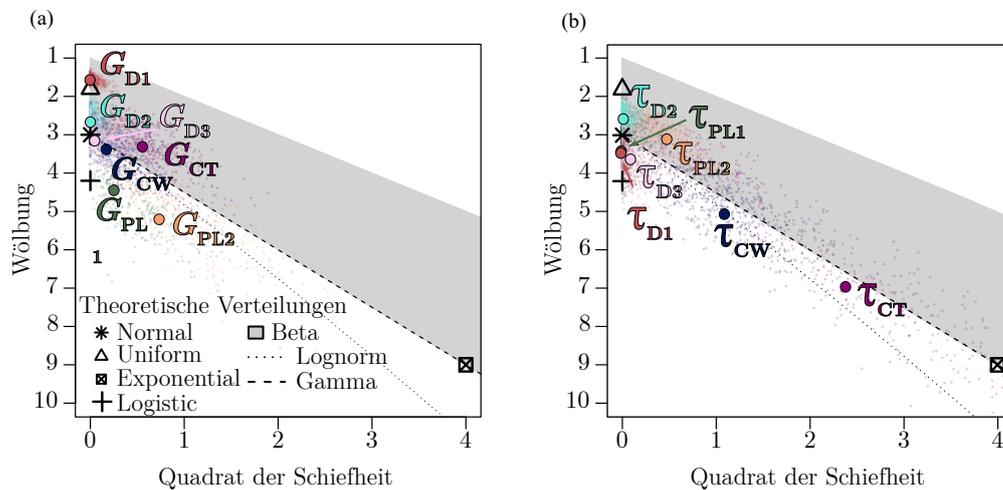


Abbildung 5.8: Cullen-Frey-Diagramm der Polarisationsbeiträge (a) und der Zeitkonstanten (b).

Eingrenzung der Verteilungsfunktionen für grafische Analyse Das Cullen-Frey-Diagramm für die Polarisationsbeiträge und für die Zeitkonstanten wird in Abbildung 5.8 (a) und (b) dargestellt. In diesem werden die möglichen Bereiche der Verteilungsfunktionen hinsichtlich Wölbung und dem Quadrat der Schiefeit dargestellt. Die Eintragung der empirischen Daten in das Diagramm ermöglicht eine Eingrenzung der möglichen Verteilungsfunktionen für eine grafische Analyse. Liegen die Datenpunkte nahe einer Verteilungsfunktion oder folgen deren Trend, kann die Annahme getroffen werden, dass diese durch die entsprechende Verteilungsfunktion beschrieben werden können. Die Weibullverteilung wird in dieser Abbildung nicht dargestellt, da sie in der Nähe der Gamma- und Lognormverteilung liegt und nicht von diesen unterschieden werden kann. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass diese im zweiten Schritt der Analyse dennoch berücksichtigt wird. Die Daten der Prozesse werden als größerer Punkt angegeben, während die Bootstrap-Werte transparent dargestellt werden. Die Bootstrap-Werte werden hierbei durch wiederholtes Ziehen von Stichproben mit Zurücklegen aus der ursprünglichen Stichprobe ermittelt, um Unsicherheiten zu quantifizieren. Der entsprechende Vorgang wird 500 mal durchgeführt.

Die Cullen-Frey-Diagramme zeigen, dass die untersuchten Prozesse keine eindeutige Beziehung zu einer bestimmten Verteilungsfunktion aufweisen. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Oberflächenprozesse P_{CT} , des P_{PL1} und des P_{PL2} die größte Verteiltheit der Schiefeit der Polarisationsbeiträge aufweisen. Die Werte für die Wölbung und Schiefeit sind für gleiche Prozesse in Bezug auf Zeitkonstanten und Polarisation unterschiedlich, weshalb eine getrennte Betrachtung dieser erforderlich ist.

Für G_{PL1} werden beispielsweise die Lognorm-, Normal-, Gamma- und Weibullverteilung zur grafischen Analyse herangezogen. Die Bootstrap-Werte weisen einen vergleichbaren Verlauf zu den ausgewählten Verteilungsfunktionen auf. Weiterhin kommt es zu einer Anhäufung der Bootstrap-Werte um die Normalverteilung herum, weshalb diese ebenfalls berücksichtigt wird.

Grafische Analyse Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in der nachfolgenden Analyse lediglich die Polarisation des Prozesses P_{CW} untersucht. Die Ergebnisse der grafischen Analyse der anderen Prozesse sind dem Anhang C.1 zu entnehmen. Die Parameter der Verteilungsfunktionen werden anhand des Matlab-Befehls *fitdist* ermittelt. Das Histogramm zusammen mit den berücksichtigten Verteilungsfunktionen wird in Abbildung 5.9 (a) dargestellt. Die Gamma-, Lognorm- und Normalverteilungen überlappen in dieser Darstellung, was auf eine minimale Abweichung zwischen diesen hinweist. Abweichend davon zeigt die Weibullverteilung einen Versatz zu Werten mit höherer Polarisation.

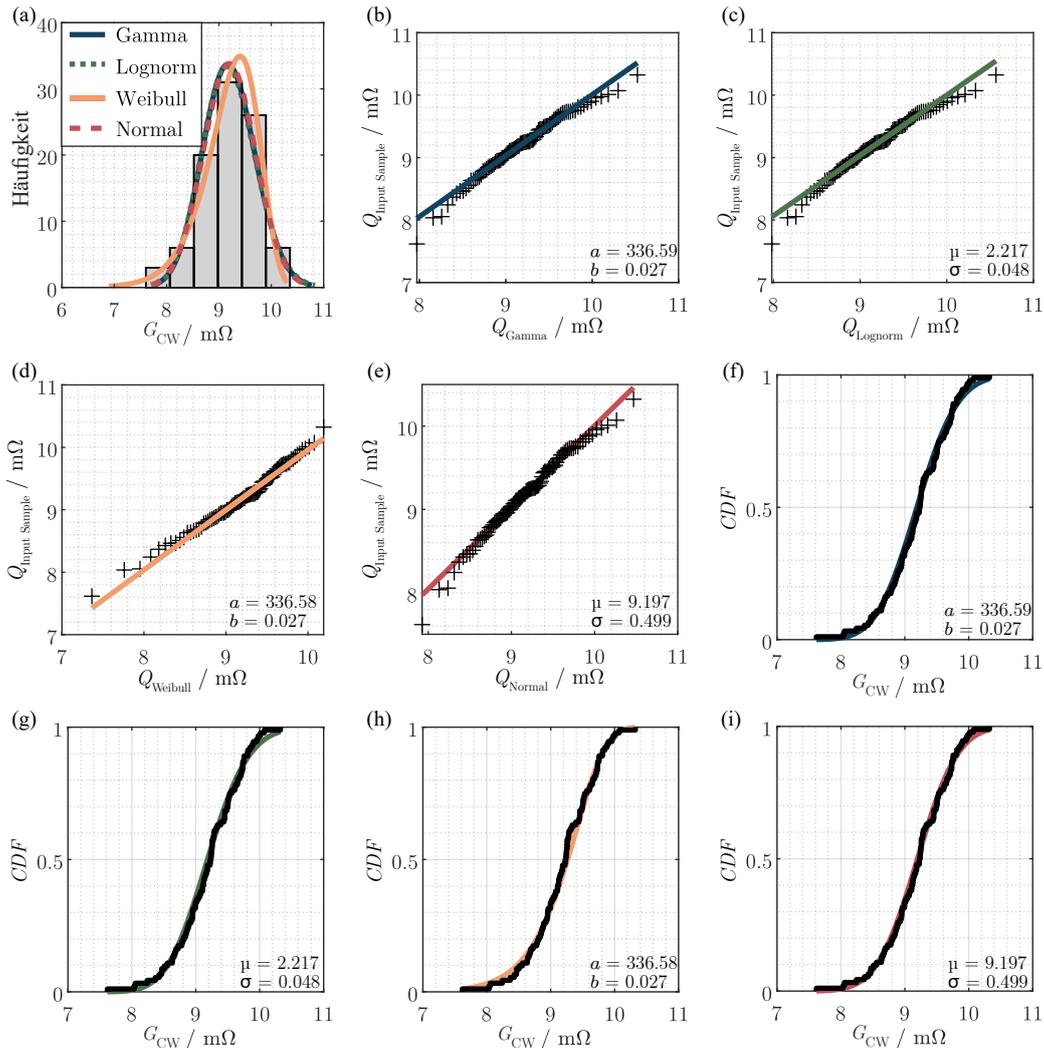


Abbildung 5.9: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q-Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c), Weibull- (d) und Normalverteilung (e), CDF der Gamma- (f), Lognorm- (g), Gamma- (h) und Normalverteilung (i) der Polarisation des Prozesses P_{CW} .

Die Quartile der Daten werden zusätzlich anhand von Q-Q-Diagrammen mit denen der ermittelten Verteilungsfunktionen verglichen und in Abbildung 5.9 (b) bis (e) dargestellt. Für die Lognorm-, Gamma- und Normalverteilung kommt es hierbei zu ähnlichen Verläufen. Alle drei Verteilungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der ermittelten Verteilungsfunktion. Lediglich in den Randbereichen weichen sie ab. Im Gegensatz dazu zeigt das Q-Q-Diagramm der Weibullverteilung eine höhere Abweichung, insbesondere in Bereichen der niedrigeren Quartile.

Die in Abbildung 5.9 (f) bis (i) dargestellte kumulierte Verteilungsfunktion (engl. cumulative density function (CDF)) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Daten für alle vier betrachteten Verteilungsfunktionen. Allerdings kommt es bei der Weibullverteilung zu einer kleineren Abweichung im Bereich der mittleren Polarisationswerte. Die grafische Analyse erlaubt folglich keine endgültige Bestimmung der Verteilungsfunktion. Dennoch weist die Weibullverteilung im Vergleich zu den anderen drei betrachteten Verteilungsfunktionen eine schlechtere Übereinstimmung auf.

Hypothesentest Die Anpassung der empirischen Datensätze an die zu untersuchenden Verteilungsfunktionen werden mithilfe des Kolmogorov-Smirnov-Tests (KST) geprüft. Dieser statistische Test dient der Beurteilung der Anpassungsqualität zwischen den beobachteten Daten und der angenommenen Verteilung. Hierzu wird der maximale Abstand d der CDF und der Referenzverteilung g bestimmt durch

$$d = \max_x |CDF(x) - g(x)|. \quad (5.4)$$

Sofern der ermittelte Wert nahe null ist, sind die beiden Funktionen übereinstimmend. Dementsprechend können die folgenden beiden Hypothesen H formuliert werden:

$$H_0 : CDF(x) = g(x) \quad (5.5)$$

$$H_1 : CDF(x) \neq g(x) \quad (5.6)$$

Das bedeutet, dass die Nullhypothese als gültig angesehen wird, wenn der Wert von d einen bestimmten Schwellenwert d_{th} nicht überschreitet. Dieser Wert kann anhand unterschiedlicher Methoden ermittelt werden. In dieser Arbeit wird der Ansatz nach Mason und Bell aus [212] gemäß

$$d_{th} = \frac{0.819}{\sqrt{n} - 0.01 + \frac{0.83}{\sqrt{n}}} \quad (5.7)$$

verwendet. Es ist wichtig zu beachten, dass die Wahl der geeigneten Formel von der gewünschten Höhe des Typ-1-Fehlers (α -Fehler) abhängt. In dieser Studie wird ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ verwendet. Es ergibt sich somit für die Analyse von $n = 92$ Zellen ein Schwellenwert von $d_{th} = 0.0847$. Zusätzlich zur Überprüfung des d -Werts erfolgt eine Analyse des p_{kst} -Werts, welcher die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass die beobachtete Stichprobe zufällig auftritt. Folglich weisen höhere p_{kst} -Werte auf die Akzeptanz der Nullhypothese hin, sofern diese den vorgegebenen α -Wert überschreiten. Der Hypothesentest wird für alle Verteilungen des Cullen-Frey-Diagramms mit Ausnahme der Gleichverteilung, der Exponentialverteilung und der Betaverteilung durchgeführt. Der Grund hierfür ist, dass der Hypothesentest zu anderen Ergebnissen führen kann als die grafische Analyse. Der Ausschluss der Betaverteilung wird damit begründet, dass für diese Funktionswerte von 0 bis 1 vorliegen müssen, was für das zuvor beschriebene Problem nicht der Fall ist. Die Gleichverteilung setzt konstante Werte voraus, was ebenfalls nicht gegeben ist. Die Exponentialverteilung weist extrem hohe Werte der Schiefeit und Wölbung auf, was für keine der betrachteten Prozesseigenschaften der Fall ist.

Die p_{kst} -Werte des KST werden in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die entsprechend zugehörigen d -Werte können dem Anhang C.2 entnommen werden. Für die Polarisation von P_{CW} ergibt sich ein d Wert

Tabelle 5.3: $p_{k_{st}}$ -Werte des KST für unterschiedliche Verteilungsfunktionen.

	Normal	Weibull	Lognorm	Gamma	Logistic	Höchster $p_{k_{st}}$ -Wert
G_{CW}	0.9775	0.4321	0.8835	0.9276	0.0485	Normal
τ_{CW}	0.5422	0.0009	0.6011	0.6030	0.7228	Logistic
G_{PL1}	0.7029	0.4571	0.5381	0.6149	0.8892	Logistic
τ_{PL1}	0.6382	0.2672	0.5228	0.5960	0.7208	Logistic
G_{PL2}	0.6319	0.0089	0.6904	0.6921	0.6993	Logistic
τ_{PL2}	0.1912	0.1592	0.7777	0.6028	0.5775	Lognorm
G_{CT}	0.0742	0.5420	0.0278	0.0400	0.4588	Weibull
τ_{CT}	0.0125	0.0101	0.2512	0.1240	0.4260	-
G_{D1}	-	-	-	-	-	keiner - bimodal
τ_{D1}	0.4475	0.2548	0.4165	0.4162	0.3856	-
G_{D2}	0.9826	0.2686	0.9919	0.9889	0.9657	Lognorm
τ_{D2}	0.8809	0.4219	0.8902	0.8806	0.8940	Logistic
G_{D3}	0.9751	0.7017	0.9682	0.9801	0.9172	Gamma
τ_{D3}	0.7192	0.0732	0.7220	0.7404	0.9979	Logistic

von 0.0892 für die Weibullverteilung, welcher den zuvor festgelegten Schwellenwert d_{th} überschreitet. Folglich wird die Nullhypothese abgelehnt, was bedeutet, dass die Daten nicht adäquat durch die Weibullverteilung beschrieben werden können. Die Werte der Lognorm-, Gamma- und Normalverteilung liegen unter dem Schwellenwert und verletzen somit nicht die Nullhypothese. Die Betrachtung der $p_{k_{st}}$ -Werte zeigt, dass die Weibullverteilung deutlich kleinere Werte aufweist als die anderen Verteilungen. Der $p_{k_{st}}$ -Wert der Weibullverteilung liegt zwar über dem zuvor definierten α -Wert, aufgrund des zu hohen d -Werts und der im Vergleich zu den anderen untersuchten Verteilungsfunktionen deutlich geringeren Signifikanz wird sie jedoch von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen. Aufgrund des niedrigsten d_{th} -Werts und des höchsten $p_{k_{st}}$ -Werts wird die Normalverteilung als bevorzugte Verteilungsfunktion für die Polarisation des Prozesses P_{CW} gewählt. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass auch die Lognorm- oder Gammaverteilung geeignete Alternativen darstellen. Diese Analyse wird analog für alle Polarisationen und Zeitkonstanten durchgeführt und die Ergebnisse sind Tabelle 5.3 zu entnehmen. Bei der Untersuchung sowohl der höchsten $p_{k_{st}}$ - als auch der niedrigsten d -Werte ergibt sich dieselbe Verteilung für die Zeitkonstanten und Polarisationen von P_{PL1} . Interessanterweise gibt es nur eine geringe Abweichung von dem höchsten $p_{k_{st}}$ -Wert für die Lognormverteilung der Polarisationen von P_{PL2} . Daher ist diese ebenfalls eine geeignete Verteilungsfunktion für diesen Prozess, was erneut zu gleichen Verteilungen für die Zeitkonstanten und Polarisationen führt. Ein ähnliches Verhalten kann ebenfalls für P_{D2} und P_{D3} ermittelt werden. Es lässt sich somit schlussfolgern, dass die Zeitkonstanten und Polarisationen dieser Prozesse eine ähnliche Verteilung aufweisen.

Eine Abweichung von diesem Verhalten ist für P_{CW} , P_{CT} und P_{D1} zu beobachten. Im Falle von P_{CW} könnte dies möglicherweise daran liegen, dass es sich im Gegensatz zu den anderen Prozessen um ein elektrisches Verhalten handelt. Für P_{CT} kann keine Verteilungsfunktion für die Zeitkonstanten ermittelt werden. Allerdings ist der entsprechende d -Wert der Weibullverteilung sehr nahe am Schwellenwert. Das bedeutet, dass die Annahme einer ähnlichen Verteilungsfunktion ebenfalls gültig sein könnte. Für P_{D1} zeigen weder die Zeitkonstante noch die Polarisation eine klare Verteilungsfunktion. Die Histogrammanalyse der Polarisation zeigt eine bimodale Verteilung, die durch einen Multimodentest im Anhang C.1 dieser Arbeit bestätigt wird. Für das bimodale Verhalten kann es mehrere Gründe geben. Eine mögliche

Ursache könnte eine Überschneidung des CPE-Verhaltens der Diffusion mit einem anderen Prozess sein, wie es zum Beispiel in [96] beschrieben wird. Ein weiterer möglicher Grund könnte sein, dass die Zellen aus verschiedenen Chargen stammen. Diese können, wie in [184] beschrieben, leicht unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Für die Zeitkonstanten ist zu bemerken, dass der d -Wert der Normalverteilung leicht unterhalb des Schwellenwerts liegt. An dieser Stelle ist es wichtig klarzustellen, dass die unergiebige Identifikation einer Verteilungsfunktion nicht bedeutet, dass keine gültige Verteilungsfunktion existiert. Vielmehr bedeutet es, dass die untersuchten Verteilungsfunktionen zur Beschreibung der Daten unzureichend sind. Es ist daher plausibel, dass alternative Funktionen eine bessere Beschreibung ermöglichen. Verteilungsfunktionen mit einer höheren Anzahl an Parametern können beispielsweise eine passendere Anpassung an die Daten bieten.

Des Weiteren wird die Grundannahme einer Normalverteilung überprüft, welche oft für CtCv getroffen wird. Die Ergebnisse des KST zeigen, dass nur für G_{CW} die Normalverteilung als bevorzugte Verteilungsfunktion angenommen werden kann. Für G_{D1} , G_{CT} , τ_{PL2} und τ_{CT} kann diese sogar als mögliche Verteilungsfunktion ausgeschlossen werden.

Es kann somit festgehalten werden, dass die allgemeingültige Annahme der Normalverteilung nicht ausreichend ist, um den Einfluss von CtCv auf charakteristische Prozesse angemessen zu beschreiben.

5.5 Analyse der Prozesskorrelationen

Zur Analyse der Beziehung zwischen den unterschiedlichen Polarisierungen und Zeitkonstanten der Prozesse wird eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Hierbei wird in dieser Arbeit der Korrelationskoeffizient anhand der Spearman-Rang-Korrelation ermittelt. Dieser ist ein statisches Maß, ähnlich zu den von Rumpf et al. [184] verwendeten Pearson-Korrelationskoeffizienten. Der Hauptunterschied besteht darin, dass der Spearman-Koeffizient auf die Ränge der Daten angewendet wird und nicht auf die ursprünglichen Datenwerte. Der Rang beschreibt hierbei die Position der Datenpunkte in einer sortierten Liste von Werten. Er ist daher auch für nicht normalverteilte Daten und zur Bestimmung von Korrelationen, die nicht linear sind, anwendbar. Da die ermittelten Verteilungsfunktionen von der Normalverteilung abweichen, ist eine Anwendung des Spearman-Rang-Korrelationskoeffizienten ρ zwischen der Beobachtung a und b mit Hilfe von

$$\rho_{a,b} = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n m_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (5.8)$$

notwendig. Hierbei beschreibt m anhand von

$$m = \text{Rang}(a_i) - \text{Rang}(b_i) \quad (5.9)$$

die Differenz zwischen zwei Rängen der Beobachtung a und b . Der Korrelationswert kann im Bereich von 1 bis -1 liegen und beschreibt somit eine positive bzw. negative Korrelation. Höhere absolute $|\rho|$ -Werte zeigen eine starke Korrelation an, während niedrigere Werte eine geringe Korrelation beschreiben. [213, 214]

Abbildung 5.10 zeigt den Spearman-Rang-Korrelationswert für alle Kombinationen der Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträge der verschiedenen Prozesse. Sowohl der Füllgrad der Rechtecke als auch

die Farbe beschreiben den absoluten Wert des Korrelationskoeffizienten. Es werden zusätzlich die Datenverteilung und die Korrelationen anhand von zwei Beispielen gezeigt. Das erste zeigt eine starke absolute Korrelation ($\rho = -0.89$) zwischen G_{CT} und τ_{PL2} , wohingegen das zweite eine schwache absolute Korrelation ($\rho = -0.06$) zwischen G_{D1} und τ_{CT} zeigt. Die Datenverteilungen der restlichen Zeitkonstanten-Polarisationsbeitragskombinationen sind dem Anhang C.3 zu entnehmen. Im Allgemeinen weisen die meisten Kombinationen eine geringe Korrelation auf, allerdings gibt es auch einige starke Korrelationen. Diese treten in drei Gruppen von Prozessen auf, welche zwar untereinander eine starke Korrelation aufweisen, jedoch nicht stark mit den anderen Gruppen korrelieren. Diese sind Gruppe 1, die auf die Wicklung der Zelle zurückzuführen ist, Gruppe 2, die die Oberflächenprozesse umfasst und Gruppe 3, die die Diffusionsprozesse beinhaltet. Diese Beobachtung legt nahe, dass die Prozesse innerhalb dieser Gruppen durch dieselbe Ursache beeinflusst werden. Bei Kenntnis der zugrundeliegenden Ursache wäre eine gezielte Prozessoptimierung möglich. Im Folgenden werden die einzelnen Gruppen diskutiert und mögliche Erklärungen für die Ergebnisse der Korrelationsanalyse aufgezeigt.

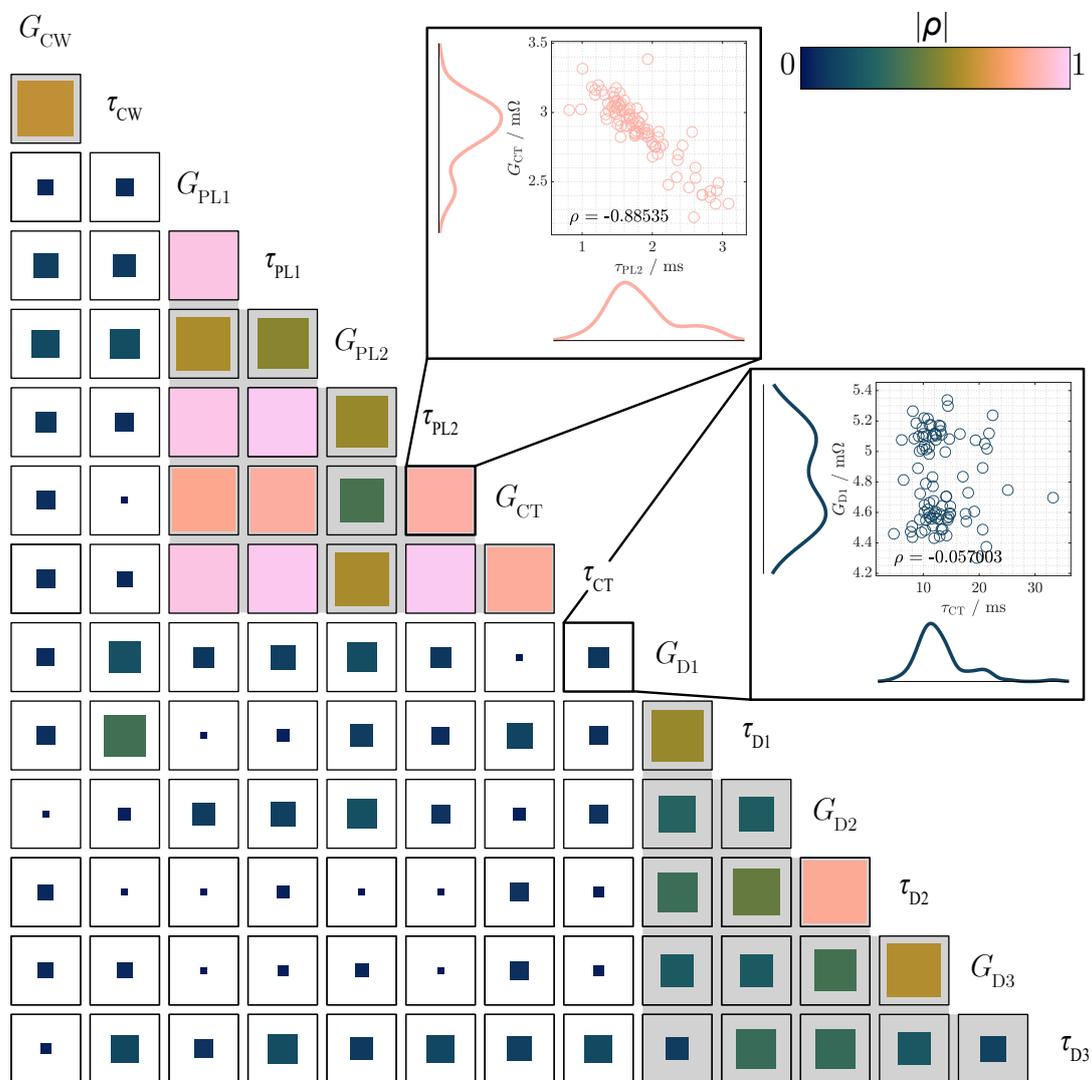


Abbildung 5.10: Korrelation zwischen den unterschiedlichen Zeitkonstanten und Polarisationsbeitragskombinationen. Die Farbe und der Füllgrad sind proportional zum absoluten Wert des Spearman-Rang-Koeffizienten.

Gruppe 1: Wicklung der Zelle Diese Gruppe beinhaltet G_{CW} und τ_{CW} , welche eine starke Korrelation aufweisen. Beide Prozesscharakteristiken werden auf die Zellwicklung zurückgeführt. Es besteht keine Korrelation mit anderen Zeitkonstanten oder Polarisationsbeiträgen. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Wicklung der Zellen der einzige rein elektrische Prozess ist, der untersucht wird. Dies ist außerdem der einzige Prozess, der bei der Zellmontage stark beeinflusst wird, nicht aber bei der Elektrodenherstellung.

Gruppe 2: Oberflächenprozesse Die Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträge der Prozesse P_{PL1} , P_{PL2} und P_{CT} sind in dieser Gruppe vorhanden. Sie weisen eine starke Korrelation miteinander auf und eine geringe Korrelation mit anderen Prozesscharakteristiken. Die Prozesse sind auf die elektrochemisch aktiven Grenzflächen, d.h. auf die Passivierungsschicht und den Ladungstransfer, zurückzuführen. Diese Korrelation lässt sich damit begründen, dass der Ladungstransfer und der Ladungstransport durch die Passivierungsschichten, aufgrund ihrer gemeinsamen Schnittstelle, miteinander verbunden sind [215–217]. Besonders auffällig sind die starken Korrelationen und unterschiedlichen Formen der Korrelationen zwischen $G_{PL1} \leftrightarrow \tau_{CT}$, $\tau_{PL1} \leftrightarrow \tau_{CT}$ und $\tau_{PL2} \leftrightarrow \tau_{CT}$ sowie zwischen $G_{PL1} \leftrightarrow G_{CT}$ und $\tau_{PL1} \leftrightarrow G_{CT}$. Beispielsweise ist die Korrelation zwischen $G_{PL1} \leftrightarrow \tau_{CT}$ stark nichtlinear, wofür eine Vielzahl an physikalischen Ursachen verantwortlich sein kann. Die Korrelation von $G_{PL1} \leftrightarrow \tau_{CT}$ und $\tau_{PL1} \leftrightarrow G_{CT}$ könnte auf eine verbesserte Elektrodenstruktur zurückgeführt werden, die ein optimiertes Verhältnis zwischen elektrischer und ionischer Leitung ermöglicht. Beide Ursachen könnten zu einer größeren zugänglichen aktiven Oberfläche führen. Dies könnte durch eine optimierte Stromverteilung innerhalb der Elektrode erreicht werden, was zu geringeren Verlusten bei den Grenzflächenprozessen führt [218–220]. Es ist im Rahmen dieser Analyse nicht möglich, die genaue Ursache für die beobachtete Korrelation zu ermitteln. Die Anwendung der vorgestellten Methode auf systematisch variierte Elektrodendesigns könnte weitere Korrelationen aufdecken und helfen, physikalische Ursachen zu isolieren.

Gruppe 3: Diffusionsprozesse Diese Gruppe umfasst P_{D1} , P_{D2} und P_{D3} . Im Vergleich zu den vorherigen Gruppen sind die Korrelationen innerhalb dieser Gruppe weniger deutlich, aber immer noch signifikant höher als die Korrelationen mit den anderen identifizierten Gruppen. Die Prozesse in der Gruppe werden der Diffusion zugeordnet. Die Zuordnung von Material- oder Elektrodeneigenschaften ist aufgrund mehrerer möglicher Einflussfaktoren schwierig. Die getrennten Prozesse können durch unterschiedliche Materialien, wie z.B. Graphit und Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid, verursacht werden oder innerhalb desselben Materials auftreten, z.B. aufgrund stark verteilter Partikelgrößen. Letzteres könnte die beobachtete Korrelation zwischen den Diffusionsprozessen erklären, da sich Abweichungen in der Partikelgrößenverteilung einer Elektrode auf alle diese Peaks gleichzeitig auswirken würden. Die Diffusion könnte aufgrund ähnlicher Diffusionskoeffizienten an beiden Elektroden mit ähnlichen Zeitkonstanten auftreten [221–224]. Halbzellmessungen können helfen, zwischen einzelnen Beiträgen zu unterscheiden und weitere Erkenntnisse zu Herstellungseinflüssen zu identifizieren. Jedoch liegt dies außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

5.6 Diskussion

Zur Verbesserung der Prozessidentifikation unter Berücksichtigung von CtCv wird in diesem Kapitel ein neuer kombinierter Ansatz entwickelt. Dieser vereint die Vorteile der gDRT, der tDRT und der LM. Jede Methode wird einzeln auf den gesamten Datensatz angewandt und die DRT wird nachfolgend unter Berücksichtigung definierter Frequenzbereiche aus den drei Methoden zusammengesetzt. Hierdurch wird eine präzisere und umfangreichere Analyse der zugrundeliegenden Prozesse ermöglicht.

Die Methode wird auf 92 kommerzielle LIB des Typs Panasonic NCR 1860B angewandt. Die identifizierten Prozesse werden zunächst anhand einer Temperatur- und SoC-Variation charakterisiert und nachfolgend hinsichtlich ihrer statistischen Eigenschaften untersucht. Dazu werden mögliche Verteilungsfunktionen mit einer grafischen Methode und einem Hypothesentest ermittelt. Bei der grafischen Methode erfolgt die Auswertung eines Cullen-Frey-Diagramms, um die Anzahl möglicher Verteilungsfunktionen einzugrenzen. Die vielversprechendsten Verteilungsfunktionen dieses Diagramms werden nachfolgend anhand der CDF-Verteilungsfunktion und eines Q-Q-Diagramms analysiert. Für den Hypothesentest wird ein KST verwendet und die resultierenden p_{kst} und d -Werte werden analysiert. Die Ergebnisse beider Analysen zeigen, dass die meisten Verteilungsfunktionen für die Zeitkonstanten und die Polarisationsbeiträge sehr ähnlich oder sogar teilweise gleich sind. Weiterhin ist in den meisten Fällen die Normalverteilung nicht die bestgeeignete Verteilungsfunktion und kann sogar in vier Fällen als mögliche Verteilungsfunktion ausgeschlossen werden. Somit kann die häufig getroffene Annahme der Normalverteilung für die hier vorliegenden Daten widerlegt werden. Diese Erkenntnis unterstreicht die Notwendigkeit einer genauen statistischen Analyse bei der Untersuchung von CtCv. Ebenfalls wird die Bedeutung von Hypothesentests hervorgehoben, welche in vielen Publikationen vernachlässigt werden und was somit Raum für Fehlinterpretationen schafft. Die in dieser Arbeit beschriebene Vorgehensweise bietet durch die klar strukturierte Methodik einen Lösungsansatz, welcher sich mit geringem Aufwand auf andere Fragestellungen in der Batterietechnik übertragen lässt.

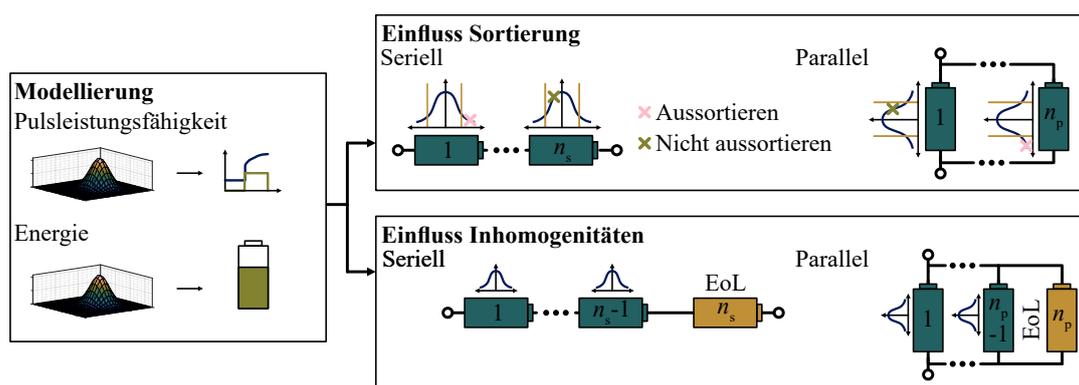
Für die Korrelationsanalyse der Zeitkonstanten und der Prozesse wird der Spearman-Rang-Korrelationskoeffizient herangezogen. Der Grund hierfür ist die Anwendbarkeit auf nicht normalverteilte Daten und nichtlineare Zusammenhänge. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung können anhand der Korrelationskoeffizienten drei charakteristische Gruppen identifiziert werden, die in hohem Maße miteinander korrelieren, jedoch keine signifikante Korrelation mit den übrigen Gruppen aufweisen. Hierbei handelt es sich um die Gruppen der Zellwicklung, der Oberflächenprozesse und der Diffusion. Es werden mögliche physikochemische Gründe für diese Aufteilung aufgezeigt. Für eine detaillierte Analyse ist jedoch die Durchführung zusätzlicher Experimente und die Analyse von Informationen auf Halbzellebene erforderlich.

Zusammenfassend leistet die vorliegende Untersuchung einen Beitrag zum besseren Verständnis von CtCv und deren Einfluss auf die Prozesse von LIB. Damit geht sie über den Rahmen von parametrischen Analysen und des Vertrauens in Normalverteilungen hinaus. Die gewonnenen Erkenntnisse können für verschiedene zukünftige Anwendungsgebiete genutzt werden. Zu diesen zählen z.B. die Verbesserung der Qualitätskontrolle in der Herstellung von LIB, die Analyse des Einflusses von Produktionsparametern auf Zelleigenschaften, die Entwicklung von Werkeingangstests in der Modulassembly oder die detaillierte Modellierung von Batteriemodulen und Systemen. Die Analyse von Einzelfrequenzanregungen verspricht aufgrund der vorliegenden Korrelationsgruppen einen vielversprechenden Ansatz für die

Entwicklung von schnellen Testverfahren. Sofern eine klare Korrelation zwischen den Prozessen und den Kapazitäten ermittelt werden kann, können diese Informationen zusätzlich als Grundlage für die Entwicklung eines beschleunigten Kapazitätstests herangezogen werden. Im Nachfolgenden wird ein Teil der Ergebnisse verwendet, um eine Simulation von Energien und Pulsleistungen auf Modulebene zu ermöglichen.

Kapitel 6

Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen



Inhalt

6.1	Modellierung der Pulsleistungsfähigkeit	76
6.2	Modellierung der Energie	81
6.3	Einfluss der Zellsortierung auf die Performance von Batteriemodulen	85
6.4	Einfluss von Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen	89
6.5	Diskussion	92

Die Auswirkungen von Zellvariationen auf unterschiedliche Verschaltungstopologien wurden in der Literatur bereits vielseitig untersucht. Der Einfluss unterschiedlicher Parametervariationen auf ein Batteriemodul mit 96 seriell verschalteten Zellen wurde hierbei von Zhou et al. in [225] betrachtet, um einen Zell-Symmetrierungs-Algorithmus zu entwickeln. Dubarry et al. [226] untersuchten die Auswirkungen verschiedener CtCv auf die Spannungsantwort und die Kapazität. Sie stellten fest, dass die Auswirkungen von CtCv bei parallelen Verschaltungen aufgrund des Balancings viel geringer sind als bei seriellen

Verschaltungen. Luan et al. [227] untersuchten die Kapazität und die Entladeleistung für verschiedene Batteriemodulkonfigurationen in vier verschiedenen Fällen von CtCv. Dabei konnten sie feststellen, dass die besten Ergebnisse für die parallel-serielle Konfigurationen erzielt werden. Kim und Choi [228] analysierten ebenfalls den Einfluss von CtCv anhand von sechs Performancegrößen. Die genannten Kriterien umfassen die Konsistenz der Stromverteilung, die Konsistenz der Entladung, die Notwendigkeit der Temperaturregelung, die Temperaturkonsistenz, die Kapazitätserhaltung sowie die Alterungskonsistenz. Eine exakte Definition der Merkmale erfolgt nicht. Zur Berechnung wurde ein neuartiger Modellierungsansatz eingeführt, der auf der Netzwerktheorie basiert. Weiterhin untersuchten sie den Einfluss der Ableiterposition auf die Performance von Batteriemodulen. In der Konsequenz kann ein guter Wissensstand über die Auswirkungen von CtCv auf unterschiedliche Eigenschaften verschieden konfigurierter Batteriemodule konstatiert werden. In der Literatur wurde bislang keine Untersuchung darüber durchgeführt, ob eine Sortierung der Zellen die Performance von Modulen verbessern kann. Zudem ist unklar, welchen Einfluss Ausreißer aus dieser CtCv auf die Eigenschaften von Batteriemodulen haben. Beide Aspekte könnten potentielle Anwendungsszenarien zur Entwicklung von Diagnosealgorithmen oder Qualitätskontrollen sein, welche ihre Anwendung sowohl beim Modulhersteller als auch beim Wiederaufbereiter finden könnten. Um ein realistisches Anwendungsszenario zu schaffen, wird die Performance in diesem Kapitel anhand der Größen der nutzbaren Energie und der Pulsleistungsfähigkeit bewertet. Die Untersuchungen werden auf serielle und parallele Verschaltungen begrenzt und als Machbarkeitsstudie interpretiert, um potentiell auch Vorteile in komplexeren Verschaltungen ableiten zu können. Die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen dienen daher als erster Einblick und grobe Abschätzung des Einflusses von Zellsortierungen und Inhomogenitäten auf die Performance. Zu diesem Zweck werden die Messungen der 92 Zellen aus der vorgelagerten Studie in Kapitel 5 herangezogen. Es erfolgt eine rein statistische Analyse, welche mögliche Einflüsse von Messrauschen, Temperaturschwankungen oder Kontaktwiderständen nicht berücksichtigt. Zur Ermittlung der Pulsleistungsfähigkeit und Energie werden zunächst vereinfachte Berechnungsmethoden eingeführt und nachfolgend die hierfür notwendigen Parameter anhand multivariater Normalverteilungen bestimmt. Dies erlaubt die Anwendung eines Monte-Carlo-Ansatzes zur Analyse der unterschiedlichen Batteriemodule, bei welchen neben der Parametervariation auch die Parameterkorrelation berücksichtigt wird.

Im Anschluss erfolgt eine Analyse des Einflusses unterschiedlicher Sortierungsgrade auf die Performance der beiden Verschaltungstopologien sowie eine Bilanzierung des hierfür erforderlichen Aufwands. Im weiteren Verlauf wird der Einfluss von Inhomogenitäten auf die Performance diskutiert. Eine Inhomogenität wird in dieser Arbeit als eine einzelne Zelle definiert, deren Eigenschaften, d. h. in dieser Analyse deren Parameter, maßgeblich von denen der anderen abweichen. Der entsprechende Einfluss wird in Bezug auf den Grad der Inhomogenität, d. h. in Bezug auf die Höhe der Abweichung der Parameter, untersucht. Das Kapitel schließt mit einer Diskussion der Ergebnisse.

6.1 Modellierung der Pulsleistungsfähigkeit

Die Pulsleistungsfähigkeit beschreibt die maximale Lade- bzw. Entladeleistung, mit der eine Zelle durch einen Strompuls belastet werden kann, ohne dass die Spannungsgrenzen verletzt werden [229, 230]. Diese kann entsprechend herangezogen werden, um die Leistungsfähigkeit einer Batterie zu bewerten. Die Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall PPC_{Ch} wird anhand des maximal möglichen Stroms I_{PPC} , bei

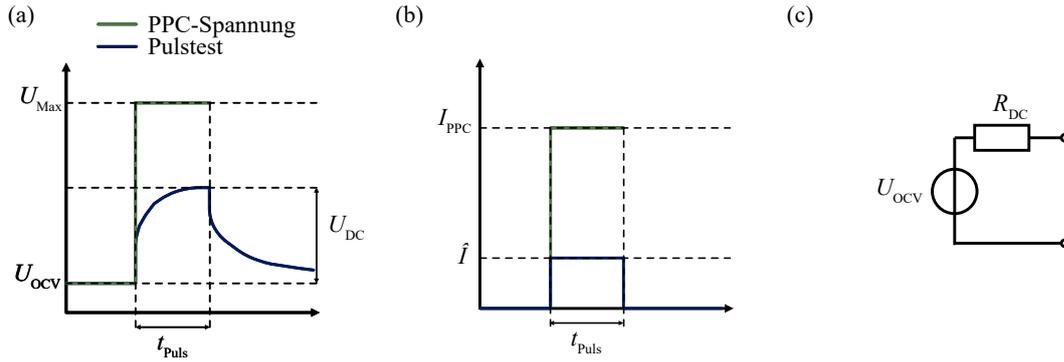


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Spannungsverlaufs (a) und des Stromverlaufs (b) zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit und stark vereinfachtes Ersatzschaltbildmodell des Pulstests (c).

welchem die obere Spannungsgrenze nicht überschritten wird, mit der maximalen Spannung U_{Max} gemäß

$$PPC_{Ch} = I_{PPC} \cdot U_{Max} \quad (6.1)$$

multipliziert. Hierbei wird I_{PPC} anhand von

$$I_{PPC} = \frac{U_{OCV} - U_{Max}}{R_{DC}} \quad (6.2)$$

ermittelt. Der entsprechende Gleichstromwiderstand R_{DC} wird anhand der Spannungsdifferenz U_{DC} gemäß

$$R_{DC} = \frac{U_{DC}}{\hat{I}} \quad (6.3)$$

berechnet. Die für die Berechnung erforderlichen Spannungen U_{DC} und U_{OCV} werden mittels eines Pulstests ermittelt und sind in Abbildung 6.1 (a) schematisch dargestellt. Die Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit kann somit auch als Anwendung eines stark vereinfachten Ersatzschaltbildmodells interpretiert werden, welches in Abbildung 6.1 (c) dargestellt wird. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass die Dynamik der Batterie für die Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit keine Relevanz besitzt. Stattdessen sind lediglich die maximale Spannung am Ende des Pulses sowie die Ruhespannung von Belang. Aufgrund der Abhängigkeit der Spannung U_{DC} und des Stroms I_{PPC} von der Ruhespannung U_{OCV} liegt neben der direkten Abhängigkeit von den Parametern eine indirekte Abhängigkeit der Pulsleistungsfähigkeit von dem SoC vor. Eine schematische Darstellung der Ströme und Spannungen, welche zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit herangezogen werden, wird Abbildung 6.1 (a) und (b) entnommen. Im Entladefall erfolgt die Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit unter Verwendung der unteren Spannungsgrenze U_{Min} analog.

Die ermittelten Parameter U_{OCV} und R_{DC} für die Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit werden für die 92 Zellen aus dem Datensatz [202] in Abbildung 6.2 (a) und (b) dargestellt. Hierbei werden die Parameter für alle Zellen bei einem SoC von 50% bestimmt. Um im Folgenden physikalisch sinnvolle Parameter aus den Verteilungen der Parameter zu ziehen, wird eine multivariate Normalverteilung verwendet. Dies ist erforderlich, um die Variationen zwischen den Zellen sowie deren Korrelationen adäquat berücksichtigen zu können. Zur Überprüfung der Anwendungsmöglichkeit dieses Vorgehens ist es zu-

nächst erforderlich, die vorliegenden Daten hinsichtlich einer Normalverteilung zu prüfen. Hierfür wird ein KST durchgeführt, welcher mit Ergebnissen von $d = 0.053$ und $d = 0.081$ für die Parameter U_{OCV} und R_{DC} zu einer Bestätigung der Normalverteilung führt, da die Werte unterhalb des Grenzwerts von $d_{th} = 0.0847$ liegen (vgl. Abschnitt 5.4). Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion PDF der multivariaten Normalverteilung wird anhand von

$$pdf = \frac{1}{\sqrt{|\Sigma_{cov}|}(2\pi)^c} \exp\left(-\frac{1}{2}(x_p - \mu) \Sigma_{cov}^{-1} (x_p - \mu)'\right) \quad (6.4)$$

beschrieben. Hierbei beschreibt c die Anzahl der Parameter bzw. die Dimension der multivariaten Normalverteilung. In diesem Anwendungsfall entspricht $c = 2$, weshalb diese als bivariate Normalverteilung bezeichnet wird. x_p beschreibt die Werte der Parameter und μ deren Mittelwerte. Die benötigte Kovarianzmatrix Σ_{Cov} wird anhand von

$$\Sigma_{cov} = \begin{bmatrix} \sigma^2(U_{OCV}, U_{OCV}) & \sigma^2(U_{OCV}, R_{DC}) \\ \sigma^2(R_{DC}, U_{OCV}) & \sigma^2(R_{DC}, R_{DC}) \end{bmatrix} \quad (6.5)$$

ermittelt. Die bivariate Normalverteilung des Ladefalls wird in Abbildung 6.2 (c) gezeigt. Die Werte der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion weisen Werte von über 1 auf, was mathematisch zulässig ist, sofern die kumulierte Verteilungsfunktion nicht 1 überschreitet. Dies ist für die vorliegenden Daten gegeben und die entsprechenden kumulierten Verteilungsfunktionen werden dem Anhang D.1 entnommen. Die entsprechenden Ergebnisse für den Entladefall werden ebenfalls im Anhang D.1 gezeigt.

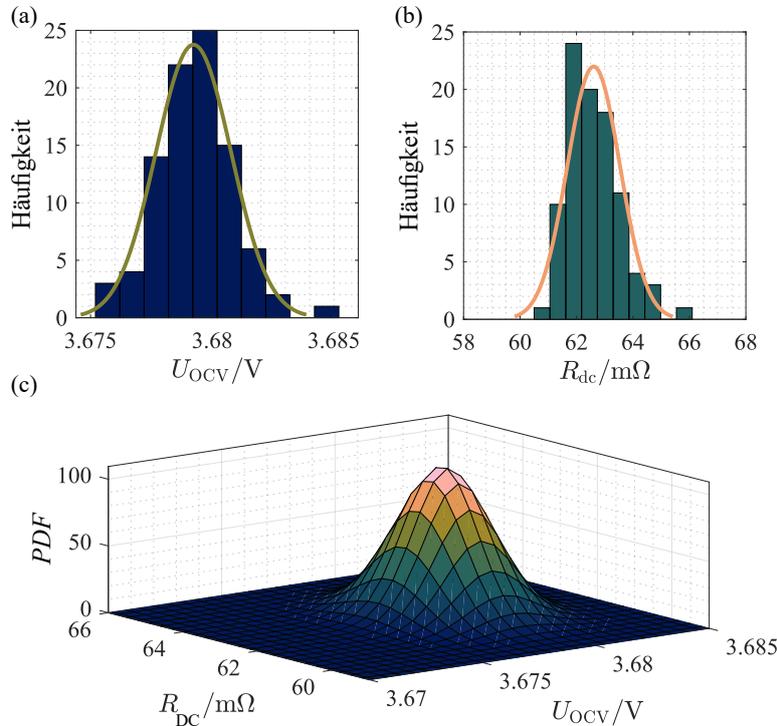


Abbildung 6.2: Histogramm der ermittelten Werte für U_{OCV} (a) und R_{DC} sowie bivariate Normalverteilung der beiden Parameter (c) im Ladefall.

Zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit in unterschiedlichen Modulverschaltungstopologien kön-

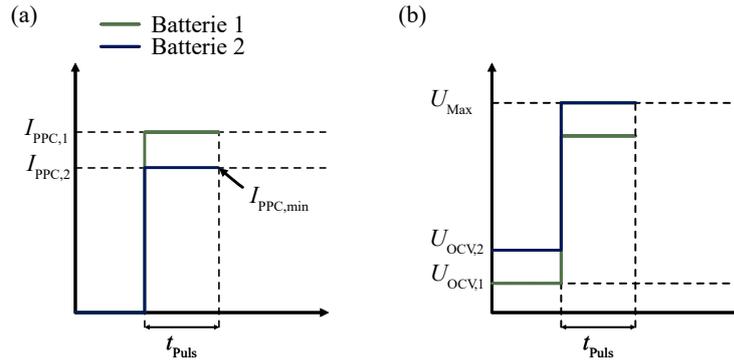


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Ströme (a) und Spannungen (b) zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen.

nen verschiedene Betrachtungsweisen herangezogen werden. Es kann zunächst eine gesamtheitliche Betrachtung des Moduls erfolgen, wobei die Ausgangsspannung von diesem analysiert wird. Hierbei werden die einzelnen Spannungen der Zellen addiert und der maximal mögliche Strom bei maximaler Modulgesamtspannung ermittelt. Dieser Ansatz wird nachfolgend als Methode 1 bezeichnet und ist für eine Parallelschaltung der Zellen plausibel, da die entsprechenden Spannungen identisch sind und der eingespeiste Strom auf die jeweiligen Zellen verteilt wird. In einer Reihenschaltung kann dieser Ansatz jedoch zu einer Überschätzung der Pulsleistungsfähigkeit führen. Der Grund dafür ist, dass aufgrund von Variationen zwischen den Zellen unterschiedliche Werte für I_{PPC} auftreten können. Dies wird in Abbildung 6.3 (a) schematisch dargestellt. Gründe hierfür können sowohl die Abweichung der Ruhespannungen U_{OCV} als auch der Gleichstromwiderstände R_{DC} sein. Da in einer seriellen Verschaltung alle Zellen mit dem gleichen Strom beaufschlagt werden, muss der minimale Strom aller Zellen $I_{PPC,min}$ anhand der individuellen Ströme I_{PPC} der Einzelzellen gemäß

$$I_{PPC,min} = \min_{i \in [1, \dots, n_s]} (|I_{PPC,i}|) \quad (6.6)$$

berücksichtigt werden. Bei der Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit ist zu beachten, dass folglich nicht alle Zellen den maximalen Spannungswert U_{Max} aufweisen, weshalb dieser nicht zur Ermittlung herangezogen werden darf. Dies wird in Abbildung 6.3 (b) schematisch dargestellt. Dementsprechend erfolgt die Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit PPC_{Ch,n_s} für eine Anzahl von n_s seriell verschalteter Zellen anhand von

$$PPC_{Ch,n_s} = I_{PPC,min,ch} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n_s} U_{OCV,i} + I_{PPC,min} \sum_{i=1}^{n_s} R_{DC,i} \right). \quad (6.7)$$

Im Entladefall ergibt sich die Pulsleistungsfähigkeit PPC_{Dc,n_s} zu

$$PPC_{Dc,n_s} = I_{PPC,min,dc} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n_s} U_{OCV,i} - I_{PPC,min} \sum_{i=1}^{n_s} R_{DC,i} \right). \quad (6.8)$$

Dieses vorgehen wird nachfolgend als Methode 2 bezeichnet.

Zur Ermittlung des Einflusses der Zellvariationen auf die Pulsleistungsfähigkeit werden nachfolgend jeweils 500 Module mit einer Anzahl von zwei bis zwölf Zellen simuliert. Hierbei werden die Parameter

anhand einer Monte-Carlo-Methode mittels multivariaten Zufallszahlen der Matlabfunktion *mvnrnd* aus der zuvor angelegten bivariaten Normalverteilung gezogen. Für die serielle Modulkonfiguration werden die Pulsleistungsfähigkeiten anhand beider zuvor beschriebenen Methoden berechnet, um die Abweichung zu analysieren. Für eine Verschaltung von $n_s=2$ und $n_s=12$ Zellen werden die Ergebnisse für den Ladefall in Abbildung 6.4 (a) und (b) dargestellt. Diese werden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Anzahl seriell verschalteter Zellen n_s normiert. Des Weiteren wird als Referenz die Pulsleistungsfähigkeit einer Einzelzelle eingezeichnet, welche mit den Mittelwerten der Parameter bestimmt wird. Die entsprechende Pulsleistungsfähigkeit beschreibt somit die Leistung ohne den Einfluss von CtCv.

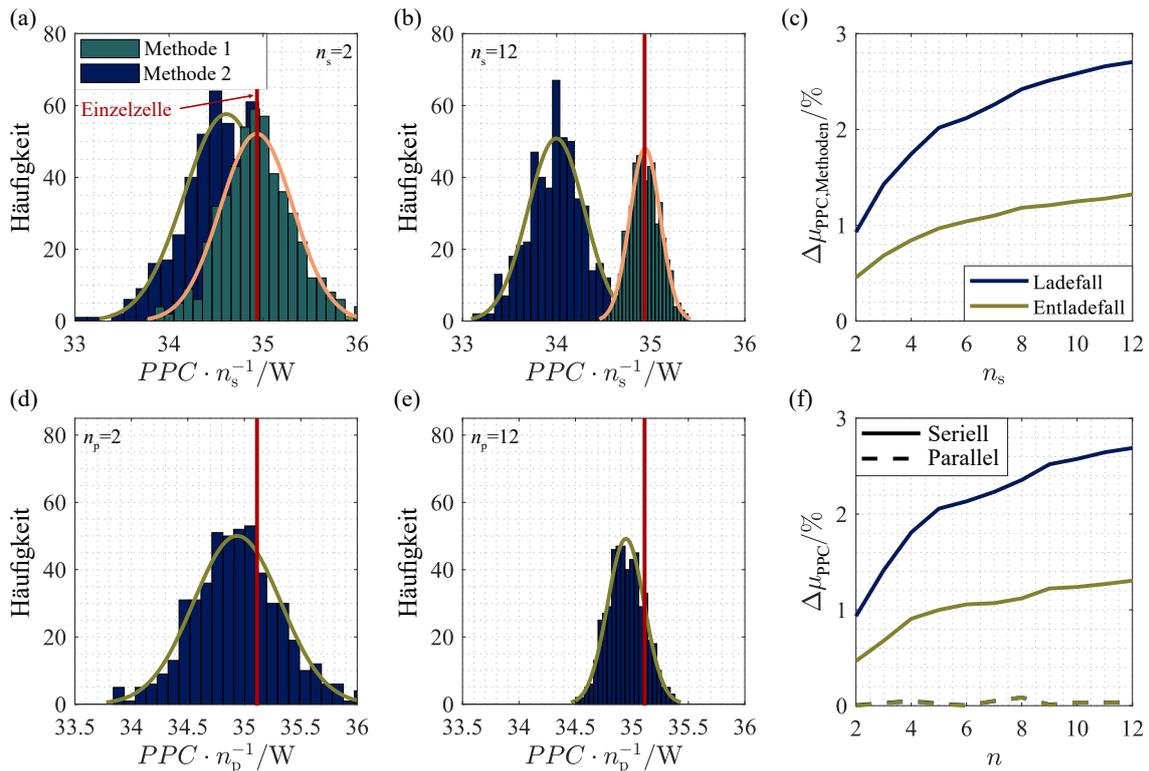


Abbildung 6.4: Pulsleistungsfähigkeiten PPC für eine serielle Verschaltung von $n_s=2$ (a) und $n_s=12$ Zellen (b), sowie relative Abweichung der Mittelwerte der beiden Methoden zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit $\Delta \mu_{PPC,Methoden}$ (c). Pulsleistungsfähigkeiten für eine parallele Verschaltung von $n_p=2$ (d) und $n_p=12$ Zellen (e). Einfluss der CtCv auf die Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit $\Delta \mu_{PPC}$ in Abhängigkeit der Anzahl der verschalteten Zellen (f).

Die Analyse der Ergebnisse im Ladefall zeigt, dass die Verteilungsfunktion für die Methode 2 mit steigender Anzahl der Zellen eine leicht verringerte Breite der Verteilungsfunktion aufweist. Dies äußert sich in einer Reduktion der normierten Standardabweichung von 0.45 W auf 0.30 W. Gleichzeitig ist ein leichter Rückgang des normierten Mittelwerts von 34.61 W auf 34 W zu beobachten. Bei der Betrachtung der Methode 1 kommt es hingegen zu einer deutlich höheren Verringerung der Breite bei nahezu konstanten Mittelwerten. Hierbei sinkt die Standardabweichung von 0.39 W auf 0.16 W. Es zeigt sich weiterhin, dass die Methode 1 höhere Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit aufweist als Methode 2. Folglich wird mit Methode 1 die Pulsleistungsfähigkeit überschätzt. Die Histogramme für die verbleibende Anzahl an seriell verschalteten Zellen des Ladefalls sowie alle Histogramme des Entladefalls werden in Anhang D.2 gezeigt. Diese zeigen zudem, dass im Entladefall eine höhere Pulsleistungsfähigkeit als im Lade-

fall erzielt wird. Bei einem Vergleich der relativen Abweichungen zwischen den beiden Methoden zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der seriell verschalteten Zellen $\Delta\mu_{PPC,Methoden}$ ergibt sich der dargestellte Verlauf in Abbildung 6.4 (c). Dieser lässt erkennen, dass es für eine steigende Anzahl an Zellen zu einer höheren relativen Abweichung kommt. Diese Abweichung ist zusätzlich höher für den Lade- als für den Entlade- fall. In den nachfolgenden Analysen wird daher zur Berechnung der PPC auf die Methode 2 zurückgegriffen.

Die Ergebnisse für die parallele Modulkonfiguration werden beispielhaft für $n_p=2$ und $n_p=12$ in Abbildung 6.4 (d) und (e) für den Lade- fall dargestellt. Für die Berechnung wird hierbei angenommen, dass sich die Zellen in einem ausbalancierten Zustand befinden. Dieser Zustand wird in dieser Arbeit so definiert, dass die Ruhespannung der einzelnen Zellen gleich ist. Für die Berechnung aller Zellen wird daher der Mittelwert der Ruhespannungen der verschalteten Zellen verwendet. Ein Vergleich zwischen den Methoden 1 und 2 für die Parallelverschaltung erübrigt sich, da Methode 2 in diesem Fall auf Methode 1 vereinfacht werden kann. Es zeigt sich, dass eine höhere Anzahl an parallel geschalteten Zellen ebenfalls zu einer Abnahme der Breite der Verteilungsfunktion führt. Hierbei sinkt die normierte Standardabweichung von 0.39 W auf 0.16 W. Die normierten Mittelwerte hingegen zeigen mit Werten von 34.94 W und 34.95 W keine signifikante Änderung auf. Die geringfügigen Unterschiede werden durch die begrenzte Anzahl an Stichproben begründet. Die Histogramme für den Entlade- fall sowie die verbleibende Anzahl an Zellen des Lade- falls werden dem Anhang D.3 entnommen. Der Einfluss der CtCv auf die Pulsleistungsfähigkeit wird in Abbildung 6.4 (f) anhand der relativen Differenz der auf die Anzahl der Zellen normierten Pulsleistungsfähigkeit zu der Pulsleistungsfähigkeit einer Einzelzelle $\Delta\mu_{PPC}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Mittelwert in der parallelen Verschaltung nahezu nicht verändert, während dieser in der seriellen Verschaltung mit einer steigenden Anzahl an Zellen zunimmt. Die entsprechenden Abweichungen in der Parallelverschaltung lassen sich auf die Mittlung der Spannungen zurückführen, die aufgrund des angenommenen Balancing erfolgt. Die geringe Abweichung der Mittelwerte bedeutet nicht, dass es zu keiner reduzierten Pulsleistungsfähigkeit in der Parallelverschaltung kommt, sondern lediglich, dass sich die entsprechenden Streuungen um den Bereich einer mittleren Einzelzelle befinden. Es kann folglich sowohl zu erhöhten als auch zu reduzierten Leistungen kommen. Demgegenüber ist die Wahrscheinlichkeit einer reduzierten Pulsleistungsfähigkeit im seriellen Fall höher, da sich der Mittelwert zu niedrigeren Werten verschiebt.

6.2 Modellierung der Energie

Die nutzbare Energie E_{Nutz} einer Zelle ergibt sich gemäß der Definition in Abschnitt 2.2 als Integral der Spannung und des Stroms über die Zeit. Die Integration kann analog auch über den SoC erfolgen und ergibt sich somit gemäß [58] zu

$$E_{Nutz} = Q \int_{SoC_{Start}}^{SoC_{End}} U(SoC) dSoC, \quad (6.9)$$

wobei Q die ge- bzw. entladene Ladungsmenge, SoC_{Start} den Start- und SoC_{End} den End- SoC des Lade- bzw. Entladevorgangs und U die Spannung der Batterie in Abhängigkeit des SoCs darstellen. Hierbei wird die Annahme getroffen, dass eine CC-Ladung ohne Vorzeichenwechsel durchgeführt wird. Das Integral kann anhand des Mittelwerts der Spannung \bar{U} in Abhängigkeit der SoC Grenzen gemäß

$$E_{\text{Nutz}} \approx \frac{Q\Delta\text{SoC}}{\text{SoC}_{\text{End}} - \text{SoC}_{\text{Start}}} \sum_{\text{SoC}_{\text{Start}}}^{\text{SoC}_{\text{End}}} U(\text{SoC}) = Q\bar{U}(\text{SoC}_{\text{Start}}, \text{SoC}_{\text{End}}) \quad (6.10)$$

anhand einer Diskretisierung mit einer Schrittweite von ΔSoC approximiert werden [58]. Zur Quantifizierung des Fehlers wird beispielhaft für die Zelle 1 aus dem Datensatz [202] eine Simulation durchgeführt und mit den Ergebnissen aus den Messungen verglichen. Hierfür wird die Zelle von $\text{SoC}_{\text{Start}} = 0$ bis zu $\text{SoC}_{\text{End}} = 1$ mit einer CC-Ladung geladen und die Energie ermittelt. Dies wird analog für eine Ladung bis zu $\text{SoC}_{\text{End}} = 0.5$ durchgeführt. Der Verlauf der Energie der Messung sowie der Simulation ist in Abbildung 6.5 (a) dargestellt. Es wird hierbei deutlich, dass es nur zu geringfügigen Abweichungen kommt. Einen näheren Einblick bietet die Betrachtung der relativen Abweichungen der Energien in Abbildung 6.5 (b). Hierbei wird analog ebenfalls der Entladefall betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass es anhand der Approximation der Energie zu Beginn des Lade- bzw. Entladeverfahrens zu den höchsten Abweichungen kommt, welche bis zum Erreichen des End-SoC abnehmen. Es kommt zu höheren Abweichungen im Lade- als im Entladefall. Der Energiewert am Ende des betrachteten Lade- bzw. Entladefensters weist in allen Fällen nur eine sehr geringfügige Abweichung auf, sodass die Methode der Approximation für die Bewertung der Performance in diesem Kapitel als geeignet betrachtet werden kann.

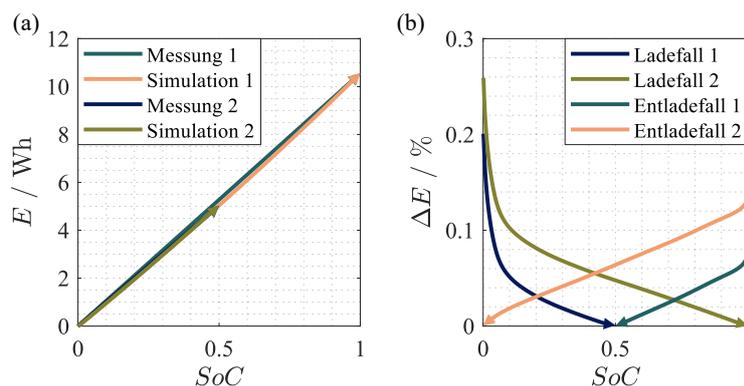


Abbildung 6.5: Energie in Abhängigkeit des SoCs (a) und relative Abweichung zwischen Messung und Simulation zur Bestimmung der Energie (b).

Da in diesem Kapitel nur die nutzbare Energie des Gesamtlade- bzw. Entladebereichs betrachtet werden soll, können für die Parametrierung die Mittelwerte der Spannungen \bar{U}_{Ch} und \bar{U}_{Dc} sowie die Lade- bzw. Entladekapazitäten Q_{Ch} und Q_{Dc} herangezogen werden. Die entsprechenden Histogramme werden in Abbildung 6.6 (a) bis (d) dargestellt. Der KST bestätigt die Normalverteilung für die Parameter der Lade- und Entladekapazität und der mittleren Entladespannung mit Werten von $d = 0.082$, $d = 0.080$ und $d = 0.073$ bei einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0.10$. Für die mittlere Ladespannung wird mit einem Wert von $d = 0.092$ nur ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$ erreicht. Des Weiteren ist festzuhalten, dass die Mittelwerte der Ladekapazität signifikant unter denen der Entladekapazität liegen. Dies lässt sich dadurch begründen, dass in diesem Kapitel lediglich eine Analyse der CC-Phase erfolgt. Die Abweichung wird gemäß Abbildung 6.6 (d) dadurch begründet, dass die CV-Phase der Ladung eine deutlich höhere Ausprägung aufweist als jene der Entladung.

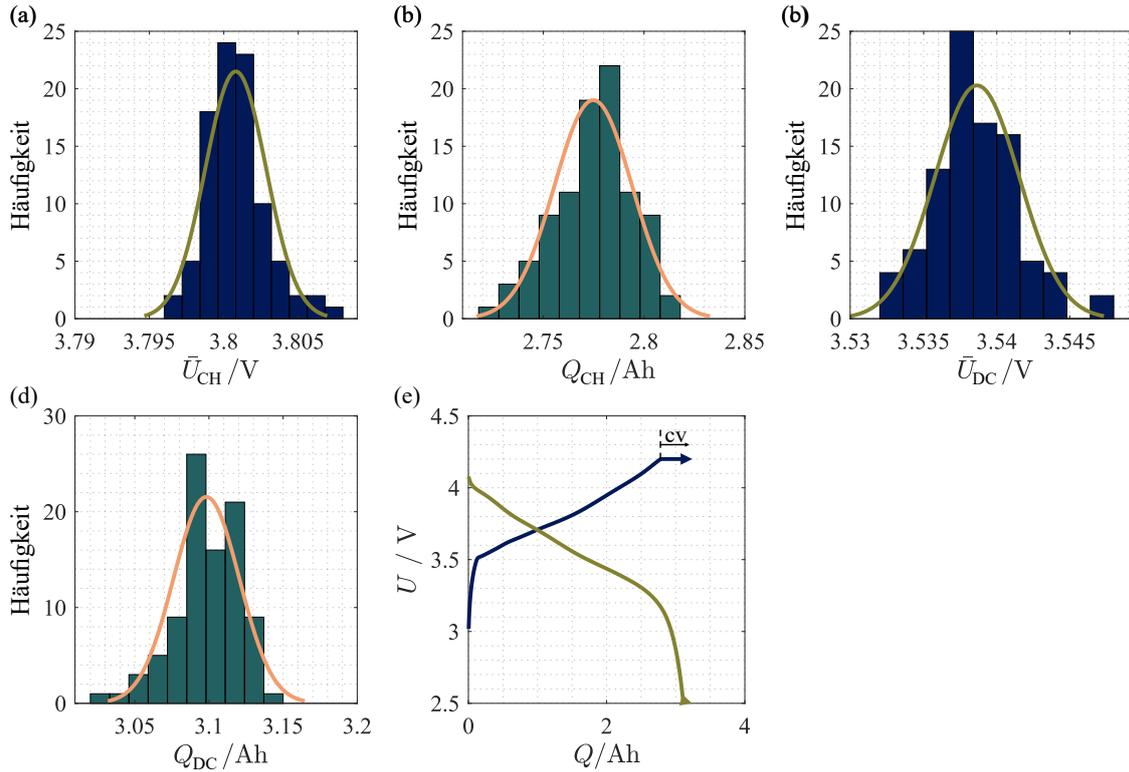


Abbildung 6.6: Histogramme der mittleren Ladespannung \bar{U}_{Ch} (a), der Ladekapazität Q_{Ch} (b), der mittleren Entladespannung \bar{U}_{Dc} (c) und der Entladekapazität Q_{Dc} (d). Beispielhafte CCCV-Ladung und Entladung der Zelle 1 aus dem Datensatz [202] (e).

Um die Variationen zwischen den Zellen sowie deren Korrelation zu berücksichtigen, erfolgt analog zur Pulsleistungsfähigkeit die Verwendung einer bimodalen Normalverteilung. Die entsprechend notwendige Korrelationsmatrix Σ_{Cov} ergibt sich hierbei für die jeweilige Laderichtung anhand von

$$\Sigma_{Cov} = \begin{bmatrix} \sigma^2(\bar{U}, \bar{U},) & \sigma^2(\bar{U}, Q) \\ \sigma^2(Q, \bar{U},) & \sigma^2(Q, Q) \end{bmatrix}. \quad (6.11)$$

Die resultierende Wahrscheinlichkeitsdichte der bimodalen Normalverteilung der Parameter zur Berechnung der Energie für den Ladefall wird in Abbildung 6.7 (a) dargestellt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Entladefall sowie die Werte der kumulativen Verteilungsfunktionen im Lade- und Entladefall sind im Anhang D.4 abgebildet.

In einer seriellen Verschaltung müssen für die Berechnung der Energie analog zur Pulsleistungsfähigkeit ebenfalls Grenzwerte der Einzelzellen berücksichtigt werden. Der Grund dafür ist, dass die Kapazität der Reihenschaltung durch die Zelle mit der geringsten Kapazität begrenzt wird. Eine schematische Darstellung der begrenzenden Kapazitäten im Lade- und Entladefall ist Abbildung 6.7 (c) zu entnehmen. Für die nachfolgenden Untersuchungen wird ein identischer SoC für alle Zellen angenommen. Folglich kann nach [58, 231] die Kapazität der seriellen Verschaltung $Q_{Seriell}$ anhand von

$$Q_{Seriell} = \min_{i \in [1, \dots, n_s]} (Q_i(SoC_{Start}, SoC_{End})) \quad (6.12)$$

ermittelt werden. Da alle Zellen mit dieser Kapazität ge- bzw. entladen werden müssen, kann die Lade-

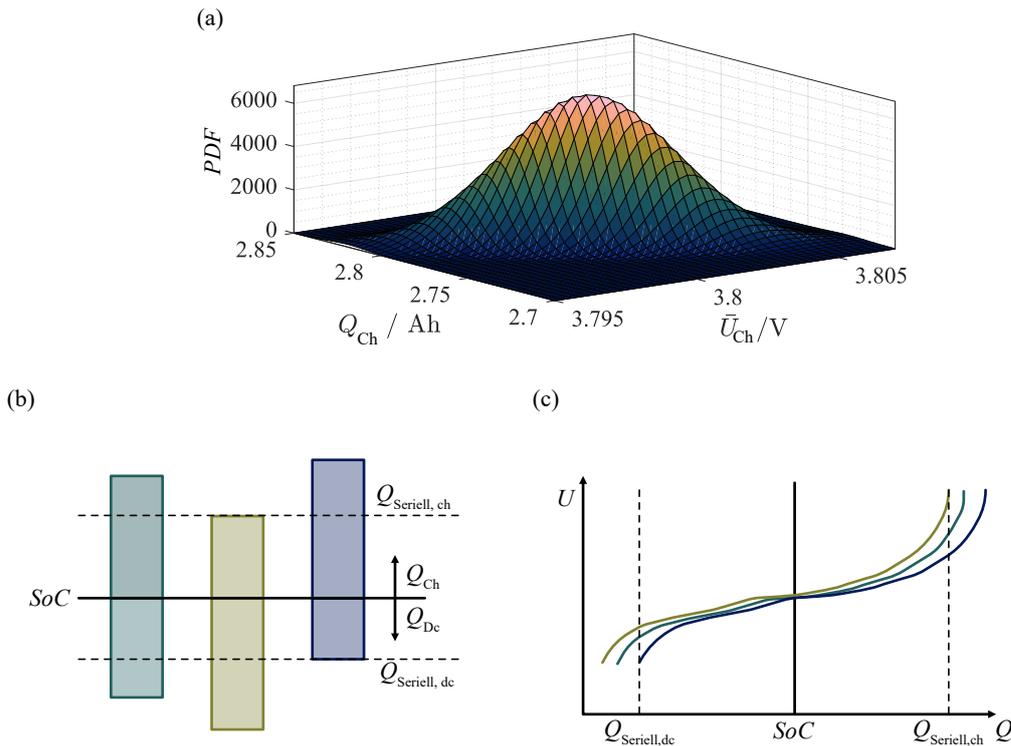


Abbildung 6.7: Wahrscheinlichkeitsdichte der bimodalen Verteilungsfunktion der Parameter zur Berechnung der Energie im Ladezustand (a), Kapazitäten in serieller Verschaltung, Eigendarstellung angelehnt an [231] (b) und Spannungen der Einzelzellen in serieller Verschaltung (c).

bzw. Entladespannung gemäß Abbildung 6.7 (c) nicht von allen Zellen erreicht werden. Folglich muss zunächst der entsprechende Ladezustand am Ende des Lade- bzw. Entladevorgangs $SoC_{Seriell}$ für alle Zellen anhand von

$$SoC_i = \frac{Q_{Seriell}}{Q_{Nenn,i}} \quad (6.13)$$

ermittelt werden, um damit nachfolgend die entsprechende mittlere Spannung als Ensemble-Wert im kompletten SoC-Bereich zu bestimmen. Da es nur zu sehr geringen Änderungen der Spannungen kommt, wird hierzu die vereinfachte Methodik aus [58] verwendet. Hierbei wird die Spannung gemäß

$$\bar{U}_i = \bar{U} \cdot SoC_i \quad (6.14)$$

genähert. Anhand dieser kann die Energie der seriellen Verschaltung $E_{Seriell}$ gemäß

$$E_{Seriell} = Q_{Seriell} \cdot \sum_{i=1}^{n_s} \bar{U}_i \quad (6.15)$$

ermittelt werden. Zur Berechnung der Energien in der parallelen Verschaltung müssen keine Anpassungen der Berechnung erfolgen, da alle Zellen über die gleiche Spannung verfügen und der geladene Strom sich gemäß den Kirchhoff'schen Gesetzen auf die verschalteten Zellen verteilt.

Analog zur Pulsleistungsfähigkeit werden nachfolgend jeweils 500 Module mit einer Anzahl von zwei bis zwölf Zellen simuliert, um den Einfluss von CtCv auf die Energie zu quantifizieren. Für eine

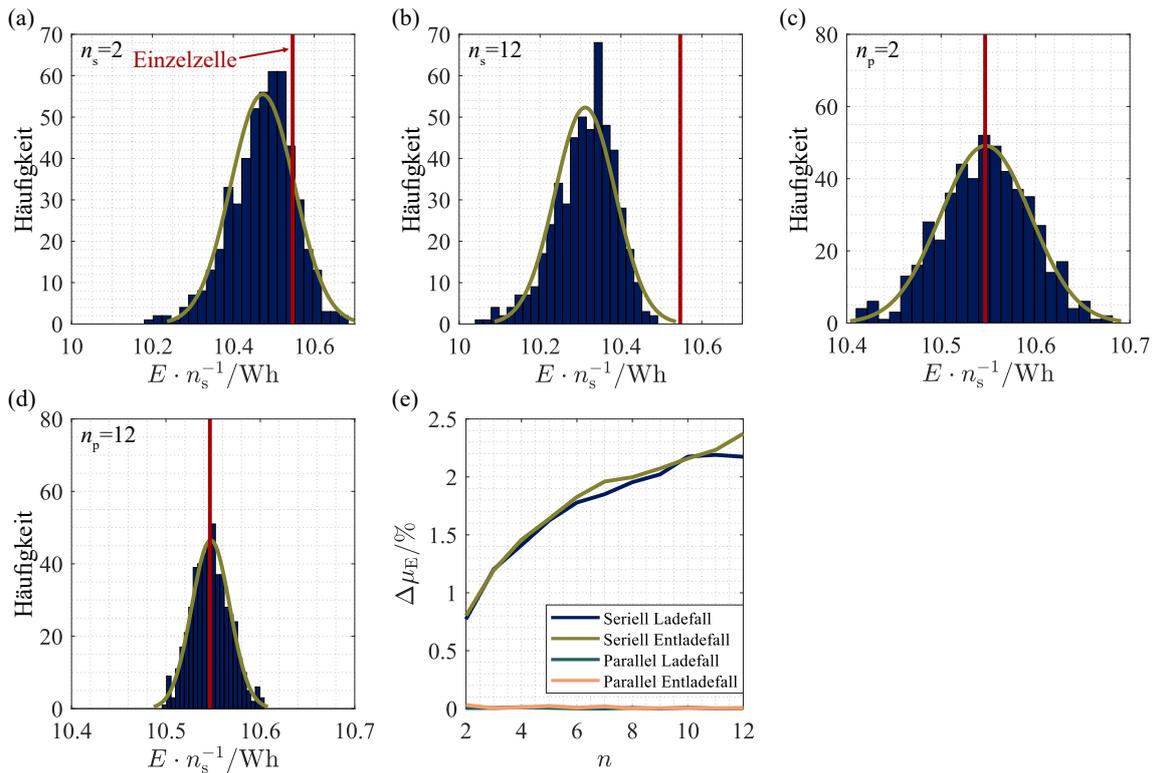


Abbildung 6.8: Energien für eine serielle Verschaltung von $n_s=2$ (a) und $n_s=12$ Zellen (b) sowie Energien für eine parallele Verschaltung von $n_p=2$ (c) und $n_p=12$ Zellen (d). Einfluss der CtCv auf die Pulsleistungsfähigkeit (e).

serielle Verschaltung von $n_s = 2$ und $n_s = 12$ Zellen sind die Ergebnisse für den Ladefall beispielhaft in Abbildung 6.8 (a) und (b) dargestellt. In diesen zeigt sich, dass es analog zur Pulsleistungsfähigkeit zu einer Verschiebung des Mittelwerts zu niedrigeren Energien mit steigender Anzahl an Zellen kommt. Die Standardabweichung ändert sich zwischen den beiden betrachteten Szenarien nur von 0.078 Wh auf 0.074 Wh. Die Histogramme für die restliche Anzahl an Zellen sowie für den Entladefall werden Anhang D.5 entnommen. Für die parallele Verschaltung werden in Abbildung 6.8 (c) und (d) die Histogramme für eine Anzahl von $n_p = 2$ und $n_p = 12$ Zellen gezeigt. Diese weisen nahezu keine Veränderung des Mittelwerts auf, was ebenfalls Abbildung 6.8 (e) entnommen werden kann. Zusätzlich reduziert sich in der parallelen Verschaltung die Standardabweichung von 0.049 Wh auf 0.0213 Wh, was ebenfalls dem Verhalten der Pulsleistungsfähigkeit gleicht. Folglich kann die Aussage getroffen werden, dass sich CtCv sowohl auf die Energie als auch auf die Pulsleistungsfähigkeit gleichermaßen auswirken. Es ist zu beobachten, dass in beiden Fällen ein stärkerer Einfluss in der seriellen Verschaltung zu sehen ist. Die Ergebnisse der verbleibenden Anzahl an Zellen in paralleler Verschaltung sowie die zugehörigen Ergebnisse des Entladefalls sind im Anhang D.6 zusammengefasst.

6.3 Einfluss der Zellsortierung auf die Performance von Batteriemodulen

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss einer Sortierung der Zellen auf die Energie- und Pulsleistungsfähigkeit analysiert. Dabei werden keine diagnostischen Methoden untersucht, sondern die potentielle Optimierung der Performance wird in den Fokus gestellt. Die Analysen werden in Abhängigkeit der verschalteten Zellen untersucht und zur besseren Vergleichbarkeit auf die entsprechende Anzahl an

Zellen normiert.

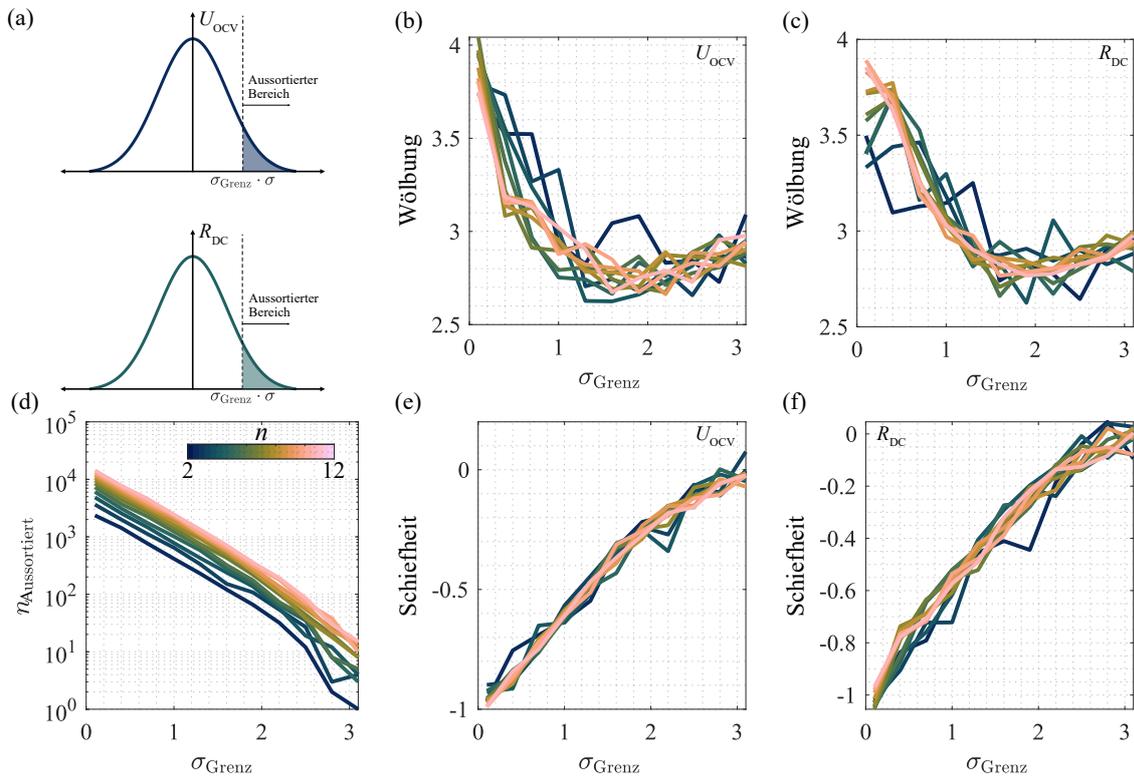


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Sortierung im Ladefall für die Parameter der Pulsleistungsfähigkeit (a), Wölbung der Verteilung des Parameters U_{OCV} (b) und R_{DC} (c), Anzahl aussortierter Zellen $n_{Aussortiert}$ (d), Schräge der Verteilung des Parameters U_{OCV} (e) und R_{DC} (f).

Für die Maximierung der Pulsleistungsfähigkeit werden Zellen, welche eine zu hohe Ruhespannung oder einen zu hohen Gleichstromwiderstand aufweisen, aussortiert. Eine schematische Darstellung der Sortierung bietet Abbildung 6.9 (a). Die Sortierung wird sensitiv bezüglich des Sortierungsgrads σ_{Grenz} untersucht, welcher als entsprechendes Vielfaches der Standardabweichung einen Grenzwert für die Sortierung darstellt. Ein hoher Wert für σ_{Grenz} indiziert eine geringe, ein niedriger Wert hingegen eine hohe Anzahl aussortierter Zellen $n_{Aussortiert}$. Zur Evaluierung des Sortierungsprozesses wird solange aus der bivariaten Verteilung der Parameter gezogen, bis eine entsprechende Anzahl an Zellen vorhanden ist, mit welcher 500 Module erstellt werden können. Diese Anzahl ist proportional zur Anzahl seriell bzw. parallel verschalteter Zellen. Die Anzahl aussortierter Zellen ist in Abhängigkeit von σ_{Grenz} in Abbildung 6.9 (d) dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass es zu einem exponentiellen Abstieg der aussortierten Zellen mit zunehmendem σ_{Grenz} kommt. Die Sortierung führt ebenfalls zu einer Veränderung der Verteilungen der Parameter, welche in Abbildung 6.9 (b) und (c) anhand der Wölbung und in Abbildung 6.9 (e) und (f) anhand der Schräge dieser bilanziert werden. Die Wölbung nimmt für beide Parameter mit der Anzahl an aussortierten Zellen (sinkendes σ_{Grenz}) zu. Es ergibt sich somit eine spitzere, d. h. zentralere Verteilung. Die Schiefeit wird zunehmend negativ für eine höhere Anzahl an aussortierten Zellen, was auf eine zunehmend links gekippte Verteilungsfunktion hindeutet. Die beiden Effekte entsprechen der Erwartung für das Aussortieren von Werten auf der rechten Seite der Normalverteilung. Die Ergebnisse für die Parameter des Entladefalls sind im Anhang D.7 zusammengefasst.

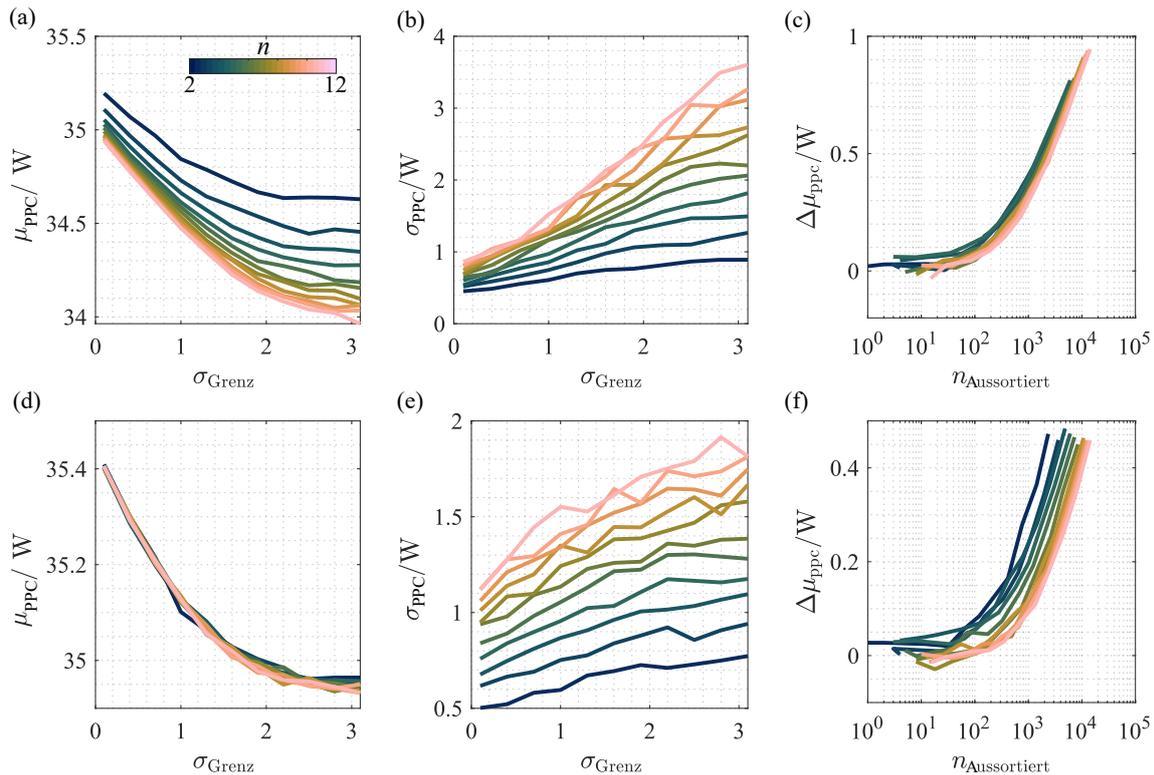


Abbildung 6.10: Mittelwerte μ_{PPC} (a) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit σ_{PPC} (b) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit μ_{PPC} in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen $n_{Aussortiert}$ (c) für den Ladefall in einer seriellen Verschaltung. Mittelwerte μ_{PPC} (d) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit σ_{PPC} (e) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen (f) für den Ladefall in einer parallelen Verschaltung.

Die Auswirkungen der Sortierung auf die Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit μ_{PPC} im Ladefall werden in Abhängigkeit der seriell verschalteten Zellen in Abbildung 6.10 (a) dargestellt. Es kommt hierbei für geringere Werte von σ_{Grenz} zu höheren Pulsleistungen. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt für eine geringere Anzahl an seriell verschalteten Zellen. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Sortierung die Standardabweichung der Pulsleistung σ_{PPC} sinkt, wodurch auf eine präzisere Leistung der erstellten Module zurückgeschlossen werden kann (vgl. Abbildung 6.10 (b)). Allerdings lässt sich in Abbildung 6.10 (c) ablesen, dass mindestens eine Anzahl von ca. 100 Zellen erforderlich ist, um eine sichtbare Veränderung der Pulsleistungsfähigkeit gegenüber dem unsortierten Fall zu beobachten. Für eine niedrigere Anzahl an aussortierten Zellen kommt es zu keiner Veränderung der Pulsleistungsfähigkeit und eine Sortierung erweist sich als nicht sinnvoll. Im Maximum kann eine Veränderung des Mittelwerts μ_{PPC} der Pulsleistungsfähigkeit von 0.95 W erreicht werden, was 2.8 % entspricht. Folglich kann eine Sortierung lediglich unter hohem Aufwand zu einer geringfügigen Verbesserung der Pulsleistungsfähigkeit führen. Für eine parallele Konfiguration liegen gemäß Abbildung 6.10 (d) die Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeiten für die unterschiedliche Anzahl an verschalteten Zellen übereinander, d.h., dass diese unabhängig von dieser sind. Es kommt zu einer geringeren Veränderung des Mittelwerts in Abhängigkeit von σ_{Grenz} als bei der seriellen Verschaltung. Gleiches gilt für die Standardabweichung in Abbildung 6.10 (e) und für die Veränderung der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der aussortierten Zellen in Abbildung 6.10 (f). Folglich lässt sich ableiten, dass sich eine Sortierung weniger in einer par-

allelen als in einer seriellen Verschaltung lohnt. Die Ergebnisse des Entladefalls werden im Anhang D.7 zusammengefasst.

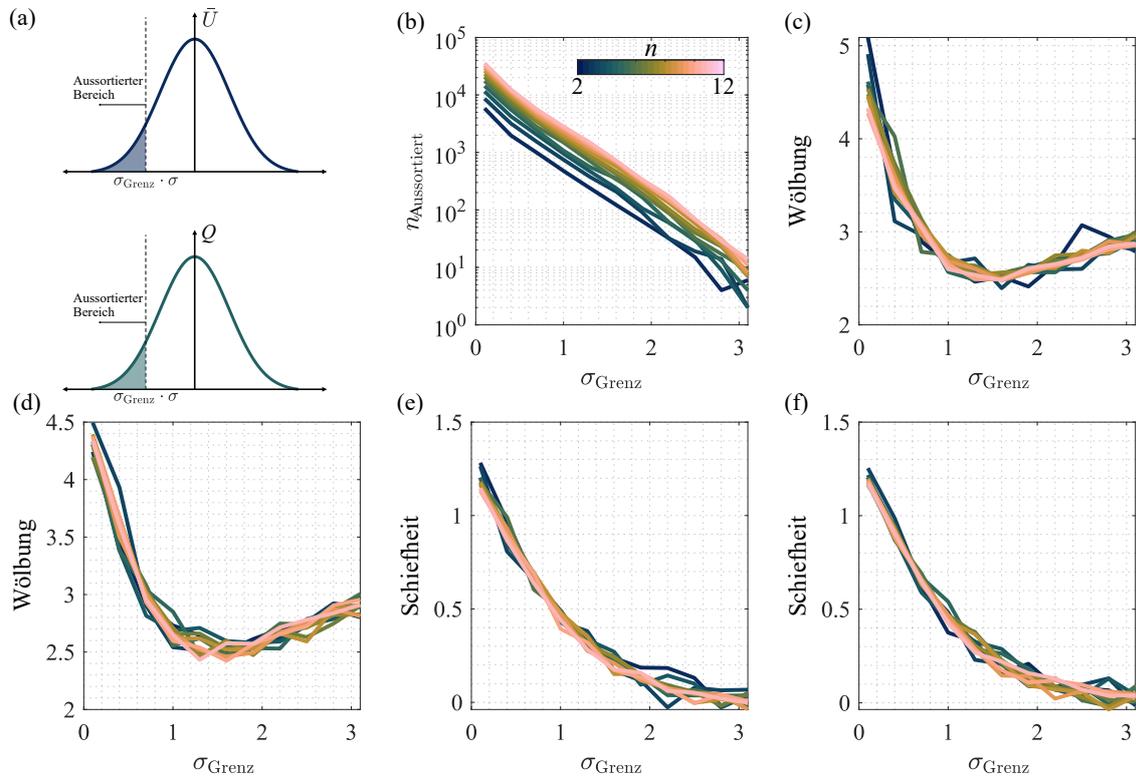


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Sortierung im Ladefall für die Parameter der Energie (a), Anzahl aussortierter Zellen $n_{\text{Aussortiert}}$ (b), Wölbung der Verteilung des Parameters \bar{U} (c) und Q (d), Schräge der Verteilung des Parameters \bar{U} (e) und Q (f).

Zur Sortierung der Zellen hinsichtlich der Energie im Ladefall werden diese so sortiert, dass Zellen mit einer zu geringen mittleren Spannung \bar{U} und einer zu niedrigen Kapazität Q aussortiert werden. Die Sortierung erfolgt analog zur Pulsleistungsfähigkeit mit Hilfe des Sortierungsgrads σ_{Grenz} für eine Anzahl von 500 Modulen. Eine schematische Darstellung der Sortierung bietet Abbildung 6.11 (a). Die Anzahl an aussortierten Zellen ist in Abbildung 6.11 (b) gezeigt. Diese weist ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit von σ_{Grenz} auf, erreicht jedoch höhere Werte als bei der Pulsleistungsfähigkeit. Die Wölbungen der Verteilungen von \bar{U} und Q in Abbildungen 6.11 (c) und (d) zeigen ebenfalls den gleichen qualitativen Verlauf wie bei der Pulsleistungsfähigkeit auf, jedoch mit ausgeprägteren Werten für niedrigere σ_{Grenz} . Die Wölbung ist hierbei zusätzlich stärker für Q als für \bar{U} . Die Schiefeit der beiden Parameter liegt im Gegensatz zur Pulsleistungsfähigkeit im positiven Bereich (vgl. Abbildungen 6.11 (e) und (f)), d.h., es handelt sich um zunehmend rechts gekippte Verteilungsfunktionen. Die Ursache hierfür ist, dass die Parameter auf der linken anstatt der rechten Seite der Normalverteilung aussortiert worden sind. Die Ergebnisse für den Entladefall sind im Anhang D.7 dargestellt.

Die Auswirkungen der Sortierung auf die Mittelwerte der Energien μ_E im Ladefall sind für eine serielle Verschaltung in Abbildung 6.12 (a) und für eine parallele Verschaltung in Abbildung 6.12 (b) dargestellt. Bei diesen wird sichtbar, dass es analog zur Pulsleistungsfähigkeit zu einer deutlich geringeren Abhängigkeit von der Anzahl der verschalteten Zellen in der parallelen Verschaltung kommt. Weiterhin kommt es zu einer deutlich höheren Performance in der seriellen Verschaltung, wenn wenige Zellen

verschaltet sind. Die Standardabweichungen σ_E in Abbildung 6.12 (b) und (e) sowie die Änderung des Mittelwerts in Abhängigkeit der aussortierten Zellen in Abbildung 6.12 (c) und (f) zeigen ebenfalls einen qualitativ gleichen Verlauf zur Pulsleistung auf.

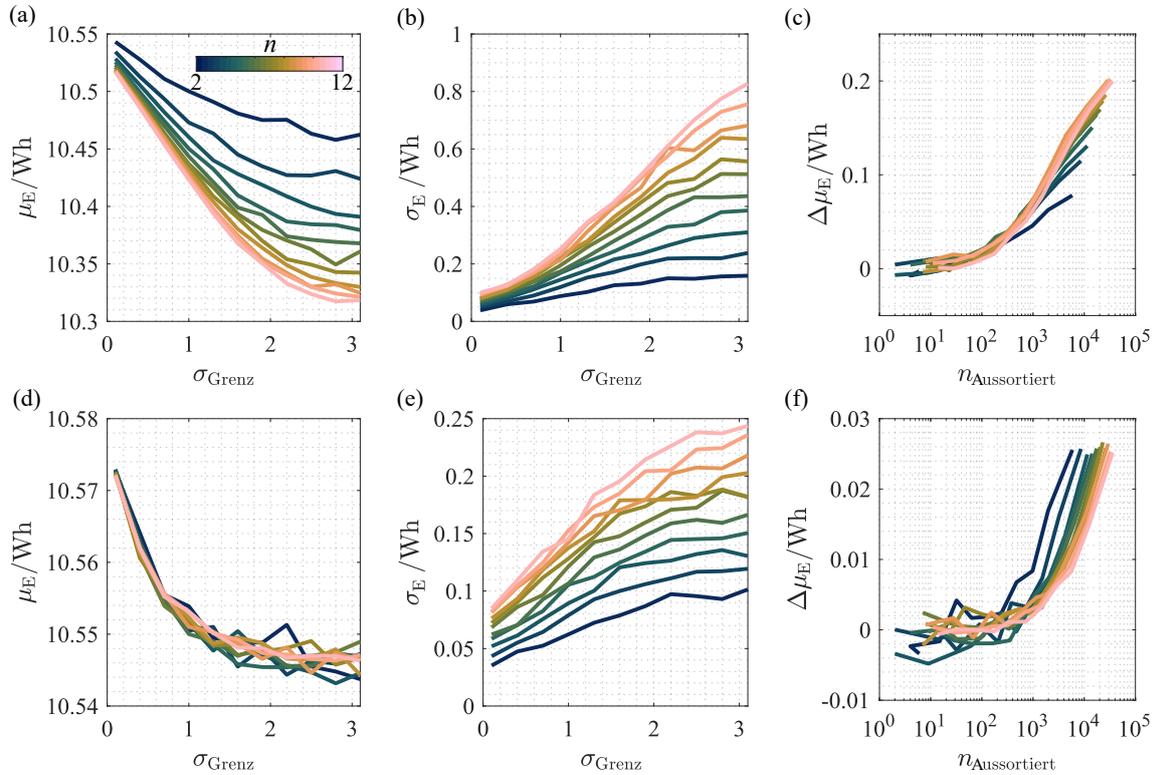


Abbildung 6.12: Mittelwerte μ_E (a) und Standardabweichung der Energie σ_E (b) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Energie $\Delta\mu_E$ in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen $n_{\text{Aussortiert}}$ (c) für den Ladefall in einer seriellen Verschaltung. Mittelwerte μ_E (d) und Standardabweichung der Energie σ_E (e) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Energie in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen (f) für den Ladefall in einer parallelen Verschaltung.

Die durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass eine Sortierung nur einen geringen Einfluss auf die Performance von parallelen Verschaltungen hat. In der seriellen Verschaltung können zwar bessere Werte für die Energie und Pulsleistungsfähigkeit durch Sortierung erreicht werden, allerdings nur, wenn eine hohe Anzahl von Zellen aussortiert wird. In Konsequenz dessen kann konstatiert werden, dass eine weitere Nachsortierung seitens des Modulherstellers als nicht zielführend erachtet wird.

6.4 Einfluss von Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen

In diesem Kapitel erfolgt eine Analyse des Einflusses von einzelnen Ausreißern hinsichtlich der beiden Performancegrößen der Energie und Pulsleistungsfähigkeit. Diese Ausreißer werden nachfolgend als Inhomogenität bezeichnet. Sie beschreiben einzelne Zellen, die sich in ihrem Verhalten deutlich von dem der übrigen Zellen unterscheiden. Die Ursachen für diese Inhomogenitäten werden in diesem Kapitel nicht weiter erörtert, können jedoch in einer fehlerhaften Sortierung, einer inhomogenen Alterung, Tem-

peraturunterschieden im Pack oder in potentiellen Fehlern der Zellen begründet sein. Zur Injektion dieser Inhomogenität werden erneut 500 Batteriemodule mit den zuvor beschriebenen Variationen der Parameter anhand der beiden bivariaten Normalverteilungen simuliert. Eine der Zellen in jedem Modul wird durch einen Ausreißer ersetzt, für welche die entsprechenden Parameter angepasst werden. Eine schematische Darstellung dieses Vorgehens zeigt Abbildung 6.13 (a) für die serielle und Abbildung 6.13 (b) für die parallele Verschaltung. Im Folgenden werden die Ergebnisse des Ladefalls erörtert, die Ergebnisse des Entladefalls können dem Anhang D.8 entnommen werden.

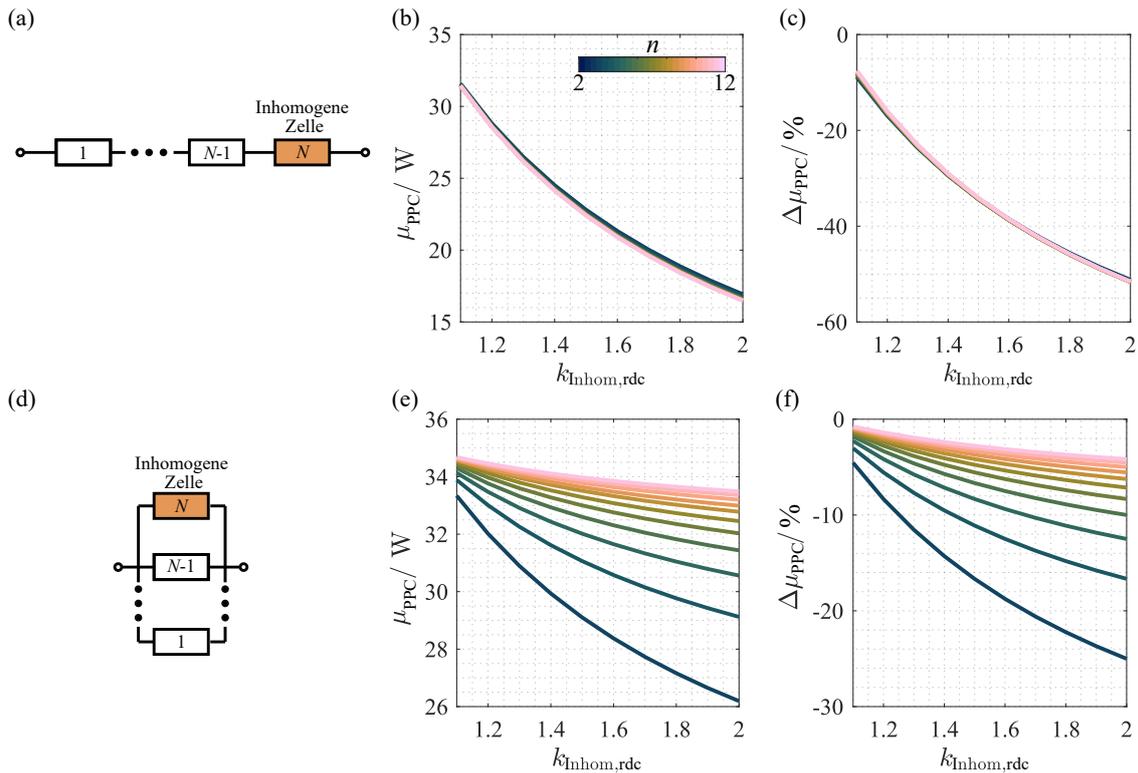


Abbildung 6.13: Inhomogenes Batteriemodul für eine serielle Verschaltung an Zellen (a), Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,rdc}$ (b) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (c). Inhomogenes Batteriemodul für eine parallele Verschaltung an Zellen (d), Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,rdc}$ (e) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (f).

Zur Berechnung des Einflusses der Inhomogenität auf die Pulsleistungsfähigkeit wird der Gleichstromwiderstand der inhomogenen Zelle anhand des Faktors $k_{Inhom,rdc}$ untersucht. Dieser wird mit dem Mittelwert von R_{DC} multipliziert und in einem Parameterraum von $k_{Inhom,rdc} \in [1, \dots, 2]$ mit zehn Schritten und linearem Abstand untersucht. Das Szenario bei $k_{Inhom,rdc} = 2$ entspricht somit dem doppelten Innenwiderstand, welches oft als EoL-Kriterium herangezogen wird. Sofern $k_{Inhom,rdc} = 1$ gilt, wird der Fall ohne Inhomogenität betrachtet. Der Wert von $k_{Inhom,rdc} = 1.05$ im Ladefall entspricht einer Standardabweichung von 3σ , welche oft als Mindestmaß für eine Inhomogenität herangezogen wird. Die Ergebnisse für die Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit für eine serielle Verschaltung in Abhängigkeit des Inhomogenitätsfaktors werden in Abbildung 6.13 (a) gezeigt. Hierbei kommt es zu sehr geringen Unterschieden zwischen der Anzahl an seriell verschalteten Zellen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Pulsleistungsfähigkeit in dieser Konfiguration maßgeblich von der inhomogenen Zelle beeinflusst

wird. Die Ergebnisse weisen allerdings eine starke Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,rdc}}$ auf, was sich ebenfalls in der relativen Abweichung der Pulsleistungsfähigkeit zu Modulen ohne Inhomogenität in Abbildung 6.13 (c) zeigt.

In einer parallelen Verschaltung herrscht konträr hierzu gemäß Abbildung 6.13 (e) eine starke Abhängigkeit von der Anzahl an verschalteten Zellen. Der Einfluss auf die Reduktion der Pulsleistung nimmt hierbei mit steigender Anzahl an Zellen ab. Grund hierfür ist, dass sich die entsprechende Leistung aufgrund der Kirchhoff'schen Regeln auf die verbleibenden Zellen verteilt. Die Analyse der relativen Abweichungen in Abbildung 6.13 (f) zeigen im Vergleich zur seriellen Verschaltung deutlich niedrigere Werte.

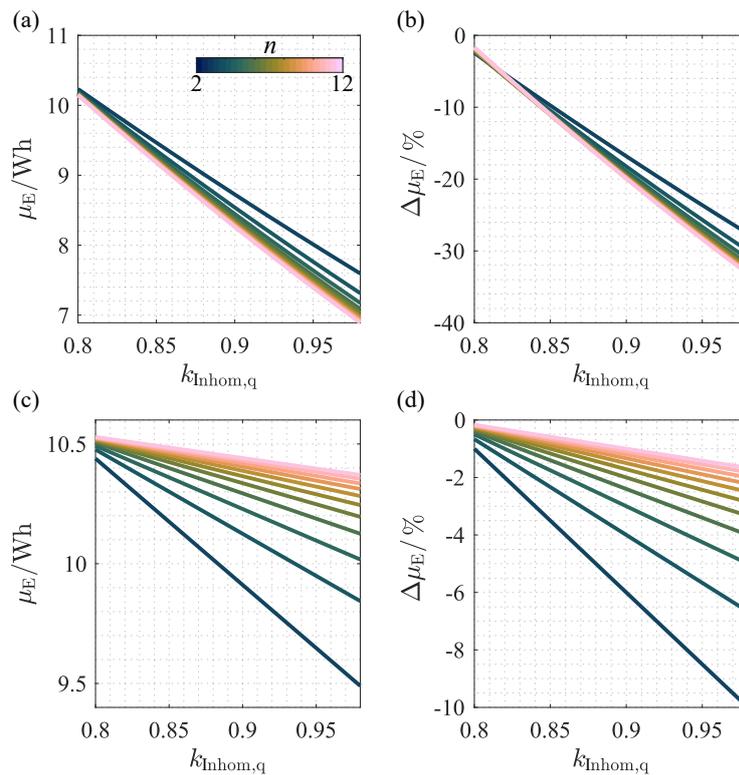


Abbildung 6.14: Energie im Ladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,q}}$ (a) und relative Differenz der Energie zum Modul ohne Inhomogenität (b). Energie im Ladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,q}}$ (c) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (d).

Zur Betrachtung der Energie wird analog eine Variation der Ladung Q anhand des Faktors $k_{\text{Inhom,q}}$ durchgeführt. Dieser wird in einem Wertebereich von $k_{\text{Inhom,q}} \in [1, \dots, 0.8]$ mit zehn Schritten und linearem Abstand untersucht. Ein Wert von $k_{\text{Inhom,q}} = 0.8$ entspricht hierbei ebenfalls dem EoL-Kriterium [3]. Ein Wert von $k_{\text{Inhom,q}} = 0.98$ entspricht bereits der dreifachen Standardabweichung im Ladefall. In einer seriellen Verschaltung kommt es nur zu einem geringen Einfluss der Inhomogenität in Abhängigkeit der seriell verschalteten Zellen und einem linearen Einfluss von $k_{\text{Inhom,q}}$ (vgl. Abbildung 6.14 (a) und (b)). In der parallelen Verschaltung ist die Abhängigkeit von der Anzahl der verschalteten Zellen deutlich zu sehen (vgl. Abbildung 6.14 (c) und (e)). Hierbei führt die Erhöhung der Anzahl der parallel verschalteten Zellen zu einem niedrigeren Einfluss der Inhomogenität. Die relativen Abweichungen der Energien sind in der seriellen Verschaltung deutlich ausgeprägter als in der parallelen.

6.5 Diskussion

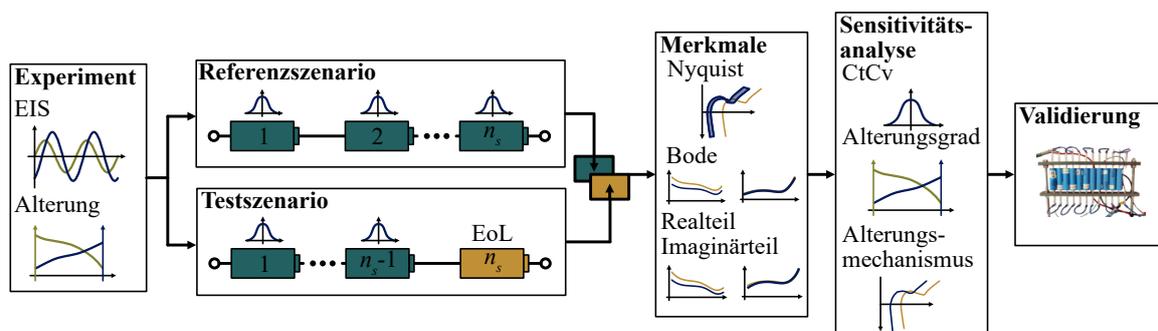
Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss von $CtCv$ auf die beiden Performancegrößen der Energie und Pulsleistungsfähigkeit in seriell und parallel verschalteten Batteriemodulen untersucht. Die Darstellung der Berechnungsparameter erfolgt mittels bivariater Normalverteilungen, wodurch neben der Variation der Parameter auch deren Korrelationen berücksichtigt wird. Dies stellt eine Erweiterung gegenüber herkömmlichen Ansätzen dar, in denen die Korrelation häufig vernachlässigt wird. Zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit werden zwei Methoden miteinander verglichen. Hierbei zeigt sich, dass eine Betrachtung der Einzelzellen notwendig ist, um eine Überschätzung der Pulsleistungsfähigkeit zu verhindern. Die abgeleiteten Parameter werden herangezogen, um zwei mögliche Fragestellungen für Modulhersteller und Wiederaufbereiter zu untersuchen. Diese sind zum einen das Verbessern der Performance von Modulen durch Sortierung sowie zum anderen die Analyse von Inhomogenitäten und deren Auswirkungen auf die Performance. Mit der vorliegenden Untersuchung wird der Bogen von der Analyse von Zellschwankungen zur praktischen Anwendung geschlagen.

Die Ergebnisse der Analyse des Einflusses der Zellsortierung zeigen, dass diese einen größeren positiven Einfluss auf die serielle als auf die parallele Verschaltung hat. Allerdings ist zur Verbesserung der Performance eine signifikante Anzahl an aussortierten Zellen erforderlich, was die Wirtschaftlichkeit des Prozesses in Frage stellt. Daher ist festzuhalten, dass für die hier untersuchten Zellen eine Sortierung nicht als sinnvoll erachtet wird. Das Resultat könnte jedoch anders ausfallen, wenn Zellen untersucht werden, die eine höhere Variation aufweisen. Es ist anzunehmen, dass die Zellen im untersuchten Fall seitens des Zellherstellers vorsortiert wurden, was gegebenenfalls zu einer Unterschätzung des Effekts der Zellsortierung führen könnte. Als Konsequenz daraus ist eine Einzelfallprüfung erforderlich, welche mit der in diesem Kapitel dargestellten Methodik mit geringem Aufwand durchgeführt werden kann.

Der Einfluss von Ausreißern auf der anderen Seite wirkt sich stark auf die Performance beider Verschaltungstopologien aus. Die Ergebnisse basieren auf einer einfachen Variation der Parameter, die zwar keinen Anspruch auf physikalische Genauigkeit erheben, jedoch einen Trend des Einflusses aufzeigen. Es kommt speziell in der seriellen Verschaltung zu deutlichen Abweichungen im Vergleich zum Fall ohne Ausreißer. Aus diesem Grund ist eine Untersuchung der seriellen Verschaltung besonders interessant. Daher wird im nächsten Kapitel ein Algorithmus zur Detektion von Inhomogenitäten in seriellen Verschaltungen entwickelt.

Kapitel 7

Detektion von Inhomogenitäten in Batteriemodulen



Inhalt

7.1	Experimentelle Vorgehensweise	96
7.2	Auswertung der Alterungsstudien	97
7.3	Merkmalsbasierte Erkennung von Inhomogenitäten	99
7.3.1	Merkmale im Nyquist-Diagramm	100
7.3.2	Merkmale des Real- und Imaginärteils	104
7.3.3	Merkmale im Bode-Diagramm	106
7.3.4	Vergleich der Merkmale	107
7.4	Sensitivitätsanalyse	108
7.4.1	Zellvariationen	108
7.4.2	Alterungsgrad	110
7.4.3	Alterungsmechanismus	112
7.4.4	Vergleich der Merkmale	113
7.5	Experimentelle Validierung	113
7.6	Diskussion	115

In einer seriellen Verschaltung von LIB kann bereits durch eine einzelne Zelle eine Inhomogenität entstehen, welche gemäß Kapitel 5 zu einem maßgeblichen Rückgang der nutzbaren Energie und der Pulsleistungsfähigkeit führt. In Anbetracht des nach wie vor hohen wirtschaftlichen Werts des Batteriesystems werden derzeit verschiedene Optionen der Kreislaufwirtschaft für solche Module diskutiert [10,232,233]. Bisher wurden in der Literatur für Batteriesysteme vor allem die Kreislaufwirtschaftsoptionen der Aufbereitung, der Wiederverwendung und des Recycling betrachtet [10, 234–236]. Ein weiterer Ansatz ist die Wiederaufbereitung, bei welchem ein Austausch defekter oder inhomogen gealterter Zellen vorgenommen wird [237]. Für die Umsetzung dieses Ansatzes ist die Detektion einer Inhomogenität in einem Batteriemodul erforderlich. In Bezug auf diese Fragestellungen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die im Folgenden kurz vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eignung diskutiert werden. Dazu zählen die Analyse des SoHs, die Bewertung von Inhomogenitäten, die Quantifizierung von Zellvariationen sowie die Fehlerdiagnose.

In der Literatur werden zur Bewertung des SoHs bereits unterschiedliche Methoden eingesetzt, die im Allgemeinen in experimentelle, maschinelle und modellbasierte Methoden unterteilt werden [20]. Eine detaillierte Übersicht über die verschiedenen Methoden sowie deren Vor- und Nachteile werden [20,238] entnommen. Alle dort beschriebenen Methoden werden bisher für die Analyse einzelner Zellen entwickelt, allerdings nicht für die Erkennung von Inhomogenitäten innerhalb eines Batteriemoduls oder -systems.

Beck et al. [192] unterteilen die Methoden zur Identifizierung von Inhomogenitäten nach Komplexität und Maßstab. Sie gruppieren hierzu die Methoden nach der Größe von Subpartikeln bis hin zu Batteriepacks. Für Letztere können hauptsächlich Feld- und Nutzungsdaten herangezogen werden. Diese Daten sind in der Regel in der Industrie verfügbar, sind jedoch in den meisten Fällen vertraulich und werden daher nicht veröffentlicht. Folglich können diese nicht zur Entwicklung eines Detektionsalgorithmus herangezogen werden.

Methoden zur Fehlerdiagnose wurden bereits intensiv in der Literatur untersucht [239–242]. Einen umfassenden Überblick über Diagnosemethoden für Batteriesysteme geben Xiong et al. in [241] und Hu et al. in [242]. Der Fokus dieser Methoden liegt auf der Identifikation von kritischen Systemzuständen. Da sich eine Inhomogenität jedoch auf die Performancegrößen auswirkt und nicht auf entsprechende Sicherheitsaspekte, sind die vorgestellten Algorithmen nicht geeignet für die hier vorgeschlagene Anwendung.

Zur Überwachung der Homogenität bzw. zur Erkennung von Inhomogenitäten in Batteriemodulen wurden bisher nur wenige Algorithmen entwickelt. Lee und Kum [243] haben eine Auswahlprozedur für Second-Life-Anwendungen auf der Grundlage von Messungen der Nennkapazität und dynamischer Parameter entwickelt. Es wird ein Screening-Algorithmus zur Auswahl der Zellen angewandt, um Zellvariationen zu minimieren und die Herstellung von Second-Life-Modulen und -Packs hinsichtlich der Homogenität zu verbessern. Der Algorithmus basiert auf der Auswertung von mehreren Parametern und Tests einzelner Zellen, was seine Anwendung einschränkt. Xie et al. [244] entwickelten eine Methode zur Bestimmung der CtCv innerhalb von seriell verschalteten Batteriemodulen, welche eine Aussage anhand der Auswertung von Einzelzellspannungen trifft. Allerdings sind die Messungen zeitaufwendig und mit hohen Personalkosten verbunden, da die Zellen einzeln kontaktiert werden müssen.

Aus ingenieurwissenschaftlicher Perspektive ist es daher erforderlich, eine geeignete Analysemethode zu entwickeln, um eine zuverlässige Detektion von Inhomogenitäten zu ermöglichen. Eine solche

Methode sollte einfach zu implementieren sein und die Analyse einzelner Zellen vermeiden. Dies ermöglicht eine Verkürzung der Testzeit und das Umgehen der eventuell eingeschränkten Zugänglichkeit einzelner Zellen. Die Methode sollte zudem unabhängig vom Batteriemanagementsystem funktionieren, da der Zugriff auf dieses möglicherweise eingeschränkt oder gar nicht möglich ist. In der Literatur findet sich keine derartige Methode, weshalb im vorliegenden Kapitel der vielversprechende Ansatz der elektrochemischen Impedanzspektroskopie auf Modulebene analysiert wird.

Da anhand der EIS nur der derzeitige Zustand eines Batteriemoduls geprüft werden kann, muss diese mit einer komparativen Analyse kombiniert werden. Bei diesem Ansatz gibt der Instandsetzer den gewünschten Zustand des Systems vor und vergleicht ihn mit den aktuellen Messdaten. Dieser gewünschte (homogene) Zustand wird in dieser Arbeit als Referenzszenario bezeichnet und kann anhand drei verschiedener Arten bestimmt werden:

1. Der Wiederaufbereiter ist der Hersteller oder Bevollmächtigter des Herstellers und verfügt daher über detaillierte Informationen über die Batterie. Dieser Fall ist in Deutschland vor allem für Fahrzeug- oder Industriebatterien relevant, da die Hersteller nach §5 des Batteriegesetzes für die Rücknahme der Batterien verantwortlich sind [245]. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass detaillierte Informationen über das Verhalten der Batterie aus der Produktentwicklung vorliegen.
2. Die Informationen über das Alterungsverhalten der Batterie stehen zur Verfügung. Dies könnte z.B. durch einen Batteriepass geschehen, der zukünftig durch die EU-Batterieverordnung vorgeschrieben wird [246]. In einer früheren Version der Verordnung war unter anderem die in dieser Arbeit verwendete Impedanz als notwendiger anzugebender Parameter enthalten. Dieser wurde jedoch in der aktuellen Version gestrichen und es bleibt abzuwarten, ob die noch zu veröffentlichenden technischen Begleitdokumente die notwendigen Angaben enthalten.
3. Die Informationen stehen nicht zur Verfügung. In diesem Fall muss die entsprechende Batterie in ausreichender Stückzahl analysiert werden und das Alterungsverhalten der Batterie in Abhängigkeit des Alterungsmechanismus geprüft werden. Der Nachteil ist hierbei, dass die entsprechende Methodik für jeden Batterietyp individuell wiederholt werden muss.

Aus der Differenz des Referenzszenarios und der Messung kann nachfolgend das System auf Inhomogenität geprüft werden. Sofern diese bestätigt wird, kann davon ausgegangen werden, dass eine Wiederaufbereitung eine sinnvolle Kreislaufwirtschaftsentscheidung darstellen kann. Die ökonomische Bewertung der Wiederaufbereitung ist nicht Gegenstand dieses Kapitels und ist abhängig vom Grad der Inhomogenität, d. h., von der tatsächlichen Abweichung der einzelnen Zellen im Vergleich zu den übrigen Zellen des Moduls. Die Auswirkungen dieses Grades der Inhomogenität auf die elektrischen Eigenschaften des Moduls werden in Abschnitt 6.4 erörtert. Das Hauptziel dieses Kapitels besteht in der Entwicklung eines Algorithmus zur Detektion von Inhomogenitäten.

Zu Beginn dieses Kapitels wird auf die experimentelle Vorgehensweise sowie die entsprechende Auswertung der Zellvariationen und Alterungsstudien eingegangen. Nachfolgend erfolgt eine merkmalsbasierte Identifikation von Inhomogenitäten durch den Vergleich eines Prüf- und eines Referenzszenarios. Diese wird für verschiedene Darstellungsformen der Impedanz durchgeführt. Für die vielversprechendsten Merkmale wird anschließend eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Abschließend erfolgt eine Einordnung und Diskussion der Ergebnisse. Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden in ähnlicher

Form in [247] veröffentlicht.

7.1 Experimentelle Vorgehensweise

Die Analysen in diesem Kapitel werden mit kommerziellen zylindrischen Hochenergiezellen von Samsung des Typs INR21700-50E durchgeführt. Gemäß Datenblatt beträgt die Nennkapazität 4.9 Ah im Spannungsbereich zwischen 2.5 V und 4.2 V. Das Anodenmaterial besteht aus einem Mischmaterial aus Graphit und 1 Gew.-% Silizium, das Kathodenmaterial aus Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid [248]. Die Zellen werden sowohl am BoL als auch nach zyklischer Alterung getestet.

Die Impedanz der insgesamt zwölf Zellen wird anhand der EIS mittels eines Zahner-Zennium-Pro-Spektroskops gemessen. Die Messungen werden galvanostatisch mit einer Amplitude von 150 mA in einem Frequenzbereich von 50 mHz bis 10 kHz mit zehn Schritten pro Dekade aufgenommen. Die Zellen werden bei einem SoC von 50 % vermessen. Hierzu werden die Zellen mit einem Arbin LBT 5 V-25 A Zelltester mit 0.5C geladen und anschließend für mehrere Stunden relaxiert. Der entsprechende SoC wird auf der Grundlage der tatsächlich gemessenen Entladekapazität berechnet, die durch einen CCCV-Zyklus mit 0.5C und Beendigung der CV-Phase bei 0.05C ermittelt wird. Alle Messungen werden in einer Klimakammer des Typs Binder MK 115 bei 25 °C durchgeführt.

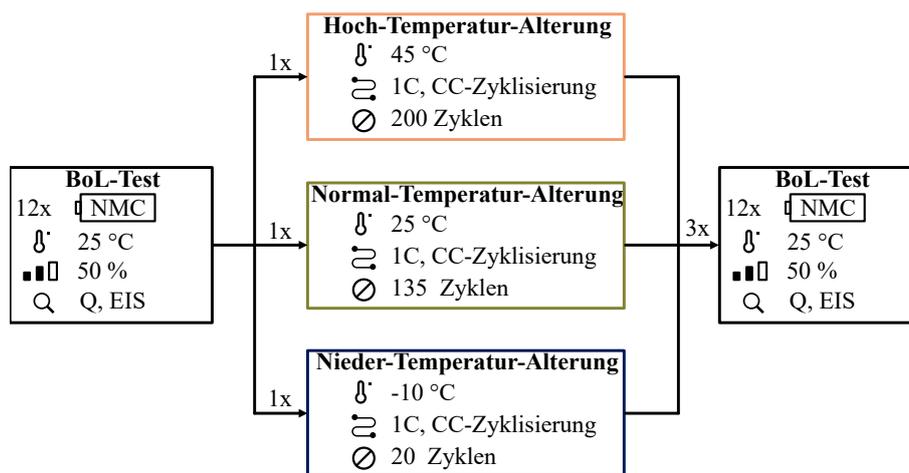


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der durchgeführten Experimente.

Die Zellen werden zyklisch bei drei unterschiedlichen Temperaturen gealtert. Hierzu wird jeweils eine Zelle mit CC-Phasen von 1C zwischen den Spannungsgrenzen des Datenblatts bei 25 °C, 45 °C und -10 °C zyklisiert. Dieser Strom entspricht im Ladefall dem doppelten Strom des Datenblatts, weshalb von einer stark beschleunigten Alterung ausgegangen wird. Nach Abschluss der Zyklisierung wird die Impedanz analog zum BoL gemessen, um einen Vergleich zu ermöglichen. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente sowie die Anzahl der Zyklen für die jeweiligen Temperaturen wird Abbildung 7.1 entnommen.

7.2 Auswertung der Alterungsstudien

In diesem Kapitel werden zunächst die Impedanzen der BoL-Messungen analysiert und nachfolgend die Ergebnisse der Alterungsstudie diskutiert. Diese werden anhand von Konfidenzintervallen angegeben, welche analog zu Abschnitt 5.4 im Nyquist-Diagramm und der DRT dargestellt werden. Es werden hierbei die 95 % Konfidenzintervalle ermittelt, wobei sich für eine Anzahl von $n = 12$ Zellen ein entsprechender Faktor von $t_x = 2.201$ ergibt. Im Nyquist-Diagramm in Abbildung 7.2 (a) ist zu sehen, dass die Konfidenzintervalle für den Real- und Imaginärteil unterschiedliche Verläufe aufweisen. Es kommt zu zwei Überschneidungen zwischen den Konfidenzintervallen des Imaginärteils, welche in der entsprechenden Merkmalsanalyse später berücksichtigt werden müssen. Die DRT wird anhand der eDRT ermittelt. Zur Bestimmung des Regularisierungsparameters λ wird das L-Curve-Verfahren verwendet und die Anzahl der Zeitkonstanten wird auf die dreifache Menge der Frequenzpunkte festgelegt. Die Grenzwerte der Zeitkonstanten werden um jeweils eine Dekade im Vergleich zu den Messfrequenzen erhöht. In der DRT in Abbildung 7.2 (d) kommt es zu fünf charakteristischen Prozessen. Im Folgenden wird eine grobe Zuordnung der relevanten elektrochemischen Prozesse vorgenommen, um eine Interpretation des Polarisationsverhaltens zu ermöglichen. Um eine genauere Analyse und Zuordnung der Prozesse auf Elektrodenoberfläche zu ermöglichen, müssen die Messungen und die zugehörigen DRTs bei verschiedenen Temperaturen und SoCs sowie zusätzlichen Halbzellanalysen durchgeführt werden. Da der Fokus dieses Kapitels jedoch auf dem Nachweis von Inhomogenitäten in seriell verschalteten Zellen liegt, wird eine grobe Charakterisierung der Zellen als ausreichend angesehen.

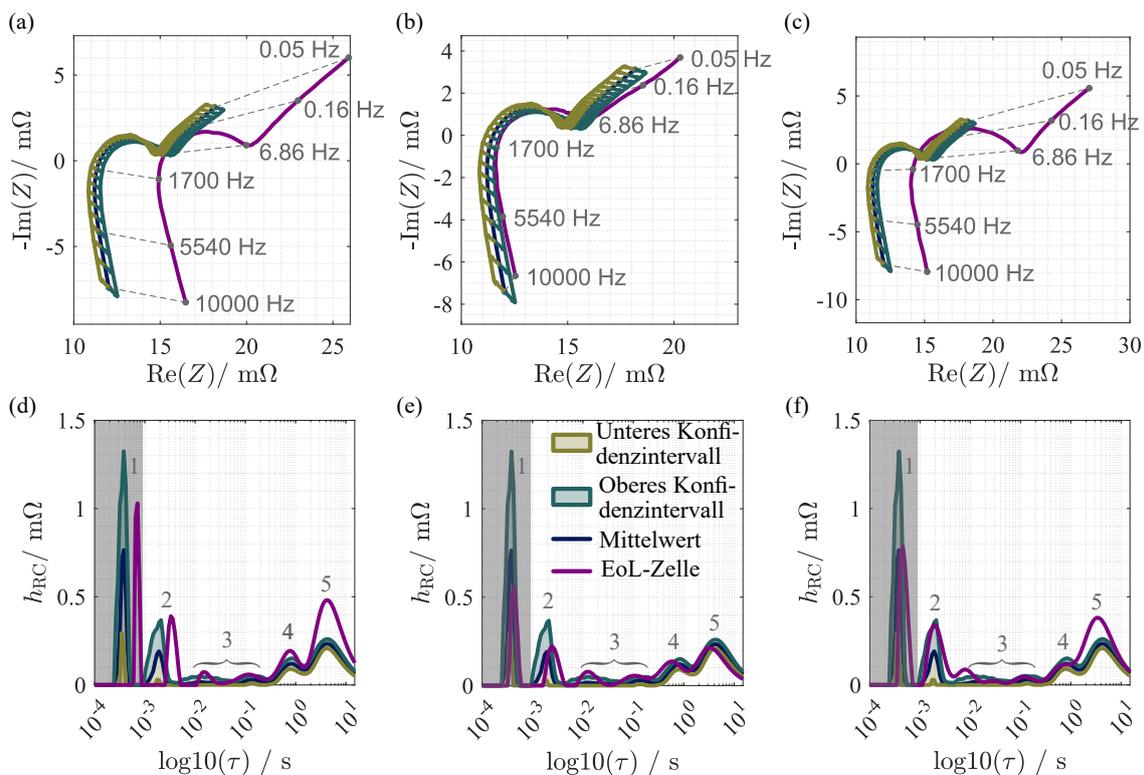


Abbildung 7.2: Vergleich der BoL-Daten mit dem 25 °C (a), 45 °C (b) und -10 °C (c) -Szenario im Nyquist-Diagramm und in der DRT (d)-(f).

Der Prozess 1, welcher die niedrigste Zeitkonstante von 0.39 ms aufweist, kann nicht anhand der eDRT-Methode interpretiert werden. Es handelt sich um ein Artefakt, das auf das resistiv-induktive Verhalten der Zelle bei hohen Frequenzen zurückgeführt wird. Das beobachtete Verhalten wird in der Regel durch die Wicklung der zylindrischen Zellen begründet. In den hier vorgestellten Ergebnissen wird es jedoch durch eine Überlagerung von resistiv-kapazitiven Elementen mit einer Induktivität erzielt. Grund hierfür ist die Verwendung der eDRT anstelle der gDRT.

Die Prozesse im Bereich mittlerer Zeitkonstanten, wie Ladungstransfer, Doppelschichteffekte und der Lithium-Ionen-Transport durch die Passivierungsschichten, treten bei sich überlappenden Zeitkonstanten auf [206,249]. Es wird davon ausgegangen, dass die Prozesse der Passivierungsschichten schneller sind als die des Ladungstransfers [204–206]. Aus diesem Grund wird der Prozess 2 mit einer Zeitkonstante von 2.03 ms den Passivierungsschichten zugeordnet. Eine genaue Trennung von den anderen Prozessen ist jedoch ohne die beschriebene vollständige Charakterisierung nicht möglich.

Aufgrund der geringen Beiträge des Prozessbereichs 3 kann dieser nicht auf einzelne Prozesse zurückgeführt werden. Es wird jedoch angenommen, dass bei den entsprechenden Zeitkonstanten Ladungstransferreaktionen stattfinden. Hierfür spricht auch, dass bei dem verwendeten SoC von 50 % die Polarisationsbeiträge für diesen relativ gering sind.

Für den Bereich hoher Zeitkonstanten wird das elektrochemische Verhalten von LIB durch den Massentransport dominiert, hauptsächlich durch den Festkörperdiffusionsprozess innerhalb der Partikel der Aktivmaterialien [28, 206]. Der lineare Anstieg im Nyquist-Diagramm unterhalb von 1 Hz weist ebenfalls auf Diffusion hin. Aus diesem Grund werden die Prozesse 4 und 5 mit den Zeitkonstanten 0.72 s und 3.98 s dieser zugeordnet.

Die entsprechenden Konfidenzintervalle werden nachfolgend mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Alterungsstudien verglichen und eine kurze Analyse der Alterungseffekte durchgeführt. In der 25 °C-Studie kommt es zu einem Kapazitätsverlust von 22.6 % im Vergleich zu dem BoL. Im Nyquist-Diagramm in Abbildung 7.2 (a) zeigt die gealterte Zelle eine Verbreiterung des Halbkreises sowie eine Verschiebung des ohmschen Offsets zu höheren Werten des Realteils. Letzteres könnte auf die Zersetzung von Elektrolyt und somit den Anstieg der ionischen Leitfähigkeit zurückgeführt werden [115]. Weiterhin kommt es zu einer Verlängerung des Diffusionsasts. Diese Effekte werden ebenfalls in der DRT in Abbildung 7.2 (d) deutlich. Hierbei kommt es zu einem Anstieg der Peakhöhe für die Prozesse 4 und 5. Gerade Prozess 5 setzt sich signifikant von den Konfidenzintervallen der BoL-Zellen ab. Dieser Effekt wird einer schlechteren Festkörperdiffusion zugeordnet, welcher infolge morphologischer Veränderungen (z. B. Partikel-Rissbildung und Trennung) auftritt [161, 205, 250]. Im Bereich mittlerer Zeitkonstanten kommt es zu dem Auftreten eines einzelnen Peaks, welches vermutlich auf einen verminderten Ladungsdurchtritt zurückzuführen ist. Weiterhin kommt es zu einem Versatz des Prozesses 2 zu höheren Zeitkonstanten. Dies deutet auf eine Verlangsamung der Prozesse der Passivierungsschicht hin, was dem Verhalten entspricht, welches in [161] analysiert wurde. Ein Anstieg der Polarisation dieses Prozesses ist nicht zu beobachten. Für keinen der Prozesse kommt es zu einer gleichzeitigen Verschiebung der Peakposition und Veränderung der Peakhöhe.

Die 45 °C-Studie weist einen Kapazitätsverlust von 4.8 % nach 200 Zyklen auf. Die Impedanz im Nyquist-Diagramm in Abbildung 7.2 (b) zeigt nur eine geringe Veränderung auf. Der Widerstand des Nulldurchgangs befindet sich hierbei noch innerhalb des Konfidenzintervalls der BoL-Zellen. Allerdings kommt es zu einer Verbreiterung des Halbkreises hinsichtlich des Realteils. Weiterhin verändert sich der

Winkel des Diffusionsasts. In der DRT in Abbildung 7.2 (e) sind keine deutlichen Veränderungen zu sehen, welche sich stark von den Konfidenzintervallen absetzen. Es kommt zu einem geringen Versatz der Zeitkonstanten der Prozesse 2 und 4. Weiterhin kommt es zu einem dominanteren Peak im Bereich des Prozesses 3. Die entsprechenden Effekte führen zu der Veränderung des Nyquist-Diagramms, reichen aber nicht aus, um eindeutige Zuordnung zu machen.

Für das Alterungsszenario bei -10 °C kommt es zu einem Kapazitätsverlust von 19.9 % nach bereits 20 Zyklen. Der starke Kapazitätsverlust wird auf die erhöhte Stromrate bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt, was extremen Schnellladebedingungen entspricht. Es kommt gemäß Abbildung 7.2 (c) ebenfalls zu einem starken Anstieg der Impedanz. Dieser äußert sich durch eine qualitative Streckung des kompletten Spektrums sowie durch einen ohmschen Versatz zu höheren Realteilen. In der DRT in Abbildung 7.2 (f) ist eine Veränderung im Bereich mittlerer Zeitkonstanten sowie ein Anstieg der Polarisation des Prozesses 5 zu sehen. Letzteres wird erneut den verminderten Diffusionseigenschaften zugeordnet.

Grundsätzlich zeigt die Darstellung des Nyquist-Diagramms im Vergleich zur DRT für alle Alterungsszenarien deutlichere Abweichungen von den Konfidenzintervallen.

7.3 Merkmalsbasierte Erkennung von Inhomogenitäten

In der komparativen Analyse werden zwei Systeme mit unterschiedlichen Zuständen anhand relevanter Indikatoren miteinander verglichen. In der hier angewandten Analyse werden Batteriemodule mit unterschiedlichem elektrischen Eigenschaften anhand von Merkmalen in der Impedanz verglichen. Sofern diese Merkmale einen bestimmten Grenzwert zwischen den beiden Modulen überschreitet, kann davon ausgegangen werden, dass sich diese nicht im selben Zustand befinden. Das Referenzszenario beschreibt den bekannten Ausgangszustand des Moduls beim BoL. Um die zu erwarteten CtCv zu berücksichtigen, wird die Impedanz mit der entsprechenden Standardabweichung aus Messungen simuliert und nachfolgend Konfidenzintervalle für diese gebildet. Im Gegensatz dazu berücksichtigt das Testszenario Inhomogenitäten, die durch die Abweichungen der Impedanz einer einzelnen Zelle verursacht werden. Aus diesem Grund kann auch von einer singulären Inhomogenität gesprochen werden. Die Differenz ζ wird nachfolgend als Merkmalswert bezeichnet. Der Ansatz ist für die serielle Verschaltung von zwei einzelnen Zellen trivial, wird aber bei einer seriellen Verschaltung mehrerer Zellen zunehmend unschärfer. Aus diesem Grund wird folglich durchgehend die Abhängigkeit der Anzahl in Reihe geschalteter Zellen auf den Merkmalswert ζ untersucht. Die Impedanzen der Module werden durch die Superposition der gemessenen Impedanzen der einzelnen Zellen bestimmt. Dieser Ansatz berücksichtigt nicht die Impedanzen, die durch die Zellkontakte entstehen. Trotzdem ist dieser Ansatz anwendbar, da es sich bei den Zellkontakten um ohmsche Widerstände handelt, die nur teilweise von Degradationseffekten beeinflusst werden. Eine Berücksichtigung in beiden Szenarien würde lediglich zu einem konstanten Offset führen.

Um die CtCv korrekt in den Konfidenzintervallen zu berücksichtigen, müssen diese entsprechend angepasst werden. Für das Referenzszenario mit n_s seriell verbundenen Zellen kann die Varianz des seriellen Verbunds $\sigma_{n,r}^2$ durch Berücksichtigung der Varianzen der Einzelzellen σ^2 gemäß

$$\sigma_{n,r}^2 = n_s \sigma^2 \quad (7.1)$$

ermittelt werden. Das Konfidenzintervall des Referenzszenarios x_r ergibt sich folglich zu

$$x_r = n_s \mu \pm t_x \frac{\sigma_{n,r}}{\sqrt{n}}, \quad (7.2)$$

wobei analog zu Abschnitt 7.2 für ein Konfidenzintervall von 95 % und $n = 12$ der Faktor $t_x = 2.201$ gewählt wird. Die entsprechenden Berechnungen werden sowohl separat für jeden Frequenzpunkt als auch für den Real- und Imaginärteil durchgeführt.

Im Testszenario wird eine BoL-Zelle durch eine zyklisch gealterte Zelle ersetzt. Im Rahmen der ersten Untersuchung wird hierfür die bei 25 °C gealterte Zelle herangezogen. In der späteren Sensitivitätsanalyse erfolgt eine Betrachtung der übrigen Alterungsszenarien. Die Varianz des Testszenarios $\sigma_{n,t}^2$ ergibt sich für eine serielle Anzahl von n_s Zellen zu

$$\sigma_{n,t}^2 = (n_s - 1) \sigma^2. \quad (7.3)$$

Mit Hilfe der Impedanz μ_{EoL} der zyklisch gealterten Zelle kann folglich das Konfidenzintervall des Referenzszenarios x_t anhand von

$$x_t = (n_s - 1) \mu \pm t_x \frac{\sigma_{n,t}}{\sqrt{n}} + \mu_{\text{EoL}} \quad (7.4)$$

ermittelt werden. Für μ_{EoL} wird hierbei der jeweilige frequenzspezifische Real- und Imaginärteil der Impedanz eingesetzt. Dementsprechend werden nur die CtCv der BoL berücksichtigt. Grund hierfür ist, dass Abweichungen der EoL-Impedanz später als weitere Sensitivitätsparameter untersucht werden. Um eine korrekte Bestimmung des Merkmalswert ζ , welcher die relative Differenz des Merkmals zwischen Referenz- und Testszenario beschreibt, zu ermöglichen, müssen alle Kombinationen der Konfidenzintervalle berücksichtigt werden, um das absolute Minimum der Differenz zu ermitteln.

In dieser Studie wird ζ für unterschiedliche Merkmale zur Detektion von Inhomogenitäten analysiert. Insbesondere werden Merkmale des Nyquist-Diagramms, des Real- und Imaginärteils sowie des Bode-Diagramms verwendet. Die Betrachtung erfolgt in relativen Werten und in Abhängigkeit von der Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen. Es wird eine Anzahl n_s von zwei bis zwölf seriell verschalteter Zellen untersucht. Ein Merkmal wird als geeignet für die Erkennung betrachtet, wenn die Differenz einen Wert von 10 % überschreitet. Dieser Wert definiert das Maß der Signifikanz, welcher die Ausprägung der Inhomogenität innerhalb eines Moduls beschreibt. Prinzipiell kann der Betrag dieses Werts je nach Anwendung frei gewählt werden. Wird dieser Wert gesenkt, nimmt das Maß der Inhomogenität ab, aber die Sensitivität der Merkmale steigt, da sie eine größere Anzahl von Zellen erkennen können.

In den nachfolgenden Unterabschnitten erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Merkmale sowie eine Analyse ihrer Detektionsfähigkeit. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Merkmale, bevor im nächsten Abschnitt die Merkmale mit der besten Performance einer Sensitivitätsanalyse unterzogen werden.

7.3.1 Merkmale im Nyquist-Diagramm

Es werden insgesamt sieben unterschiedliche Merkmale im Nyquist-Diagramm untersucht. Eine Übersicht der untersuchten Merkmale bietet Abbildung 7.3 (a). Es erfolgt eine separate Beschreibung und

Diskussion der unterschiedlichen Merkmale.

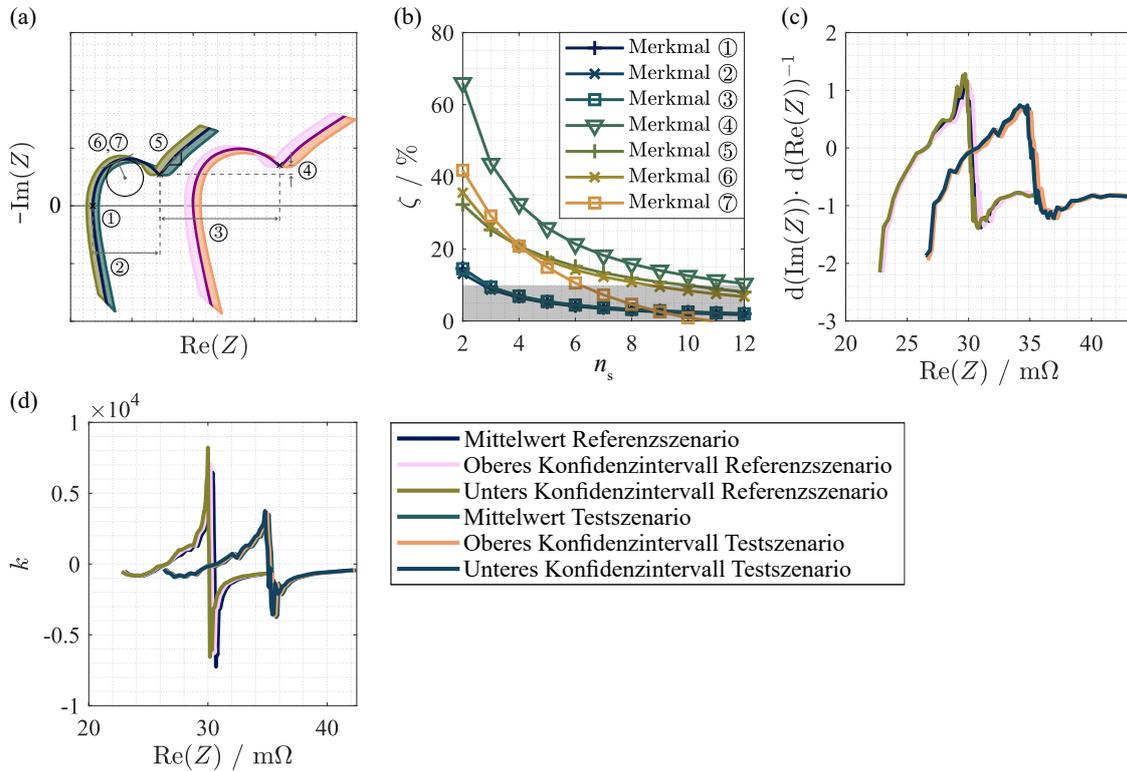


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der Merkmale im Nyquist-Diagramm (a), relative Abweichung ζ zwischen dem Referenz- und Testszenario für die unterschiedlichen Merkmale im Nyquist-Diagramm (b), komplexwertige Ableitung (c) und Krümmung für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen (d).

Nulldurchgang des Imaginärteils ①: Als erstes Merkmal im Nyquist-Diagramm wird der Nulldurchgang des Imaginärteils ① verwendet. Als bewertende Größe wird der Wert des Realteils bei diesem Nulldurchgang herangezogen. Folglich kann dieser auch als Maß für die ohmsche Verschiebung aufgrund von Alterungseffekten interpretiert werden. Aufgrund der diskreten Anzahl an Messpunkten steht dieser Wert in der Regel nicht als exakter Messpunkt zur Verfügung. Zusätzlich beeinflussen Messrauschen und Alterungseffekte eine zuverlässige Berechnung des Nulldurchgangs. Eine mögliche Annäherung zur Bestimmung dieses Punkts ist die Verwendung des nächstgelegenen Nachbarn. Allerdings kommt es bei dieser Vorgehensweise zu Schwankungen der entsprechenden Werte des Realteils. Zur Behebung dieses Problems wird daher eine lineare Interpolation der benachbarten Werte des Nulldurchgangs durchgeführt. Die Differenz ζ zwischen dem Referenz- und Testszenario wird für dieses Merkmal anhand des oberen Konfidenzintervalls des Referenz- und des unteren Konfidenzintervalls des Testszenarios gebildet. Die relativen Werte des Merkmalswerts werden in Abhängigkeit der seriell verschalteten Zellen in Abbildung 7.3 (b) dargestellt. Eine Detektion der Inhomogenität ist hierbei bis zu einer seriellen Verschaltung von zwei Zellen möglich. Zur späteren Gegenüberstellung der Methoden wird zusätzlich die minimale Abweichung bei der maximalen Anzahl an Zellen herangezogen, bei der eine Detektion noch möglich ist. Diese beträgt für Merkmal ① bei zwei Zellen 14.6 %.

Halbkreisbreite ②: Die Breite des charakteristischen Halbkreises des Nyquist-Diagramms wird als Merkmal ② herangezogen. Zur Berechnung wird die Differenz des Realteils zwischen dem Nulldurchgang des Imaginärteils und dem Niederfrequenzminimum herangezogen. Der Wert des Nulldurchgangs wird hierbei gemäß Merkmal ① und der des Niederfrequenzminimums anhand Merkmal ③ ermittelt. Um die minimale Differenz zwischen den beiden Szenarien zu ermitteln, werden die Werte anhand des unteren Konfidenzintervalls des Referenz- und des oberen Konfidenzintervalls des Testszenarios ermittelt. Die relative Abweichung wird in Abbildung 7.3 (b) dargestellt und zeigt, dass Inhomogenitäten bis zu einer seriellen Verschaltung von zwei Zellen ermittelt werden können. Hierbei kommt es zu einer minimalen Abweichung von 13.1 % für eine Verschaltung von zwei Zellen.

Realteil des Niederfrequenzminimums ③: Gemäß Abbildung 7.3 (a) wird der Realteil des Niederfrequenzminimums als Merkmal ③ herangezogen. Dieses Niederfrequenzminimum wird durch das lokale Minimum der komplexwertigen Impedanz bestimmt. Hierbei wird der Bereich nach dem Nulldurchgang (für Frequenzen höher als dessen Wert) untersucht. Da Batterien typischerweise nur ein lokales Minimum aufweisen, kann dieser Wert eindeutig und zuverlässig bestimmt werden. Die Frequenz dieses Niederfrequenzminimums beträgt in beiden Szenarien ca. 6.86 Hz. Die Differenz wird anhand des unteren Konfidenzintervalls des Referenz- und des oberen Konfidenzintervalls des Testszenarios ermittelt. Der relative Verlauf von ζ wird in Abbildung 7.3 (b) dargestellt. Es können anhand dieses Merkmals Inhomogenitäten in einer Verschaltung von bis zu zwei Zellen bei einer minimalen Abweichung von 14.5 % detektiert werden.

Imaginärteil des Niederfrequenzminimums ④: Analog zum Realteil wird auch der Imaginärteil des Niederfrequenzminimums als mögliches Merkmal ④ herangezogen. Das entsprechende Minimum wird analog zum Merkmal ③ berechnet. Es weist allerdings im Verhältnis zum Realteil deutlich höhere relative Änderungen zwischen dem Referenz- und TestszENARIO auf. Dies zeigt sich folglich auch in den höheren Merkmalswerten ζ in Abbildung 7.3 (b). Es ist möglich, eine Inhomogenität in einer seriellen Verschaltung von bis zu zwölf Zellen mit diesem Merkmal zu identifizieren. Es kommt zu einem minimalen Wert von 10.4 % für die maximale Anzahl von zwölf Zellen. Weiterhin kommt es bei einer Verschaltung von zwei Zellen zu den höchsten Werten von ζ für alle Methoden.

Komplexwertige Ableitung ⑤: Die partielle Ableitung des Imaginärteils der Impedanz zum Realteil der Impedanz $\frac{\partial \text{Im}(Z)}{\partial \text{Re}(Z)}$ wird zur Berechnung des Merkmals verwendet. Zur Bestimmung der partiellen Ableitung wird hierbei nur der resistiv-kapazitive Anteil der Impedanz herangezogen. Der Grund hierfür ist, dass der resistiv-induktive Teil sowohl einen hohen Gradienten als auch eine Diskontinuität aufweist. Weiterhin wird er hauptsächlich durch die Wicklung der Zelle beeinflusst. Es lässt sich folgern, dass hier signifikante Einflüsse durch Messrauschen und nur marginale Auswirkungen durch Alterungseffekte zu erwarten sind. Folglich ist dieser Teil der Impedanz ungeeignet, um Inhomogenitäten zu identifizieren. Die komplexwertige Ableitung wird für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen in Abbildung 7.3 (c) für das Referenz- und TestszENARIO dargestellt. In beiden lässt sich ein lokales Maximum und Minimum identifizieren. Für den Imaginärteil des Minimums kommt es nur zu einer geringen Abweichung zwischen Referenz- und TestszENARIO, weshalb dieses ungeeignet ist. Es wird folglich das Maximum als Merkmal ⑤ zur Detektion herangezogen. Zur Berechnung der Differenz werden hierbei das obere

Konfidenzintervall des Referenz- und das untere Konfidenzintervall des Testszenarios herangezogen. Die Frequenz dieses Merkmals beträgt 195 Hz im Referenz- und 160.1 Hz im Testszenario. Die Zeitkonstanten beider Extremstellen liegen somit im Bereich des Ladungsdurchtrittsprozesses, wobei es zu einer geringfügigen Verlangsamung im Testszenario kommt. Mit dem Merkmal ist es möglich, Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von bis zu neun Zellen zu detektieren. Die minimale Abweichung (bei neun Zellen) beträgt 10.8 %. Der entsprechende Verlauf der relativen Merkmalswerte ζ wird Abbildung 7.3 (b) entnommen. Es erfolgt keine weitere Betrachtung der Grenzwerte der komplexwertigen Ableitung als weiteres Merkmal. Der Grund hierfür ist, dass es nur zu geringfügigen Abweichungen des Imaginärteils zwischen den beiden Szenarien kommt. Weiterhin besteht eine starke Abhängigkeit von dem Nulldurchgang und von dem induktivem Anteil der Impedanz.

Krümmung ⑥ + ⑦: Die Krümmung κ der komplexwertigen Darstellung des Nyquist-Diagramms wird zur Bestimmung weiterer Merkmale herangezogen. Diese wird hierbei anhand von

$$\kappa = \frac{\frac{\partial^2 \text{Im}(Z)}{\partial \text{Re}(Z)^2}}{\left[1 + \left(\frac{\partial \text{Im}(Z)}{\partial \text{Re}(Z)}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (7.5)$$

ermittelt. Der Gültigkeitsbereich dieser Formel ist hierbei auf eindeutige Funktionen beschränkt. Da dies für Nyquist-Diagramme von LIB im Bereich niedriger Realteile nicht zutrifft, ist eine Begrenzung des Untersuchungsbereichs erforderlich. Aus diesem Grund wird nur der resistiv-kapazitive Bereich der Impedanz betrachtet. Ein beispielhafter Verlauf der Krümmung κ über den Realteil der Impedanz wird für die serielle Verschaltung von zwei Zellen in Abbildung 7.3 (d) gezeigt. Es wird hierbei erneut zwischen Referenz- und Testszenario unterschieden. Analog zur komplexwertigen Ableitung ist für das Testszenario eine Verschiebung der Realteile der Impedanz zu höheren Werten zu beobachten. Der Verlauf von κ zeigt zwei lokale Extremstellen, welche beide signifikante Abweichungen zwischen den Szenarien aufweisen. Aus diesem Grund werden die relativen Differenzen zwischen dem Referenz- und Testszenario für das Minimum ⑥ und das Maximum ⑦ der Krümmung als Merkmale herangezogen. Für diese Merkmale kann keine endgültige Aussage über die Verwendung spezifischer Konfidenzintervalle zur Bildung der Differenz getroffen werden. Aus diesem Grund werden alle möglichen Kombinationen betrachtet und im Folgenden der Minimalwert verwendet.

Das Minimum der Krümmung liegt im mittleren Frequenzbereich bei Werten von 33.15 Hz für das Referenz- und von 22.36 Hz für das Testszenario. Anhand der DRT kann für diesen Bereich keine eindeutige Prozesszuordnung erfolgen, da es hier zur Überlagerung der Effekte des Ladungsdurchtritts, der Doppelschichten und der Passivierungsschichten kommt. Die Verschiebung des Prozesses um zwei diskrete Stufen der Frequenzabtastung zeigt den Einfluss der zyklischen Alterung auf diese Prozesse. Gleiches gilt für das lokale Maximum, welches von einer Frequenz von 88 Hz auf 72.86 Hz sinkt.

Anhand des Minimums der Krümmung ⑥ können Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von bis zu acht Zellen festgestellt werden. Hierbei kommt es zu einem minimalen Merkmalswert von ζ von 10.8 %. Mittels des Maximums der Krümmung ⑦ kann eine Inhomogenität für eine maximale Anzahl von sechs verschalteten Zellen nachgewiesen werden. Hierbei kommt es zu einem minimalen

Merkmalswert von 10.6 %.

7.3.2 Merkmale des Real- und Imaginärteils

Es werden insgesamt vier Merkmale des Real- und Imaginärteils untersucht. Hierzu werden beide gegenüber der logarithmischen Frequenz aufgetragen. Hierdurch werden im Vergleich zum Nyquist-Diagramm die Eigenschaften der beiden Komponenten unabhängig voneinander betrachtet und deren frequenzspezifischen Eigenschaften sichtbar.

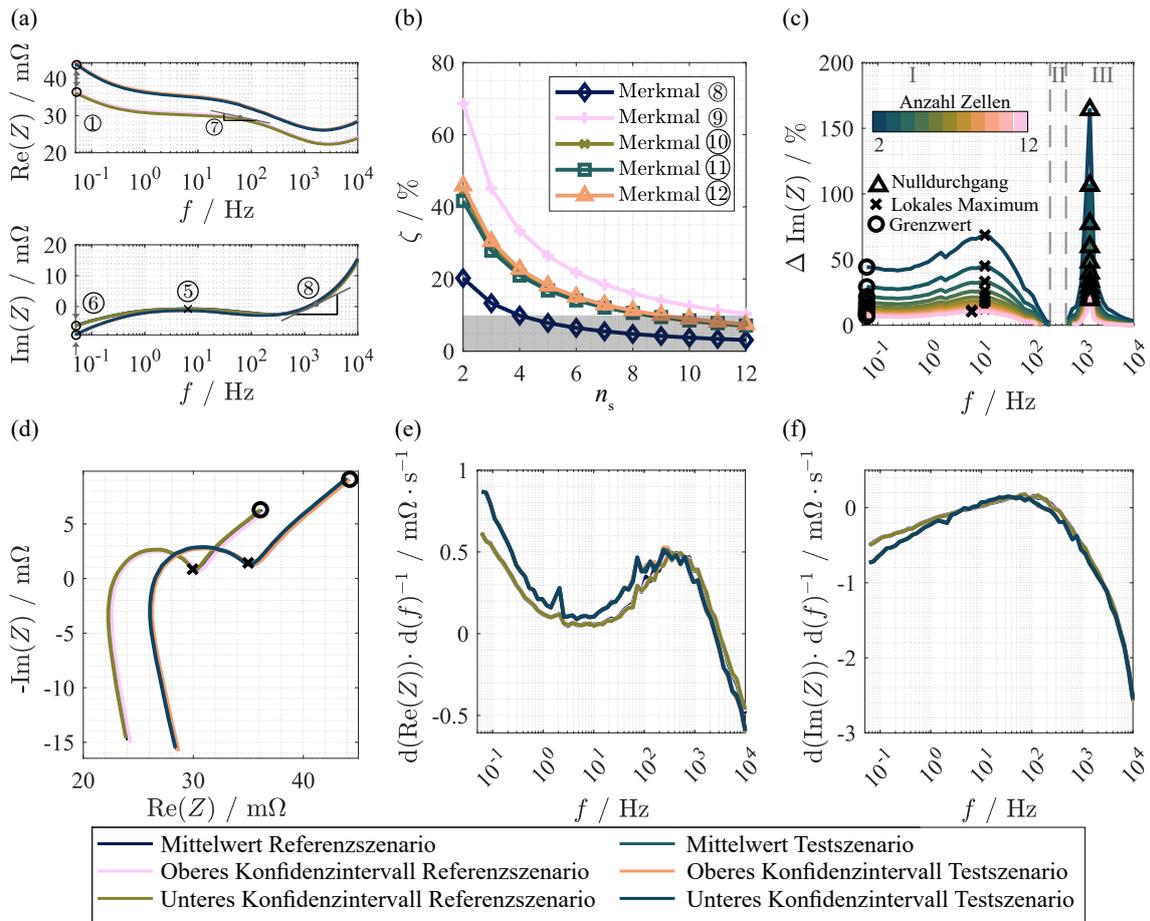


Abbildung 7.4: Merkmale basierend auf dem Real- und Imaginärteil der Impedanz (a), relative Differenz zwischen Referenz- und Testszenario der Merkmale des Real- und Imaginärteils der Impedanz (b), relative Differenz des Imaginärteils in Abhängigkeit der Anzahl seriell verschalteter Zellen (c), relevante Merkmale im Nyquist-Diagramm (d), erste Ableitung des Real- (e) und des Imaginärteils (d) für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen.

Realteil der Impedanz ⑧: Die maximale Differenz zwischen dem Referenz- und Testszenario wird als Merkmal für die Detektion von Inhomogenitäten herangezogen. Wie in Abbildung 7.4 (a) zu sehen ist, kommt es am Grenzwert des Realteils für die niedrigsten Frequenzen zur größten Abweichung zwischen beiden Szenarien. Der Merkmalswert ζ wird anhand der Differenz zwischen dem oberen Konfidenzintervall des Referenz- und dem unteren Konfidenzintervall des Testszenarios ermittelt. Der entsprechende Verlauf in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen wird Abbildung 7.4 (b) entnommen. Es können mit diesem Verfahren bis zu drei Zellen in Serie verschaltet werden, bevor das Merkmal keine

Aussagekraft mehr über die Inhomogenität hat. Hierbei kommt es zu einer minimalen Abweichung von 13.3 %.

Imaginärteil der Impedanz ⑨ + ⑩: Die Differenz des Imaginärteils der Impedanz zwischen dem Referenz- und dem Testszenario wird in Abhängigkeit der Frequenz für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteter Zellen in Abbildung 7.4 (c) gezeigt. Da es für den Imaginärteil zu mehreren Schnittpunkten zwischen den beiden Szenarien kommt, muss dieser auf unterschiedliche Weisen berechnet werden. Im Bereich I wird die Differenz anhand des unteren Konfidenzintervalls des Referenz- und des oberen Konfidenzintervalls des Testszenarios ermittelt. Da beide Szenarien sich im Bereich II überschneiden, kann dort keine Differenz gebildet werden. In Bereich III erfolgt die Berechnung anhand des oberen Konfidenzintervalls des Referenz- und des unteren Konfidenzintervalls des Testszenarios. Der Übergang der entsprechenden Bereiche hängt leicht von der Anzahl der seriell verschalteten Zellen ab. Für eine höhere Anzahl an Zellen kommt es zu einem Übergang von Bereich I zu II bei niedrigeren Frequenzen und von Bereich II zu III bei höheren Frequenzen. Zusätzlich nimmt der Bereich II für eine steigende Anzahl an Zellen leicht zu.

Bereich III wird nicht zur Bestimmung von Merkmalen herangezogen, da dieser stark von dem Nulldurchgang des Imaginärteils der Impedanz beeinflusst wird. Dies führt zu einem Missverhältnis zwischen den sehr hohen relativen Werten und den entsprechend niedrigen absoluten Werten, welches zu einer erheblichen Unsicherheit führt. Zusätzlich wird dieser Frequenzbereich hauptsächlich von resistiv-induktiven Effekten geprägt, welche nicht stark von Alterungseinflüssen geprägt werden.

Im Bereich I werden die beiden Merkmale des lokalen Maximums ⑨ und des Grenzwerts ⑩ herangezogen. Das lokale Maximum tritt hierbei bei Frequenzen zwischen 68 Hz und 10 Hz in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen auf. Hierbei kommt es zu höheren Frequenzen bei einer niedrigeren Anzahl von Zellen, welche auf die Verlangsamung der überlagerten Zeitkonstanten aller Zellen aufgrund der gealterten Zelle zurückzuführen ist. Für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen wird dieses Merkmal in Abbildung 7.4 (d) in einem Nyquist-Diagramm dargestellt. Es wird deutlich, dass dieses nahe dem Niederfrequenzminimum liegt, allerdings leicht in den Bereich geringerer Zeitkonstanten verschoben ist. Wie in Abbildung 7.4 (b) zu sehen ist, können mit Hilfe des Merkmals ⑨ Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von bis zu zwölf Zellen detektiert werden. Es kommt hierbei zu einem minimalen Merkmalswert von 10.4 %.

Für den Grenzwert erfolgt die Berechnung der Differenz der beiden Szenarien bei der niedrigsten Frequenz, weshalb dieses Merkmal hauptsächlich auf die Information von Diffusionsprozessen zurückgreift. Mit Hilfe des Merkmals ⑩ können Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von bis zu acht Zellen bei einem minimalen Merkmalswert von 10.6 % festgestellt werden.

Ableitung des Realteils ⑪: Die partielle Ableitung des Realteils der Impedanz nach der Frequenz $\frac{\partial \text{Re}(Z)}{\partial f}$ wird zur Bestimmung eines weiteren Merkmals herangezogen. Der entsprechende Verlauf über die Frequenz wird in Abbildung 7.4 (e) dargestellt. In diesem liegen die Konfidenzintervalle sehr nah aneinander, was auf einen geringen Einfluss der CtCv schließen lässt. Als Merkmal wird die größte Abweichung zwischen den beiden Szenarien für die Werte der niedrigsten Frequenz ⑪ ermittelt. Die entsprechende Differenz wird anhand des unteren Konfidenzintervalls des Referenz- und des oberen Konfidenzintervalls des Testszenarios gebildet. Es können anhand dieses Merkmals Inhomogenitäten in

einer serielle Verschaltung von bis zu acht Zellen nachgewiesen werden. Es kommt zu einem minimalen Merkmalswert von 10.6 %.

Ableitung des Imaginärteils (12): Analog zum Realteil wird ebenfalls die partielle Ableitung des Imaginärteils der Impedanz nach der Frequenz $\frac{\partial \text{Im}(Z)}{\partial f}$ zur Ermittlung möglicher Merkmale herangezogen. Wie der Abbildung 7.4 (f) zu entnehmen ist, kommt es nur zu geringen Unterschieden zwischen dem Referenz- und dem Testszenario. Es kommt ebenfalls zu der größten Abweichung der beiden Szenarien für die Grenzwerte mit den niedrigsten Frequenzen, weshalb diese als Merkmal (12) verwendet werden. Auch wenn die Merkmale (11) und (12) bei der gleichen Frequenz auftreten, beschreiben diese unterschiedliche Phänomene, da der Real- und Imaginärteil losgelöst voneinander betrachtet werden. Anhand des Merkmals (12) können Inhomogenitäten in seriellen Verschaltungen von bis zu neun Zellen bei einem minimalen Merkmalswert von 10 % ermittelt werden.

7.3.3 Merkmale im Bode-Diagramm

In der Darstellung des Bode-Diagramms werden insgesamt zwei Merkmale untersucht. Hierbei wird aufgrund der geringen Abweichungen des Phasenwinkels, welcher in Abbildung 7.5 (a) dargestellt wird, nur auf Merkmale der Amplitude zurückgegriffen.

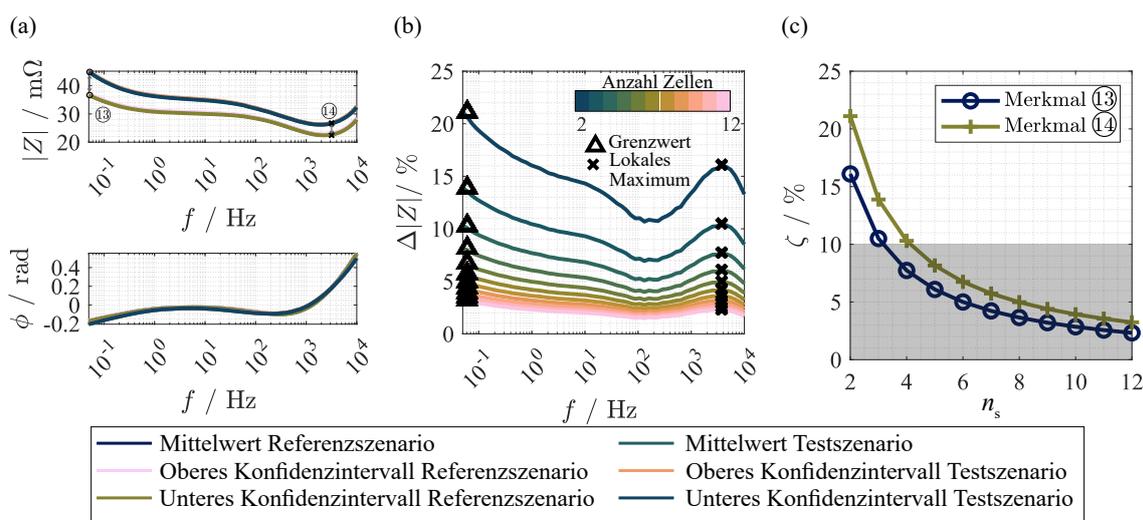


Abbildung 7.5: Merkmale im Bode-Diagramm für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen (a), relative Abweichung der Amplitude in Abhängigkeit der Frequenz (b) und relative Abweichung zwischen Referenz- und Testszenario für die Merkmale des Bode-Diagramms (c).

Lokales Maximum (13): Die relative Abweichung der frequenzabhängigen Amplitude des Bode-Diagramms zwischen dem Referenzszenario und dem Testszenario ist als Funktion der Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen in Abbildung 7.5 (b) dargestellt. Das lokale Maximum dieser Abweichung wird als Merkmal (13) herangezogen. Hierbei wird zur Berechnung das untere Konfidenzintervall des Testszenarios und das obere Konfidenzintervall des Referenzszenarios herangezogen. Anhand dieses Merkmals können Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von bis zu drei Zellen identifiziert werden, wobei es zu einem minimalen Merkmalswert von 10.5 % kommt. Der Verlauf der relativen Abweichung ζ wird in Abbildung 7.5 (c) dargestellt.

Maximaler Grenzwert (14): Als Merkmal (14) wird die maximale Abweichung der Amplitude herangezogen, welche am Grenzwert für niedrige Frequenzen auftritt. Die Berechnung von ζ erfolgt anhand des oberen Konfidenzintervalls des Referenz- und des unteren Konfidenzintervalls des Testszenarios. Der Verlauf der relativen Abweichung der beiden Szenarien in Abbildung 7.5 (c) zeigt, dass eine Detektion von Inhomogenitäten bis zu einer Verschaltung von drei Zellen möglich ist. Die minimale Abweichung beträgt hierbei 13.9 %.

7.3.4 Vergleich der Merkmale

Die Ergebnisse der Merkmalsuntersuchung werden in Tabelle 7.1 verglichen und nachfolgend diskutiert, um die am besten geeigneten Merkmale einer Sensitivitätsanalyse zu unterziehen. Dies trifft vor allem auf diejenigen Merkmale zu, welche zuverlässig bestimmt werden können, geringen Einfluss von Ct-Cv aufweisen und stark von Alterungseffekten beeinflusst werden. Der Einfluss dieser Faktoren steht in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der detektierbaren Zellen der entsprechenden Merkmale. Die Merkmale (1)-(3), (8), (13) und (14) können ausgeschlossen werden, da diese eine Detektion nur für eine geringe Anzahl an seriell verschalteten Zellen ermöglichen. Die verbleibenden Merkmale weisen teilweise sehr ähnliche oder transformierte Informationen auf und werden daher in drei Gruppen kategorisiert und nachfolgend analysiert.

Tabelle 7.1: Vergleich der unterschiedlichen Merkmale zur Detektion von Inhomogenitäten in seriell verschalteten LIB-Modulen.

Merkmal	Name	Darstellungsform	Maximale Anzahl an Zellen	Minimale Merkmalswerte	Sensitivitätsanalyse
(1)	Nulldurchgang des Imaginärteils	Nyquist	2	14.6 %	x
(2)	Halbkreisbreite	Nyquist	2	13.1 %	x
(3)	Realteil des Niederfrequenzminimums	Nyquist	2	14.5 %	x
(4)	Imaginärteil des Niederfrequenzminimums	Nyquist	12	10.4 %	✓
(5)	Maximum der komplexwertigen Ableitung	Nyquist	9	10.8 %	✓
(6)	Minimum der Krümmung	Nyquist	8	10.8 %	x
(7)	Maximum der Krümmung	Nyquist	6	10.6 %	x
(8)	Realteil der Impedanz	Real/Imag	3	13.3 %	x
(9)	Lokales Maximum des Imaginärteils	Real/Imag	12	10.4 %	x
(10)	Grenzwert des Imaginärteils	Real/Imag	8	10.6 %	✓
(11)	Ableitung des Realteils	Real/Imag	8	10.6 %	x
(12)	Ableitung des Imaginärteils	Real/Imag	9	10 %	x
(13)	Lokales Maximum der Amplitude	Bode	3	10.5 %	x
(14)	Grenzwert der Amplitude	Bode	3	13.9 %	x

Die erste Gruppe beinhaltet die Merkmale (5), (6) und (7), welche alle auf unterschiedliche Formen der komplexwertigen Ableitung des Nyquist-Diagramms zurückgreifen. Es wird hierbei deutlich, dass

Merkmal ⑤ eine Detektion für die höchste Anzahl an seriell verschalteten Zellen ermöglicht, weshalb dieses für die Sensitivitätsanalyse herangezogen wird. Da die Methoden, die die Krümmung zur Detektion heranziehen, nur bei einer geringen Anzahl von Zellen eine Detektion ermöglichen, wird davon ausgegangen, dass die zweite Ableitung keinen positiven Effekt für diese Anwendung zeigt.

Die zweite Gruppe beinhaltet die Merkmale ④ und ⑨, welche sehr ähnliche Ergebnisse der Merkmalsanalyse vorweisen. Der Grund hierfür ist, dass beide Werte sehr nahe am Niederfrequenzminimum liegen. Obwohl die Impedanzwerte des Merkmals ⑨ bei etwas höheren Frequenzen liegen, ist der Wert des Imaginärteils bei diesen fast identisch mit dem des niederfrequenten Minimums. Da aufgrund der einfachen Bestimmung des Minimums das Merkmal ④ robuster ist, wird dieses für die Sensitivitätsanalyse herangezogen.

Die letzte Gruppe umfasst die Merkmale, welche den Grenzwert bei niedrigen Frequenzen analysieren. Hierzu zählen die Merkmale ⑩, ⑪ und ⑫. Obwohl für die Merkmale unterschiedliche Methoden verwendet werden, führen alle zu dem entsprechenden Grenzwert und analysieren folglich ähnliche Informationen (auch trotz unterschiedlicher Darstellungsformen). Dies wird auch dadurch deutlich, dass alle Merkmale ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der maximalen Anzahl an Zellen aufweisen, bei welchen eine Detektion noch möglich ist. Da für die Merkmale ⑪ und ⑫ das Bilden einer Ableitung erforderlich ist, wird Merkmal ⑩ für die Sensitivitätsanalyse herangezogen. Der Grund dafür ist, dass bei der Anwendung auf Messdaten die Bildung von Ableitungen zu einer Verstärkung des Messrauschens führt.

7.4 Sensitivitätsanalyse

Zur Analyse des Einflusses der CtCv, des Alterungsgrads und des Alterungsmechanismus wird für die vielversprechendsten Merkmale ④, ⑤ und ⑩ eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Bei dieser werden die entsprechenden Einflussfaktoren lokal variiert und deren Einflüsse auf die jeweiligen Merkmale diskutiert.

7.4.1 Zellvariationen

Zur Berücksichtigung von unterschiedlichen CtCv erfolgt eine Anpassung der Standardabweichungen gemäß

$$\sigma_{n,r,k} = \sigma_{n,r} k_{CtCv} \quad (7.6)$$

$$\sigma_{n,t,k} = \sigma_{n,t} k_{CtCv}. \quad (7.7)$$

Hierbei beschreiben $\sigma_{n,r,k}$ und $\sigma_{n,t,k}$ die Standardabweichungen des Referenz- und Testszenarios unter Berücksichtigung des Sensitivitätsparameters für CtCv k_{CtCv} . Die Standardabweichungen werden getrennt für den Real- und Imaginärteil der Impedanz sowie für jeden Frequenzpunkt berechnet. Um den Einfluss von sowohl höheren als auch niedrigeren CtCv zu untersuchen, wird der Sensitivitätsfaktor in einem Bereich von $k_{CtCv} \in [0.1, \dots, 1]$ mit einer konstanten Schrittweite von 0.1 variiert. Um den Einfluss dieser Variation zu veranschaulichen, sind in Tabelle 7.2 die Mittelwerte der Standardabweichungen für den Real- und den Imaginärteil für beide Grenzwerte dargestellt.

Tabelle 7.2: Grenzwerte des Mittelwerts der Standardabweichung für die verwendeten k_{CtCv} Werte.

$\bar{\sigma}_{\text{Real}}(k_{\text{CtCv}} = 2)$	$\bar{\sigma}_{\text{Real}}(k_{\text{CtCv}} = 0.1)$	$\bar{\sigma}_{\text{Imag}}(k_{\text{CtCv}} = 2)$	$\bar{\sigma}_{\text{Imag}}(k_{\text{CtCv}} = 0.01)$
0.42 m Ω	0.02 m Ω	0.13 m Ω	0.01 m Ω

Um die Ergebnisse besser analysieren zu können, wird die Bewertungsgröße d_{CtCv} für den Einfluss der CtCv gemäß

$$d_{\text{CtCv}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_s} \zeta(k_{\text{CtCv}} = 0.1, i) - \zeta(k_{\text{CtCv}} = 2, i)}{n_s} \quad (7.8)$$

eingeführt. Diese gibt die auf die Anzahl der seriell verschalteten Zellen normierte Differenz der relativen Abweichungen zwischen Referenz- und Testszenario für den betrachteten Bereich der Standardabweichungen an. Der d_{CtCv} -Wert kann folglich als Bewertungsgröße der Sensitivität gegenüber CtCv interpretiert werden.

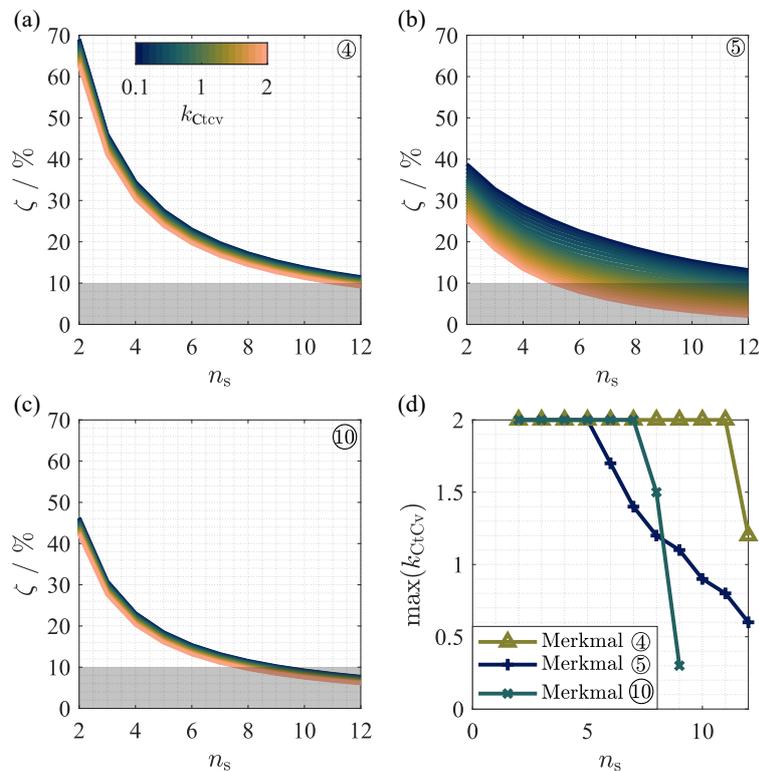


Abbildung 7.6: Sensitivität von ζ gegenüber CtCv für Merkmal ④, ⑤ und ⑩ sowie maximal detektierbarer Sensitivitätsfaktor k_{CtCv} in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen n_s .

Die Abhängigkeit von ζ gegenüber k_{CtCv} wird in Abbildung 7.6 (a)-(c) für die Merkmale ④, ⑤ und ⑩ dargestellt. Die Farbgebung veranschaulicht die verwendete Standardabweichung in Abhängigkeit von den k_{CtCv} , welche zur Berechnung herangezogen wurden. Das Merkmal ⑤ weist mit 12.42 % die höchsten Werte für d_{CtCv} und somit die höchste Abhängigkeit von den CtCv auf. Im schlechtesten Fall können mit diesem Merkmal Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von bis zu fünf Zellen bei einer minimalen Abweichung von 10.15 % detektiert werden. Im besten Fall liegt die Anzahl der Zellen, bei denen eine Detektion noch möglich ist, über dem Betrachtungsraum von zwölf Zellen. In diesem Fall

ergibt sich bei zwölf Zellen eine Abweichung von 13.16 %.

Für das Merkmal ④ kommt es zu einem Wert von 3.2 % für d_{CtCv} , welcher somit um 9.2 % unterhalb des Werts von Merkmal ⑤ liegt. Die Anzahl der Zellen, bei welchen eine Detektion der Inhomogenitäten möglich ist, ist daher nicht so stark von den CtCv beeinflusst. Diese beträgt elf im schlechtesten Fall, wobei es zu einem Wert von 10.09 % für ζ kommt. Im besten Fall liegt die Anzahl der Zellen erneut außerhalb des Betrachtungsraums. Allerdings steigt die minimale Abweichung für zwölf Zellen auf 11.45 % an.

Die niedrigsten Werte für die Bewertungsgröße d_{CtCv} können mit 2.16 % für Merkmal ⑩ festgestellt werden. Die Anzahl an Zellen, welche detektiert werden können, steigt bzw. sinkt um eins im besten und im schlechtesten Fall. Hierbei kommt es zu minimalen Abweichungen von 11.19 % bzw. 10.24 %.

Da die Bewertungsgröße d_{CtCv} nur den Einfluss der CtCv auf die Breite der Merkmalswerte ζ beschreibt, wird in einer weiteren Analyse eine zusätzliche Betrachtungsgröße eingeführt. Es wird hierfür der maximal mögliche Sensitivitätsparameter k_{CtCv} in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen n_s betrachtet. Folglich wird anhand diesem beschrieben, bis zu welchem Ausmaß der CtCv eine Detektion im seriellen Zellverbund möglich ist. Hohe Werte deuten folglich eine niedrige Sensitivität gegenüber CtCv an.

Der Verlauf des maximal möglichen k_{CtCv} gegenüber der Anzahl der Zellen wird für die drei betrachteten Merkmale in Abbildung 7.6 (d) dargestellt. Es wird für alle Merkmale eine Abhängigkeit dieses Parameters von der Anzahl der Zellen deutlich. Folglich werden alle Parameter von CtCv beeinflusst, d.h., dass eine Detektion nur für eine begrenzte Anzahl an Zellen möglich ist. Mit Merkmal ④ können Inhomogenitäten in Verschaltungen von bis zu elf Zellen mit dem in der Analyse verwendeten Grenzwert von k_{CtCv} detektiert werden. Gleiches gilt für Merkmal ⑤ und ⑩ für fünf bzw. sieben Zellen. Weiterhin weist Merkmal ④ im gesamten Betrachtungsbereich die höchsten Werte für den maximal möglichen Sensitivitätsparameter auf und ist folglich das stabilste Merkmal. Für bis zu acht seriell verschalteten Zellen weist Merkmal ⑩ ein stabileres Verhalten auf. Für eine höhere Anzahl an Zellen ist Merkmal ⑤ allerdings stabiler, da es einen geringeren Gradient als Merkmal ⑩ aufweist.

7.4.2 Alterungsgrad

Um den Einfluss des Alterungsgrads der unterschiedlichen Merkmale zu untersuchen, erfolgt eine Anpassung der Impedanz der gealterten Zelle. Diese Analyse soll nicht die tatsächlichen Alterungsbedingungen in Abhängigkeit von dem SoH darstellen, sondern die Empfindlichkeit des Offsets zwischen Zellen am BoL und EoL analysieren. Hierzu wird die Impedanz der gealterten Z_{A,k_a} in Abhängigkeit des Sensitivitätsparameters des Alterungsgrads gemäß

$$Z_{A,k_a} = \text{Re}(Z_{\text{BoL}}) + k_a Z_{\Delta, \text{EoL}, \text{real}} + j(\text{Im}(Z_{\text{BoL}}) + k_a Z_{\Delta, \text{EoL}, \text{imag}}) \quad (7.9)$$

ermittelt. Die Impedanz wird also, ausgehend von der Impedanz am BoL, geändert. Diese wird relativ über den Sensitivitätsparameter k_a anhand der Impedanzdifferenz des Real- und Imaginärteils $Z_{\Delta, \text{EoL}, \text{real}}$ bzw. $Z_{\Delta, \text{EoL}, \text{imag}}$ variiert. Es werden hierbei Sensitivitätsparameter in einem Bereich von $k_a \in [0.1, \dots, 1]$ mit einer Schrittweite von 0.1 betrachtet. Der Fall $k_a = 1$ entspricht somit der in Abschnitt 7.3 durchgeführten Analyse. Die Impedanzen werden für den jeweiligen k_a -Wert separat für jede Frequenz ermittelt. Da die Konfidenzintervalle des Real- und Imaginärteils teilweise Schnittpunkte zwischen Test-

und Referenzszenario aufweisen, müssen entsprechende Rechenvorschriften verwendet werden, um die Impedanzdifferenzen zu ermitteln. Für den Realteil kann die Impedanzdifferenz $Z_{\Delta\text{EoL,real}}$ anhand von

$$Z_{\Delta\text{EoL,real}} = \text{Re}(Z_{\text{EoL}}) - \text{Re}(Z_{\text{BoL},x_+}) \quad (7.10)$$

ermittelt werden, wobei Z_{EoL} die Impedanz am EoL und Z_{BoL,x_+} den Wert der Impedanz des oberen Konfidenzintervalls am BoL beschreibt. Für die Impedanzdifferenz des Imaginärteils $Z_{\Delta\text{EoL,imag}}$ muss ebenfalls die Impedanz des unteren Konfidenzintervalls am BoL Z_{BoL,x_-} gemäß

$$Z_{\Delta\text{EoL,imag}} = \begin{cases} \text{Im}(Z_{\text{EoL}}) - \text{Im}(Z_{\text{BoL},x_-}) & f < f_{\text{IP}} \\ \text{Im}(Z_{\text{EoL}}) - \text{Im}(Z_{\text{BoL},x_+}) & f \geq f_{\text{IP}} \end{cases} \quad (7.11)$$

berücksichtigt werden. Es wird daher eine Fallunterscheidung anhand eines Schnittpunkts mit der Frequenz f_{IP} durchgeführt. Zur Analyse werden analog zu den CtCv sowohl die Bewertungsgröße d_a als auch der maximale Wert von k_a in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen betrachtet. Hierbei wird d_a analog zu Unterabschnitt 7.4.1 bestimmt.

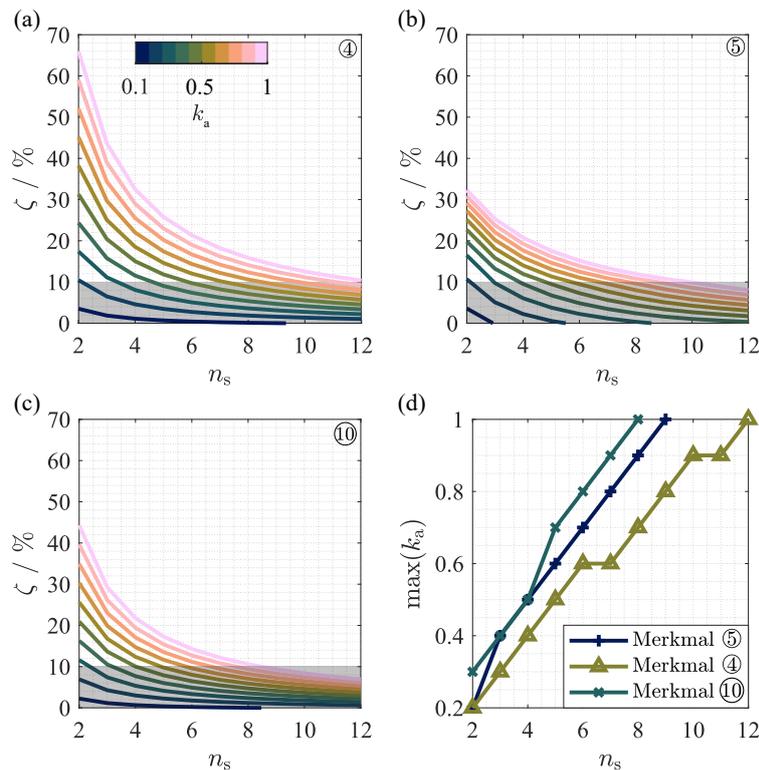


Abbildung 7.7: Sensitivität von ζ gegenüber dem Alterungsgrad für das Merkmal ④, ⑤ und ⑩ sowie maximal detektierbarer Sensitivitätsfaktor k_a in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen n_s .

Der Einfluss der Sensitivität des Alterungsgrads wird für die drei betrachteten Merkmale in Abbildung 7.7 (a)-(c) dargestellt. Hierbei kommt es bei Merkmal ④ mit 21.98 % zu den höchsten Werten von d_a . Dies ist vor allem auf die starke Änderung bei einer niedrigen Anzahl an Zellen zurückzuführen. Es können hierbei Inhomogenitäten in einer seriellen Verschaltung von zwei bis zwölf Zellen ermittelt werden, was die deutliche Abhängigkeit von dem Alterungsgrad zeigt. Für die Merkmale ⑤ und ⑩ kommt es mit Werten von 14.2 % und 14.76 % für d_a ebenfalls zu einer starken Abhängigkeit.

Der maximal mögliche Sensitivitätsfaktor k_a wird für die verschiedenen Merkmale in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen in Abbildung 7.7 (d) gezeigt. Im Gegensatz zur Analyse der CtCv ist für den Alterungsgrad der Wert mit dem niedrigsten Faktor der stabilste. Grund hierfür ist, dass dieser den niedrigsten Einfluss von Alterungseffekten beinhaltet. Merkmal ④ weist über den kompletten Bereich die niedrigsten maximalen Werte von k_a auf und ist somit am stabilsten. Weiterhin ist es das einzige Merkmal, das im kompletten Betrachtungsraum von zwölf Zellen eine Detektion der Inhomogenität ermöglicht. Merkmal ⑩ zeigt ein leicht besseres Verhalten als Merkmal ⑤ und ist somit in der Lage, Inhomogenitäten in einer Verbindung mit einer Zelle zu erkennen. Es kommt zu keiner Entstehung eines Plateaus, da keines der Merkmale Inhomogenitäten bei dem niedrigsten analysierten k_a Wert detektieren kann.

7.4.3 Alterungsmechanismus

Um die Sensitivität der Merkmale gegenüber verschiedenen Alterungsmechanismen zu untersuchen, wird das Verhalten der Detektionsfähigkeit bei unterschiedlichem Alterungsverlauf der zur Inhomogenität führenden Zelle untersucht. Hierzu wird neben der zuvor verwendeten 25 °C Alterung auch das Verhalten bei einer Niedertemperaturalterung von –10 °C und einer Hochtemperaturalterung bei 45 °C analysiert. Das experimentelle Vorgehen hierzu wird in Abschnitt 7.1 beschrieben und die Auswertung der Alterungsstudie erfolgt in Abschnitt 7.2. Für die Analysen in diesem Kapitel wird die Impedanz der inhomogenen Zelle mit den entsprechenden Impedanzen der jeweiligen Alterungsszenarien substituiert. Da keine Variation eines Sensitivitätsparameters durchgeführt wird, wird auch keine entsprechende Bewertungsgröße oder ein Maximalwert des Sensitivitätsparameters betrachtet.

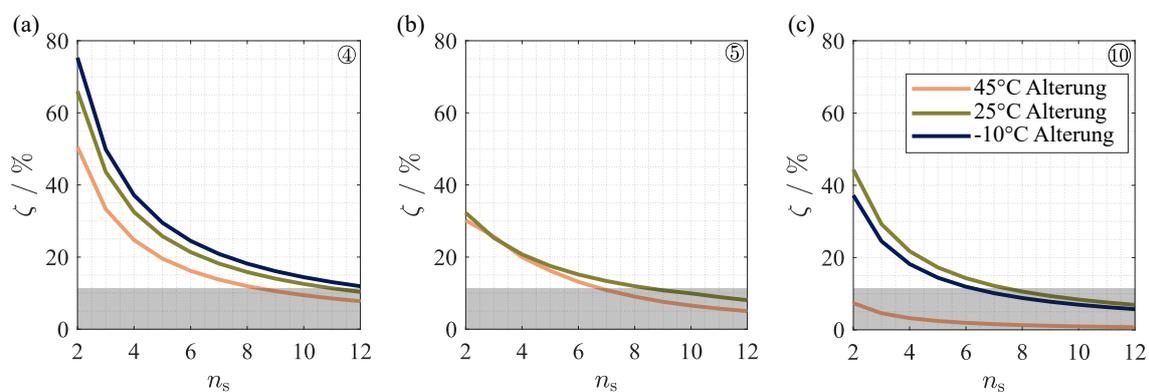


Abbildung 7.8: Sensitivität von ζ gegenüber den Alterungsmechanismen für das Merkmal ④ (a), ⑤ (b) und ⑩ (c).

Die Sensitivität der Merkmale ④, ⑤ und ⑩ gegenüber den verschiedenen Alterungsmechanismen wird in Abbildung 7.8 (a)-(c) dargestellt. Für Merkmal ④ können für alle betrachteten Mechanismen Inhomogenitäten detektiert werden. Es weist die höchsten ζ Werte für alle Szenarien auf. Die höchsten Werte werden im Niedertemperaturszenario erreicht, wobei es bei zwölf Zellen zu einem Wert von 11.92 % kommt. Dieser Wert liegt somit 1.52 % über dem Wert des 25 °C Szenarios. Im Falle einer Hochtemperaturalterung reduziert sich die maximale Anzahl an Zellen, bei welcher eine Detektion möglich ist, auf neun. Hierbei kommt es zu einem Wert von 10.55 % für ζ .

Das Merkmal ⑤ kann im Falle der Niedertemperaturalterung nicht zur Detektion von Inhomogeni-

täten herangezogen werden. Der Grund hierfür ist, dass das betrachtete lokale Maximum der Ableitung fast keinen Unterschied zwischen den Konfidenzintervallen am BoL und der Alterungsstudie zeigt. Für das Hochtemperatureszenario kommt es zu einem leicht schlechteren Verhalten als bei Normaltemperatur. Hierbei sinkt die Anzahl an seriell verschalteten Zellen, für welche eine Detektion möglich ist, auf sieben. Der minimale ζ -Wert beträgt hierbei 10.83 %.

Für die Hochtemperaturalterung kommt es bei Merkmal ⑩ zu keinem Ergebnis oberhalb der 10 % Grenze, weshalb dieses nicht geeignet ist, um in diesem Szenario Inhomogenitäten zu detektieren. Im Falle einer Niedertemperaturalterung ist die maximale Anzahl an seriell verschalteten Zellen, bei denen eine Detektion möglich ist, im Vergleich zum Alterungsszenario bei Normaltemperatur um eins reduziert. Hierbei kommt es zu einem Wert von 10.14 % für ζ .

7.4.4 Vergleich der Merkmale

Die in diesem Kapitel untersuchten Merkmale ④, ⑤ und ⑩ zur Detektion von Inhomogenitäten wurden sowohl hinsichtlich ihrer Sensitivität gegenüber CtCv, als auch des Alterungsgrads und des Alterungsmechanismus der inhomogenen Zelle untersucht. Die Studie der CtCv zeigt, dass Merkmal ⑤ eine hohe Abhängigkeit von diesen aufweist. Weiterhin ist es anhand dieses Merkmals nicht möglich, im Falle einer Niedertemperaturalterung Inhomogenitäten zu detektieren. Aus diesen Gründen wird dieses Merkmal als möglicher Kandidat ausgeschlossen.

Merkmal ④ und ⑩ verhalten sich stabil gegenüber CtCv. Sofern der maximal erlaubte Sensitivitätsfaktor k_{CtCv} betrachtet wird, kommt es jedoch zu einem deutlich besseren Verhalten von Merkmal ④. Die Untersuchung des Alterungsgrads zeigt ebenfalls, dass Merkmal ④ ein überlegenes Verhalten zeigt. In der Untersuchung der unterschiedlichen Alterungsmechanismen können im Falle der Hochtemperaturalterung zwar Ergebnisse mit dem Merkmal ⑩ erzielt werden, allerdings liegen diese unterhalb des zuvor definierten Grenzwerts. Für Merkmal ④ können für alle Alterungsmechanismen gute Ergebnisse erzielt werden. Folglich wird das Merkmal ④, welches den Imaginärteil des Niederfrequenzminimums beschreibt, als bevorzugtes Merkmal festgelegt und für die experimentelle Validierung herangezogen. Sofern keine Hochtemperaturalterung in der Anwendung vorliegt, kann ebenfalls auf das Merkmal ⑩ zurückgegriffen werden.

7.5 Experimentelle Validierung

Um das vielversprechendste Merkmal ④ unter anwendungsnäheren Bedingungen bewerten zu können, werden Messungen an einem seriell verschalteten Batteriemodul durchgeführt. Dadurch wird neben den Impedanzen der Zellkontakte auch zusätzliches Messrauschen im Signal sichtbar. Zu diesem Zweck wird ein flexibel skalierbares Batteriemodul entwickelt, bei dem eine beliebige Anzahl an Zellen in Reihe geschaltet werden kann. Zusätzlich können einzelne Zellen ausgetauscht werden, was das Einbringen von Inhomogenitäten ermöglicht. Die einzelnen Zellen werden durch Federkontakte verbunden, welche wiederum durch Kabel seriell verschaltet werden. Die Messung der Impedanz des Moduls erfolgt über eine Vierleiterkontaktierung. Eine Übersicht des skalierbaren Batteriemoduls bietet Abbildung 7.9.

Die EIS wird anhand eines Zahner-Zennium-Pro-Spektroskops in Verbindung mit einem Zahner-EL1002 Booster durchgeführt. Als Stromquelle für den Booster wird hierzu ein EA-PSB 9060-120 La-

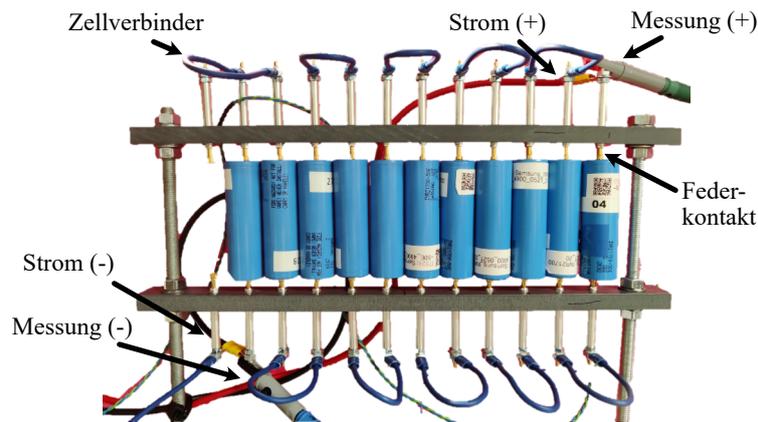


Abbildung 7.9: Skalierbares Batteriemodul.

bornetzgerät genutzt. Die Impedanzmessung erfolgt galvanostatisch mit einer Amplitude von 800 mA. Die relativ hohe Amplitude wurde gewählt, um ein ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, da der Messbereich des Spektroskops auf 100 V eingestellt ist. Um einen anwendungsnäheren Anwendungsfall zu schaffen, wird die Impedanz nur im erforderlichen Frequenzbereich des Merkmals ④ von 1 Hz bis 40 Hz mit zehn Schritten pro Dekade gemessen, was zu einer Prüfzeit von 134 s führt. Alle Messungen werden bei einem SoC von 50 % der Einzelzellen und bei einer Temperatur von 25 °C in einer ACS TT04220 Klimakammer durchgeführt. Für das Referenzszenario werden die BoL-Zellen in Reihe geschaltet und vermessen. Für das Testszenario wird eine BoL-Zelle durch eine gealterte Zelle ersetzt. Hierzu wird auf die Zelle aus dem 25 °C Alterungsszenario zurückgegriffen. Da einige der Zellen, die für die Bestimmung der Impedanzen am BoL auch für Alterungsuntersuchungen verwendet worden sind, kann nur eine maximale Verschaltung von elf Zellen untersucht werden.

Aufgrund der hohen Stromamplitude werden alle Messungen sowohl des Referenz- als auch des Testszenarios zunächst anhand eines KKTs validiert. Der Verlauf der Residuen für den Real- und Imaginärteil des Referenz- und Testszenarios wird in Abbildung 7.10 dargestellt. Es kommt zu einer maximalen Abweichung der Residuen von 0.15 %, weshalb die Messungen als valide eingestuft werden.

In Abbildung 7.11 (a) wird die ermittelte Impedanz für das Referenz- und Testszenario für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen gezeigt. Diese zeigt, dass das Merkmal ④ eindeutig anhand einer Minimumsuche im beschränkten Frequenzbereich bestimmt werden kann. Die Impedanzen sind gegenüber der Überlagerung der Einzelzellen zu höheren Werten verschoben, was auf die zusätzliche Impedanz der Zellkontakte zurückzuführen ist. Da diese Verschiebung sowohl auf das Referenz- als auch auf das Testszenario wirkt, kommt es nur zu geringen Auswirkungen auf ζ . Wie in Abbildung 7.11 (b) dargestellt, ist auch in der Messung eine Detektion von Inhomogenitäten in einem Verbund von bis zu zehn Zellen möglich. Folglich wird Merkmal ④ als geeignet zur Entwicklung von Detektionsalgorithmen erachtet.

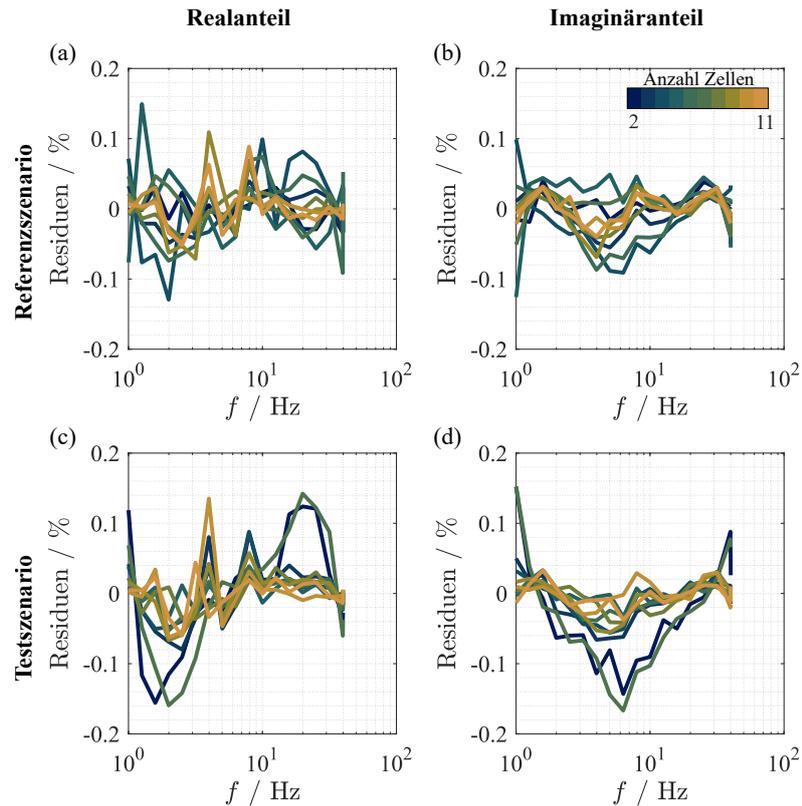


Abbildung 7.10: Residuen des KKTs für den Real- (a) und Imaginärteil des Referenzszenarios (b) und für den Real- (c) und Imaginärteil (d) des Testszenarios.

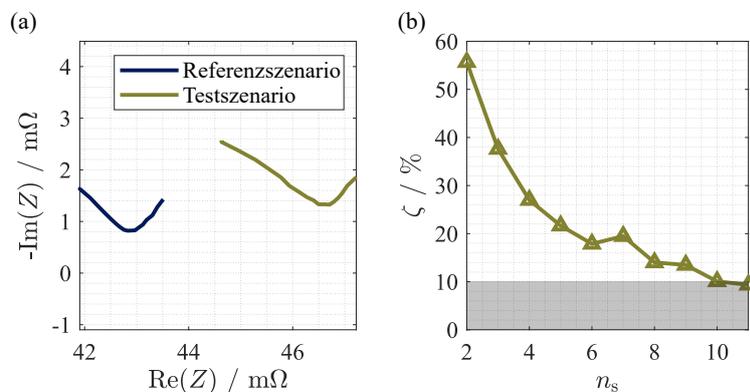


Abbildung 7.11: Beispielhafte Messwerte der Impedanz für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen (a) und relative Differenz ζ zwischen Referenz- und Testszenario für die Messung von Merkmal ④ (b).

7.6 Diskussion

In diesem Kapitel wird eine comparative Methode entwickelt, um mögliche Merkmale für die Erkennung signifikanter Inhomogenitäten in seriell verbundenen LIB zu identifizieren.

Um CtCv in dieser Analyse zu berücksichtigen, werden zwölf zylindrische LIB des Typs Samsung NCA INR21700-50E hinsichtlich ihrer Impedanz am BoL untersucht. Weiterhin wird eine Zelle einer zyklischen Alterung unterzogen, um die Impedanz dieser als Inhomogenität in der Verschaltung zu berücksichtigen. Für die Bestimmung der Merkmale wird die comparative Methode eingeführt. Bei dieser

werden die zuvor ermittelten Impedanzen verwendet, um ein Referenz- mit einem Testscenario zu vergleichen. Im Referenzscenario werden die Zellen am BoL, unter Berücksichtigung der CtCv, in Reihe verschaltet. Im Testscenario wird eine BoL-Zelle durch eine zyklisch gealterte Zelle ersetzt. Die Differenz zwischen beiden Szenarien wird nachfolgend verwendet, um Merkmale für die Detektion von Inhomogenitäten zu identifizieren. Die komparative Methode lässt sich ohne Weiteres auf andere Anwendungsgebiete übertragen. In Kombination mit der Verwendung von Konfidenzintervallen birgt die Methode ein beträchtliches Potential bei der Entwicklung von Testalgorithmen im Bereich der Batterietechnik.

Für die Detektion von Inhomogenitäten werden in diesem Kapitel die Darstellungen der Impedanz im Nyquist- und Bode-Diagramm sowie die separate Analyse des Real- und Imaginärteils herangezogen. Insgesamt werden 14 mögliche Merkmale analysiert. Aufgrund der hohen Abhängigkeit von den CtCv weisen Merkmale, welche auf dem Realteil der Impedanz basieren, eine schlechte Eignung auf. Gleiches gilt für die Merkmale des Bode-Diagramms, da diese auf die Superpositionsgrößen der Amplitude und des Phasenwinkels zurückgreifen. Es zeigt sich, dass Merkmale, welche den Imaginärteil der Impedanz verwenden, am besten geeignet sind, um Inhomogenitäten zu detektieren. Die besten Ergebnisse können für den Imaginärteil des Niederfrequenzminimums ④, das Maximum der komplexwertigen Ableitung ⑤ und dem Grenzwert des Imaginärteils ⑩ ermittelt werden. Für diese Merkmale erfolgt eine Sensitivitätsanalyse. Hierfür wird der Grad der Alterung, die Höhe der CtCv und der Alterungsmechanismus der zyklisch gealterten Zelle variiert. Für Letzteres wird zusätzlich eine zyklische Alterungsstudie bei hohen und niedrigen Temperaturen herangezogen. Dabei werden Effekte, die durch Pfadabhängigkeiten auftreten können, vernachlässigt, was zu einer Einschränkung der Ergebnisse führt. Aufgrund der verwendeten Methodik zur Untersuchung des Alterungsgrads können nur allgemeine Verhaltenstendenzen dargestellt werden, jedoch nicht die genauen Unterschiede zwischen den verschiedenen Alterungszuständen. Um die Ergebnisse als Algorithmus im Detail zu untersuchen, müsste die vorliegende Studie durch eine umfassende Alterungsstudie ergänzt werden. Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der Imaginärteil des Niederfrequenzminimums ④ das einzige Merkmal ist, das Inhomogenitäten in allen betrachteten Fällen zuverlässig erkennen kann. Basierend auf diesem Merkmal erfolgt eine experimentelle Validierung anhand eines flexibel skalierbaren Modulprüfstands. Es zeigt sich, dass eine Detektion von Inhomogenitäten in einem seriellen Zellverbund von bis zu zehn Zellen möglich ist. Diese Ergebnisse beziehen sich jedoch ausschließlich auf die Zellchemie, die Zellformate und die Zelltypen, die in dieser Studie untersucht werden. Andere Zellen könnten daher zu abweichenden Ergebnissen führen und müssten für eine Aussage zusätzlich untersucht werden.

In zukünftigen Arbeiten soll dieses Merkmal in einen Detektionsalgorithmus implementiert werden, welcher nicht nur eine Inhomogenität erkennt, sondern diese auch lokalisiert. Um einen solchen Algorithmus effizient zu gestalten, wird die Verwendung eines kaskadierten Ansatzes empfohlen. Hierzu können nach Bestätigung der Inhomogenität entweder einzelne Abschnitte des Moduls gemäß dem beschriebenen Verfahren untersucht werden oder es kann eine Analyse der Einzelzellspannungen erfolgen.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob Künstliche Intelligenz zur Erkennung von Inhomogenitäten anhand eines oder mehrerer Merkmale eingesetzt werden kann. Die daraus resultierenden Ergebnisse können mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden, um eine Validierung durchzuführen. Ein vielversprechender Ansatz hierfür ist der Random-Forest-Algorithmus, der zusätzlich Informationen über die Wahrscheinlichkeit der Ergebnisse geben kann.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein vertieftes Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Batteriemodulen zu erlangen. Dabei sollten die Zellvariationen, die Auswirkungen einer möglichen Sortierung sowie die Effekte einer inhomogen gealterten Zelle auf die Pulsleistungsfähigkeit und Energie untersucht werden. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sollte ein Detektionsalgorithmus zur Identifikation von Inhomogenitäten in einem Batteriemodul entwickelt werden.

Um ein besseres Verständnis der Zellvariation zu ermöglichen, wurde zunächst in Kapitel 4 eine alternative Methode zur Prozesscharakterisierung entwickelt, die sich von der verbreiteten Methode der Verteilung der Zeitkonstanten unterscheidet. Der Grund hierfür ist, dass die Regularisierung bei der Verteilung der Zeitkonstanten zu einer Verwischung der Ergebnisse führt. Insbesondere beim Vergleich mehrerer Zellen ergibt dies deutliche Nachteile in der Interpretation. In dieser Arbeit wurde daher die regularisierungsfreie und rein datengetriebene Löwner-Methode für die Analyse von Batterien eingeführt, welche auf einer Modellreduktion des Löwner-Frameworks mit anschließender Interpretation der Eigenwerte basiert. Es wurde gezeigt, dass anhand der LM resistiv-kapazitive Effekte für unterschiedlichste Ersatzschaltbildmodelle präzise bestimmt werden konnten. Im direkten Vergleich mit der Methode der generalisierten Verteilung der Zeitkonstanten zeigte sich derselbe qualitative Verlauf. Jedoch ermöglichte die LM insbesondere im mittleren Frequenzbereich, der für Batterien von besonderem Interesse ist, eine präzisere Interpretation. Dahingegen wies die gDRT eine einfachere Interpretation der konzentrierten Elemente auf.

Im nächsten Schritt wurde in Kapitel 5 eine Analyse der Auswirkungen von Zellvariationen auf charakteristische Batterieprozesse durchgeführt. Um die Vorteile aller Methoden zur Prozessidentifikation zu nutzen, erfolgte eine Kombination der LM mit den Methoden der gDRT und der Verteilung der Zeitkonstanten im Zeitbereich. Die Analyse der Zellvariationen wurde anhand von 92 zylindrischen kommerziellen Zellen durchgeführt, dessen Messdaten in [202] frei zugänglich gemacht worden sind. Der Datensatz umfasst die Pseudo-Ruhespannungen sowie die Ergebnisse des Pulstests und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie für alle Zellen. Die zugrundeliegenden Prozesse wurden zunächst anhand von Temperatur- und SoC-Variationen charakterisiert, bevor sie einer statistischen Untersuchung unterzogen wurden. In dieser wurden sowohl die Konfidenzintervalle als auch die möglichen Verteilungsfunktionen ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Zeitkonstanten und die Polarisierungen oft ähnliche statistische Eigenschaften aufwiesen und ähnlichen Verteilungsfunktionen folgten. Weiterhin wurde deutlich, dass die allgemeine Annahme einer Normalverteilung nicht auf alle untersuchten Zeitkonstanten und Pola-

risationsbeiträge zutrifft und in einigen Fällen sogar ausgeschlossen werden konnte. Die nachfolgende Korrelationsanalyse zeigte, dass sich drei diskrete Prozessgruppen bildeten, welche die Wicklung der Zellen, die Oberflächenprozesse und die Diffusionsprozesse beschrieben.

Um die Auswirkungen möglicher Zellsortierungen oder einer inhomogen gealterten Zellen auf Modulebene zu analysieren, wurden in Kapitel 6 Modellierungsansätze zur Ermittlung der Pulsleistungsfähigkeit und der Energie entwickelt. Dabei wurden sowohl serielle als auch parallele Verschaltungen betrachtet. Die Modelle wurden anhand der Daten aus der zuvor durchgeführten Analyse der Zellvariationen parametrisiert. Um sowohl die Variationen der Parameter als auch deren Korrelationen zu berücksichtigen, wurden nach einer Prüfung der Anwendbarkeit multivariate Normalverteilungen zur Beschreibung herangezogen. Es wurde überprüft, ob eine Sortierung zu einem deutlichen Anstieg der Performance, d.h. der Energie und Pulsleistungsfähigkeit, führen würde. Es stellte sich heraus, dass nur eine geringe Verbesserung der beiden Kenngrößen erzielt werden konnte. Da für diese Verbesserung zusätzlich eine große Anzahl an Zellen hätte aussortiert werden müssen, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit Inhomogenitäten in einem Modul dessen Performance reduzieren. Dabei zeigte sich, dass in beiden Verschaltungstopologien signifikante Einbrüche beider Kenngrößen auftraten, wobei der Einbruch in der seriellen Verschaltung deutlich höher war. Der Austausch von Einzelzellen stellt somit eine effektive Methode zur Verbesserung der Modulperformance dar.

Aus diesem Grund wurde in Kapitel 7 ein Detektionsverfahren zur Erkennung von Inhomogenitäten in seriell verschalteten Modulen entwickelt. Dazu wurde ein Vergleich verschiedener Merkmale anhand von einem homogenen und einem inhomogenen Modul durchgeführt. Die Merkmale wurden aus dem Nyquist-Diagramm, dem Bode-Diagramm und der Darstellung des Real- und Imaginärteils in Abhängigkeit von der Frequenz extrahiert. Es wurden insgesamt 14 Merkmale analysiert, wobei die besten Ergebnisse für den Imaginärteil des Niederfrequenzminimums, für das Maximum der komplexwertigen Ableitung sowie für den Grenzwert des Imaginärteils erzielt wurden. Diese Merkmale wurden einer Sensitivitätsanalyse unterzogen, bei der sowohl der Alterungsgrad als auch der Alterungsmechanismus der inhomogenen Zelle sowie verschiedene Zellvariationen untersucht wurden. Es zeigte sich, dass in allen Szenarien das Niederfrequenzminimum die besten Ergebnisse aufwies. Dieses Merkmal wurde anschließend experimentell validiert und es wurde gezeigt, dass für die getroffenen Annahmen eine Detektion von Inhomogenitäten bis zu einer seriellen Verschaltung von zehn Zellen möglich war.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vorliegende Arbeit anhand der kombinierten Prozessanalyse ein detailliertes Verständnis von Zellvariationen ermöglichte und deren Auswirkungen auf Modulebene bilanzierte. Durch die Analyse der Auswirkungen von Zellsortierungen und Inhomogenitäten auf die Modulperformance wurden mögliche Handlungsoptionen analysiert und durch die Entwicklung eines Detektionsverfahrens auf Modulebene eine vielversprechende Lösung zur Detektion von Inhomogenitäten bereitgestellt.

Diese Arbeit bildet somit die Grundlage für die zukünftige, anwendungsspezifische Entwicklung von Testverfahren für Modulhersteller und Wiederaufbereiter.

Die Ergebnisse aus der Analyse der CtCv können zukünftig für die Entwicklung von End-of-Line- oder Factory-Acceptance-Tests herangezogen werden. Beispielsweise könnten Zellen aussortiert werden, deren spezifischen Prozesse nicht den Anforderungen entsprechen. Dies trifft besonders auf die Oberflächenprozesse zu, welche durch die Materialwahl und die Produktionsprozesse beeinflusst werden. Aufgrund der bekannten Zeitkonstanten und der Korrelationen dieser Prozesse könnten schnelle,

impedanzbasierte Methoden entwickelt werden, welche nur die markanten Frequenzen nutzen. Dazu müssten entsprechende Analysen mit Einzelfrequenzen anhand einer Machbarkeitsstudie überprüft werden.

Ein weiteres Anwendungsszenario bietet die Weiterentwicklung der Methode zur Detektion von Inhomogenitäten. Diese könnte um die Lokalisierung der Inhomogenitäten erweitert werden. Hierbei könnte ein kaskadierter Ansatz verwendet werden, bei welchem nach Bestätigung der Inhomogenität entweder einzelne Modulabschnitte untersucht oder die Einzelzellspannungen analysiert werden. Ebenfalls könnte auch die Möglichkeit der Kopplung mehrerer Merkmale mittels eines Random-Forest-Algorithmus untersucht werden.

Die Bereitstellung von Entscheidungshilfen auf Basis der in dieser Dissertation entwickelten Methoden könnte dazu beitragen, die Herausforderungen der zunehmenden Nutzung von LIB zu bewältigen. Diese Methoden können den Modulherstellern, den Produktintegratoren sowie den Wiederaufbereitern dabei helfen, die Nutzungsdauer von Batterien effektiv zu verlängern.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [2] A. Oudalov, R. Cherkaoui, and A. Beguin, “Sizing and Optimal Operation of Battery Energy Storage System for Peak Shaving Application,” in *2007 IEEE Lausanne Power Tech*, pp. 621–625, IEEE, 072007.
- [3] A. Jossen and W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen: 36 Tabellen*. Neusäß: Ubooks-Verl., 1. Aufl. ed., 2006.
- [4] G. L. Plett, *Battery management systems*, vol. 1 of *Artech House power engineering and power electronics*. Boston: Artech House, 2015.
- [5] A. Boyden, V. K. Soo, and M. Doolan, “The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries,” *Procedia CIRP*, vol. 48, pp. 188–193, 2016.
- [6] E. Mossali, N. Picone, L. Gentilini, O. Rodríguez, J. M. Pérez, and M. Colledani, “Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments,” *Journal of environmental management*, vol. 264, p. 110500, 2020.
- [7] J. Baars, T. Domenech, R. Bleischwitz, H. E. Melin, and O. Heidrich, “Circular economy strategies for electric vehicle batteries reduce reliance on raw materials,” *Nature Sustainability*, vol. 4, no. 1, pp. 71–79, 2021.
- [8] H. Ali, H. A. Khan, and M. G. Pecht, “Circular economy of Li Batteries: Technologies and trends,” *Journal of Energy Storage*, vol. 40, p. 102690, 2021.
- [9] J. Koller, O. Oechsle, and C. Hellmich, “A Battery Circular Economy — Definition, Significance and End-of-Life Strategies,” in *Handbook on Smart Battery Cell Manufacturing* (K. P. Birke, M. Weeber, and M. Oberle, eds.), pp. 321–336, WORLD SCIENTIFIC, 2022.
- [10] M. Foster, P. Isely, C. R. Standridge, and M. M. Hasan, “Feasibility assessment of remanufacturing, repurposing, and recycling of end of vehicle application lithium-ion batteries,” *Journal of Industrial Engineering and Management*, vol. 7, no. 3, 2014.
- [11] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: present and future,” *Materials Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.

- [12] Z. Zhang and S. S. Zhang, *Rechargeable Batteries*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [13] T. B. Reddy, ed., *Linden's handbook of batteries*. New York, N.Y: McGraw-Hill, 4. ed. ed., 2011.
- [14] M. Salah, C. Hall, P. Murphy, C. Francis, R. Kerr, B. Stoehr, S. Rudd, and M. Fabretto, "Doped and reactive silicon thin film anodes for lithium ion batteries: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 506, p. 230194, 2021.
- [15] S. He, S. Huang, S. Wang, I. Mizota, X. Liu, and X. Hou, "Considering Critical Factors of Silicon/Graphite Anode Materials for Practical High-Energy Lithium-Ion Battery Applications," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 2, pp. 944–964, 2021.
- [16] F. Katzer, *Operando-Methoden der Diagnose und Laderegelung von Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, University of Bayreuth, 2023.
- [17] G. L. Plett, "Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 1. Background," *Journal of Power Sources*, vol. 134, no. 2, pp. 252–261, 2004.
- [18] M. Hahn, *Diskrete elektrochemische Modellierung für Elektrodendesign und Laderegelung von Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, University of Bayreuth, 2022.
- [19] P. Kurzweil and O. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. Lehrbuch, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [20] N. Noura, L. Boulon, and S. Jemeï, "A Review of Battery State of Health Estimation Methods: Hybrid Electric Vehicle Challenges," *World Electric Vehicle Journal*, vol. 11, no. 4, p. 66, 2020.
- [21] L. Yao, S. Xu, A. Tang, F. Zhou, J. Hou, Y. Xiao, and Z. Fu, "A Review of Lithium-Ion Battery State of Health Estimation and Prediction Methods," *World Electric Vehicle Journal*, vol. 12, no. 3, p. 113, 2021.
- [22] C. Plank, T. Rüter, L. Jahn, M. Schamel, J. P. Schmidt, F. Ciucci, and M. A. Danzer, "A review on the distribution of relaxation times analysis: A powerful tool for process identification of electrochemical systems," *Journal of Power Sources*, vol. 594, p. 233845, 2024.
- [23] F. Schomburg, B. Heidrich, S. Wennemar, R. Drees, T. Roth, M. Kurrat, H. Heimes, A. Jossen, M. Winter, J. Y. Cheong, and F. Röder, "Lithium-ion battery cell formation: status and future directions towards a knowledge-based process design," *Energy & Environmental Science*, vol. 17, no. 8, pp. 2686–2733, 2024.
- [24] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström, "Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 97, pp. 23–32, 2013.
- [25] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte auflage ed., 2005.

- [26] P. W. Atkins, J. de Paula, J. J. Keeler, C. A. Trapp, M. P. Cady, C. Giunta, and A. Höpfner, *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 5 ed., 2013.
- [27] E. J. Dickinson and A. J. Wain, “The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 872, p. 114145, 2020.
- [28] A. Jossen, “Fundamentals of battery dynamics,” *Journal of Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 530–538, 2006.
- [29] M. A. Danzer, “Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra,” *Batteries*, vol. 5, no. 3, p. 53, 2019.
- [30] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, “A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, 2013.
- [31] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, 2017.
- [32] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, and M. Ouyang, “A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,” *eTransportation*, vol. 1, p. 100005, 2019.
- [33] M. M. Kabir and D. E. Demirocak, “Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review,” *International Journal of Energy Research*, vol. 41, no. 14, pp. 1963–1986, 2017.
- [34] J. S. Edge, S. O’Kane, R. Prosser, N. D. Kirkaldy, A. N. Patel, A. Hales, A. Ghosh, W. Ai, J. Chen, J. Yang, S. Li, M.-C. Pang, L. Bravo Diaz, A. Tomaszewska, M. W. Marzook, K. N. Radhakrishnan, H. Wang, Y. Patel, B. Wu, and G. J. Offer, “Lithium ion battery degradation: what you need to know,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 23, no. 14, pp. 8200–8221, 2021.
- [35] J. P. Pender, G. Jha, D. H. Youn, J. M. Ziegler, I. Andoni, E. J. Choi, A. Heller, B. S. Dunn, P. S. Weiss, R. M. Penner, and C. B. Mullins, “Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries,” *ACS nano*, vol. 14, no. 2, pp. 1243–1295, 2020.
- [36] M. Winter, “The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 223, no. 10-11, pp. 1395–1406, 2009.
- [37] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood, “The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling,” *Carbon*, vol. 105, pp. 52–76, 2016.
- [38] H. Adenusi, G. A. Chass, S. Passerini, K. V. Tian, and G. Chen, “Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook,” *Advanced Energy Materials*, vol. 13, no. 10, 2023.

- [39] K. Takahashi and V. Srinivasan, “Examination of Graphite Particle Cracking as a Failure Mode in Lithium-Ion Batteries: A Model-Experimental Study,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 4, pp. A635–A645, 2015.
- [40] F. Katzer, T. Rüther, C. Plank, F. Roth, and M. A. Danzer, “Analyses of polarisation effects and operando detection of lithium deposition in experimental half- and commercial full-cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 436, p. 141401, 2022.
- [41] T. Waldmann, B.-I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 384, pp. 107–124, 2018.
- [42] A. Tomaszewska, Z. Chu, X. Feng, S. O’Kane, X. Liu, J. Chen, C. Ji, E. Endler, R. Li, L. Liu, Y. Li, S. Zheng, S. Vetterlein, M. Gao, J. Du, M. Parkes, M. Ouyang, M. Marinescu, G. Offer, and B. Wu, “Lithium-ion battery fast charging: A review,” *eTransportation*, vol. 1, p. 100011, 2019.
- [43] B. Bose, A. Garg, B. K. Panigrahi, and J. Kim, “Study on Li-ion battery fast charging strategies: Review, challenges and proposed charging framework,” *Journal of Energy Storage*, vol. 55, p. 105507, 2022.
- [44] N. Wassiliadis, J. Schneider, A. Frank, L. Wildfeuer, X. Lin, A. Jossen, and M. Lienkamp, “Review of fast charging strategies for lithium-ion battery systems and their applicability for battery electric vehicles,” *Journal of Energy Storage*, vol. 44, p. 103306, 2021.
- [45] J. Zhao, C. Song, and G. Li, “Fast-Charging Strategies for Lithium-Ion Batteries: Advances and Perspectives,” *ChemPlusChem*, vol. 87, no. 7, p. e202200155, 2022.
- [46] M. Dubarry, A. Devie, and B. Y. Liaw, “Cell-balancing currents in parallel strings of a battery system,” *Journal of Power Sources*, vol. 321, pp. 36–46, 2016.
- [47] M. H. Hofmann, K. Czyrka, M. J. Brand, M. Steinhardt, A. Noel, F. B. Spingler, and A. Jossen, “Dynamics of current distribution within battery cells connected in parallel,” *Journal of Energy Storage*, vol. 20, pp. 120–133, 2018.
- [48] M. Schindler, P. Jocher, A. Durdel, and A. Jossen, “Analyzing the Aging Behavior of Lithium-Ion Cells Connected in Parallel Considering Varying Charging Profiles and Initial Cell-to-Cell Variations,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, no. 9, p. 090524, 2021.
- [49] M. P. Klein and J. W. Park, “Current Distribution Measurements in Parallel-Connected Lithium-Ion Cylindrical Cells under Non-Uniform Temperature Conditions,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 9, pp. A1893–A1906, 2017.
- [50] R. Luca, M. Whiteley, T. Neville, T. Tranter, J. Weaving, J. Marco, P. R. Shearing, and D. J. L. Brett, “Current Imbalance in Parallel Battery Strings Measured Using a Hall–Effect Sensor Array,” *Energy Technology*, vol. 9, no. 4, 2021.
- [51] A. Fill, T. Schmidt, T. Mader, R. Llorente, A. Avdyli, B. Mulder, and K. P. Birke, “Influence of cell parameter differences and dynamic current stresses on the current distribution within parallel-connected lithium-ion cells,” *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101929, 2020.

- [52] R. Gogoana, M. B. Pinson, M. Z. Bazant, and S. E. Sarma, “Internal resistance matching for parallel-connected lithium-ion cells and impacts on battery pack cycle life,” *Journal of Power Sources*, vol. 252, pp. 8–13, 2014.
- [53] S. Miyatake, Y. Susuki, T. Hikiyara, S. Itoh, and K. Tanaka, “Discharge characteristics of multicell lithium-ion battery with nonuniform cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 736–743, 2013.
- [54] M. H. Hofmann, *Current distribution in parallel-connected battery cells*. PhD thesis, Technische Universität München, 2020.
- [55] M. J. Brand, P. A. Schmidt, M. F. Zaeh, and A. Jossen, “Welding techniques for battery cells and resulting electrical contact resistances,” *Journal of Energy Storage*, vol. 1, pp. 7–14, 2015.
- [56] M. Zwicker, M. Moghadam, W. Zhang, and C. V. Nielsen, “Automotive battery pack manufacturing – a review of battery to tab joining,” *Journal of Advanced Joining Processes*, vol. 1, p. 100017, 2020.
- [57] S. S. Lee, T. H. Kim, S. J. Hu, W. W. Cai, and J. A. Abell, “Joining Technologies for Automotive Lithium-Ion Battery Manufacturing: A Review,” in *ASME 2010 International Manufacturing Science and Engineering Conference, Volume 1*, pp. 541–549, ASMEDC, 10122010.
- [58] G. L. Plett, *Battery management systems: Equivalent-circuit methods*. Artech House Power Engineering Series, Boston Massachusetts and London England: Artech House, 2016.
- [59] G. L. Plett, *Battery Management Systems, Volume III: Physics-Based Methods*. Norwood: Artech House, 1st ed. ed., 2024.
- [60] H. Gabbar, A. Othman, and M. Abdussami, “Review of Battery Management Systems (BMS) Development and Industrial Standards,” *Technologies*, vol. 9, no. 2, p. 28, 2021.
- [61] M. Shen and Q. Gao, “A review on battery management system from the modeling efforts to its multiapplication and integration,” *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 10, pp. 5042–5075, 2019.
- [62] R. Xiong, L. Li, and J. Tian, “Towards a smarter battery management system: A critical review on battery state of health monitoring methods,” *Journal of Power Sources*, vol. 405, pp. 18–29, 2018.
- [63] Y. Xing, E. W. M. Ma, K. L. Tsui, and M. Pecht, “Battery Management Systems in Electric and Hybrid Vehicles,” *Energies*, vol. 4, no. 11, pp. 1840–1857, 2011.
- [64] S. Nyamathulla and C. Dhanamjayulu, “A review of battery energy storage systems and advanced battery management system for different applications: Challenges and recommendations,” *Journal of Energy Storage*, vol. 86, p. 111179, 2024.
- [65] A. Eftekhari, “Lithium-Ion Batteries with High Rate Capabilities,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 4, pp. 2799–2816, 2017.

- [66] J. B. Habedank, L. Kraft, A. Rheinfeld, C. Krezdorn, A. Jossen, and M. F. Zaeh, "Increasing the Discharge Rate Capability of Lithium-Ion Cells with Laser-Structured Graphite Anodes: Modeling and Simulation," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 7, pp. A1563–A1573, 2018.
- [67] T. M. Bond, J. C. Burns, D. A. Stevens, H. M. Dahn, and J. R. Dahn, "Improving Precision and Accuracy in Coulombic Efficiency Measurements of Li-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 3, pp. A521–A527, 2013.
- [68] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud, and C. Delacourt, "Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 296–305, 2012.
- [69] A. J. Smith, J. C. Burns, D. Xiong, and J. R. Dahn, "Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 10, pp. A1136–A1142, 2011.
- [70] L. E. Downie, L. J. Krause, J. C. Burns, L. D. Jensen, V. L. Chevrier, and J. R. Dahn, "In Situ Detection of Lithium Plating on Graphite Electrodes by Electrochemical Calorimetry," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 4, pp. A588–A594, 2013.
- [71] F. Mohammadi, "Lithium-ion battery State-of-Charge estimation based on an improved Coulomb-Counting algorithm and uncertainty evaluation," *Journal of Energy Storage*, vol. 48, p. 104061, 2022.
- [72] V. J. Ovejas and A. Cuadras, "State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 418, pp. 176–185, 2019.
- [73] M. Petzl and M. A. Danzer, "Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 28, no. 3, pp. 675–681, 2013.
- [74] A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon, and P. Jennings, "A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, p. 21, 2018.
- [75] T. Frey and M. Bossert, *Signal- und Systemtheorie: Mit 117 Abbildungen, 26 Tabellen, 64 Aufgaben mit Lösungen und 84 Beispielen*. Aus dem Programm Nachrichtentechnik, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2., korrigierte auflage ed., 2008.
- [76] S. Zhao, F. Wu, L. Yang, L. Gao, and A. F. Burke, "A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 2, pp. 242–245, 2010.
- [77] T. T. Lou, W. G. Zhang, H. Y. Guo, and J. S. Wang, "The Internal Resistance Characteristics of Lithium-Ion Battery Based on HPPC Method," *Advanced Materials Research*, vol. 455-456, pp. 246–251, 2012.

- [78] S. Bauknecht, J. Kowal, B. Bozkaya, J. Settelein, and E. Karden, "Electrochemical Impedance Spectroscopy as an Analytical Tool for the Prediction of the Dynamic Charge Acceptance of Lead-Acid Batteries," *Batteries*, vol. 8, no. 7, p. 66, 2022.
- [79] S. Lee and J. Kim, "Power Capability Analysis of Lithium Battery and Supercapacitor by Pulse Duration," *Electronics*, vol. 8, no. 12, p. 1395, 2019.
- [80] E. Markevich, M. D. Levi, and D. Aurbach, "Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 580, no. 2, pp. 231–237, 2005.
- [81] B. J. Thomas, L. C. Ward, and B. H. Cornish, "Bioimpedance spectrometry in the determination of body water compartments: accuracy and clinical significance," *Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine*, vol. 49, no. 5-6, pp. 447–455, 1998.
- [82] A. Bogomolova, E. Komarova, K. Reber, T. Gerasimov, O. Yavuz, S. Bhatt, and M. Aldissi, "Challenges of electrochemical impedance spectroscopy in protein biosensing," *Analytical chemistry*, vol. 81, no. 10, pp. 3944–3949, 2009.
- [83] B. C. Colson and A. P. M. Michel, "Flow-Through Quantification of Microplastics Using Impedance Spectroscopy," *ACS sensors*, vol. 6, no. 1, pp. 238–244, 2021.
- [84] H. Du, G. Chen, and J. Wang, "Highly selective electrochemical impedance spectroscopy-based graphene electrode for rapid detection of microplastics," *The Science of the total environment*, vol. 862, p. 160873, 2023.
- [85] V. Meiler, J. Pfeiffer, L. Bifano, C. Kandlbinder-Paret, and G. Fischerauer, "Approaches to Detect Microplastics in Water Using Electrical Impedance Measurements and Support Vector Machines," *IEEE Sensors Journal*, vol. 23, no. 5, pp. 4863–4872, 2023.
- [86] J.-L. Damez, S. Clerjon, S. Abouelkaram, and J. Lepetit, "Beef meat electrical impedance spectroscopy and anisotropy sensing for non-invasive early assessment of meat ageing," *Journal of Food Engineering*, vol. 85, no. 1, pp. 116–122, 2008.
- [87] X. Zhao, H. Zhuang, S.-C. Yoon, Y. Dong, W. Wang, and W. Zhao, "Electrical Impedance Spectroscopy for Quality Assessment of Meat and Fish: A Review on Basic Principles, Measurement Methods, and Recent Advances," *Journal of Food Quality*, vol. 2017, pp. 1–16, 2017.
- [88] J. Segalini, B. Daffos, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Qualitative Electrochemical Impedance Spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in Electrochemical Double Layer Capacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 25, pp. 7489–7494, 2010.
- [89] F. Lufrano, P. Staiti, and M. Minutoli, "Evaluation of nafion based double layer capacitors by electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 314–320, 2003.

- [90] S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar, “Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 281–293, 2013.
- [91] C. Brunetto, A. Moschetto, and G. Tina, “PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electric Power Systems Research*, vol. 79, no. 1, pp. 17–26, 2009.
- [92] S. Asghari, A. Mokmeli, and M. Samavati, “Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9283–9290, 2010.
- [93] T. R. Tanim, E. J. Dufek, and S. V. Sazhin, “Challenges and needs for system-level electrochemical lithium-ion battery management and diagnostics,” *MRS Bulletin*, vol. 46, no. 5, pp. 420–428, 2021.
- [94] T. Yokoshima, D. Mukoyama, H. Nara, S. Maeda, K. Nakazawa, T. Momma, and T. Osaka, “Impedance Measurements of Kilowatt-Class Lithium Ion Battery Modules/Cubicles in Energy Storage Systems by Square-Current Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 246, pp. 800–811, 2017.
- [95] N. Togasaki, T. Yokoshima, Y. Oguma, and T. Osaka, “Detection of Unbalanced Voltage Cells in Series-connected Lithium-ion Batteries Using Single-frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 12, no. 4, pp. 415–423, 2021.
- [96] T. Rüther, I. V. Gosea, L. Jahn, A. C. Antoulas, and M. A. Danzer, “Introducing the Loewner Method as a Data-Driven and Regularization-Free Approach for the Distribution of Relaxation Times Analysis of Lithium-Ion Batteries,” *Batteries*, vol. 9, no. 2, p. 132, 2023.
- [97] M. Kasper, M. Moertelmaier, M. Ragulskis, N. Al-Zubaidi R-Smith, J. Angerer, M. Aufreiter, A. Romero, J. Krummacher, J. Xu, D. E. Root, and F. Kienberger, “Calibrated Electrochemical Impedance Spectroscopy and Time-Domain Measurements of a 7 kWh Automotive Lithium-Ion Battery Module with 396 Cylindrical Cells,” *Batteries & Supercaps*, vol. 6, no. 2, 2023.
- [98] M. Mandl, J. Becherer, D. Kramer, R. M  nig, T. Diemant, R. J. Behm, M. Hahn, O. Böse, and M. A. Danzer, “Sodium metal anodes: Deposition and dissolution behaviour and SEI formation,” *Electrochimica Acta*, vol. 354, p. 136698, 2020.
- [99] K. Pan, F. Zou, M. Canova, Y. Zhu, and J.-H. Kim, “Comprehensive electrochemical impedance spectroscopy study of Si-Based anodes using distribution of relaxation times analysis,” *Journal of Power Sources*, vol. 479, p. 229083, 2020.
- [100] M. Steinhauer, S. Risse, N. Wagner, and K. A. Friedrich, “Investigation of the Solid Electrolyte Interphase Formation at Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 228, pp. 652–658, 2017.

- [101] I. U. Mohsin, L. Schneider, M. Häring, C. Ziebert, M. Rohde, W. Bauer, H. Ehrenberg, and H. J. Seifert, "Heat generation and degradation mechanisms studied on Na₃V₂(PO₄)₃/C positive electrode material in full pouch / coin cell assembly," *Journal of Power Sources*, vol. 545, p. 231901, 2022.
- [102] M. Hahn, D. Rosenbach, A. Kralowski, T. Nazareus, R. Moos, M. Thelakkat, and M. A. Danzer, "Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 344, p. 136060, 2020.
- [103] M. Stich, N. Pandey, and A. Bund, "Drying and moisture resorption behaviour of various electrode materials and separators for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 364, pp. 84–91, 2017.
- [104] D. Rosenbach, N. Mödl, M. Hahn, J. Petry, M. A. Danzer, and M. Thelakkat, "Synthesis and Comparative Studies of Solvent-Free Brush Polymer Electrolytes for Lithium Batteries," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 3373–3388, 2019.
- [105] E. Barsoukov, ed., *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2. ed. ed., 2005.
- [106] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications," in *Modern Aspects of Electrochemistry* (B. E. Conway, J. O. Bockris, and R. E. White, eds.), vol. 32 of *Modern Aspects of Electrochemistry*, pp. 143–248, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [107] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, "Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial," *ACS measurement science au*, vol. 3, no. 3, pp. 162–193, 2023.
- [108] B. A. Boukamp, "Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry," *Solid State Ionics*, vol. 62, no. 1-2, pp. 131–141, 1993.
- [109] A. Straßer, A. Adam, and J. Li, "In operando detection of Lithium plating via electrochemical impedance spectroscopy for automotive batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233366, 2023.
- [110] S. Schindler and M. A. Danzer, "Influence of cell design on impedance characteristics of cylindrical lithium-ion cells: A model-based assessment from electrode to cell level," *Journal of Energy Storage*, vol. 12, pp. 157–166, 2017.
- [111] Y. Zhao, S. Kücher, and A. Jossen, "Investigation of the diffusion phenomena in lithium-ion batteries with distribution of relaxation times," *Electrochimica Acta*, vol. 432, p. 141174, 2022.
- [112] Y. Zhao, V. Kumtepli, S. Ludwig, and A. Jossen, "Investigation of the distribution of relaxation times of a porous electrode using a physics-based impedance model," *Journal of Power Sources*, vol. 530, p. 231250, 2022.
- [113] A. J. Smith, J. C. Burns, and J. R. Dahn, "A High Precision Study of the Coulombic Efficiency of Li-Ion Batteries," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, no. 12, p. A177, 2010.

- [114] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, and R. J. Staniewicz, “Main aging mechanisms in Li ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1-2, pp. 90–96, 2005.
- [115] M. Petzl, M. Kasper, and M. A. Danzer, “Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study,” *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 799–807, 2015.
- [116] P. Keil and A. Jossen, “Calendar Aging of NCA Lithium-Ion Batteries Investigated by Differential Voltage Analysis and Coulomb Tracking,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 1, pp. A6066–A6074, 2017.
- [117] I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia, and G. L. Henriksen, “Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 139, no. 1-2, pp. 295–303, 2005.
- [118] I. Bloom, J. P. Christophersen, D. P. Abraham, and K. L. Gering, “Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 537–542, 2006.
- [119] M. Kramers, “La diffusion de la lumière par les atomes,” *Atti Cong. Intern. Fisici, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, no. Bd. 2, pp. 545–557, 1927.
- [120] R. de L. Kronig, “On the Theory of Dispersion of X-Rays,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. 12, no. 6, p. 547, 1926.
- [121] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, “A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests,” *Electrochimica Acta*, vol. 131, pp. 20–27, 2014.
- [122] C. Plank, T. Ruther, and M. A. Danzer, “Detection of Non-Linearity and Non-Stationarity in Impedance Spectra using an Extended Kramers-Kronig Test without Overfitting,” in *2022 International Workshop on Impedance Spectroscopy (IWIS)*, pp. 1–6, IEEE, 9272022.
- [123] B. A. Boukamp, “A Linear Kronig–Kramers Transform Test for Immittance Data Validation,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 6, pp. 1885–1894, 1995.
- [124] T. Rütter, P. Möble, M. Mühlbauer, O. Bohlen, and M. A. Danzer, “Iterative Dynamic Programming—An Efficient Method for the Validation of Power Flow Control Strategies,” *Electricity*, vol. 3, no. 4, pp. 542–562, 2022.
- [125] M. Hahn, L. Grüne, C. Plank, F. Katzer, T. Rütter, L. Jahn, and M. A. Danzer, “Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete electrochemical model,” *Journal of Energy Storage*, vol. 42, p. 103056, 2021.
- [126] P. Vadhva, J. Hu, M. J. Johnson, R. Stocker, M. Braglia, D. J. L. Brett, and A. J. E. Rettie, “Electrochemical Impedance Spectroscopy for All–Solid–State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook,” *ChemElectroChem*, vol. 8, no. 11, pp. 1930–1947, 2021.
- [127] F. Katzer, L. Jahn, M. Hahn, and M. A. Danzer, “Model-based lithium deposition detection method using differential voltage analysis,” *Journal of Power Sources*, vol. 512, p. 230449, 2021.

- [128] J. P. Schmidt, D. Manka, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, “Investigation of the thermal properties of a Li-ion pouch-cell by electrothermal impedance spectroscopy,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 19, pp. 8140–8146, 2011.
- [129] M. Mathew, M. Mastali, J. Catton, E. Samadani, S. Janhunen, and M. Fowler, “Development of an Electro-Thermal Model for Electric Vehicles Using a Design of Experiments Approach,” *Batteries*, vol. 4, no. 2, p. 29, 2018.
- [130] K. Saqli, H. Bouchareb, N. K. M’sirdi, and M. Oudghiri Bentaie, “Lithium-ion battery electrothermal modelling and internal states co-estimation for electric vehicles,” *Journal of Energy Storage*, vol. 63, p. 107072, 2023.
- [131] M. Alkhedher, A. B. Al Tahhan, J. Yousaf, M. Ghazal, R. Shahbazian-Yassar, and M. Ramadan, “Electrochemical and thermal modeling of lithium-ion batteries: A review of coupled approaches for improved thermal performance and safety lithium-ion batteries,” *Journal of Energy Storage*, vol. 86, p. 111172, 2024.
- [132] S. Buller, M. Thele, E. Karden, and R. W. de Doncker, “Impedance-based non-linear dynamic battery modeling for automotive applications,” *Journal of Power Sources*, vol. 113, no. 2, pp. 422–430, 2003.
- [133] M. Greenleaf, H. Li, and J. P. Zheng, “Modeling of Li_xFePO_4 Cathode Li-Ion Batteries Using Linear Electrical Circuit Model,” *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, vol. 4, no. 4, pp. 1065–1070, 2013.
- [134] S. Mishra, S. C. Swain, and R. K. Samantaray, “A Review on Battery Management system and its Application in Electric vehicle,” in *2021 International Conference on Advances in Computing and Communications (ICACC)*, pp. 1–6, IEEE, 10212021.
- [135] A. Führer, K. Heidemann, and W. Nerreter, *Stationäre Vorgänge: Mit 72 durchgerechneten Beispielen, 62 Praxisbezügen und 149 Aufgaben mit Lösungen*, vol. Bd. 1 of *Grundgebiete der Elektrotechnik / Arnold Führer Klaus Heidemann Wolfgang Nerreter*. München: Hanser, 9., aktualisierte aufl. ed., 2012.
- [136] A. Führer, K. Heidemann, and W. Nerreter, *Grundgebiete der Elektrotechnik*. Hanser Lehrbuch, München: Hanser, 10 ed., 2019.
- [137] S. Nejad, D. T. Gladwin, and D. A. Stone, “A systematic review of lumped-parameter equivalent circuit models for real-time estimation of lithium-ion battery states,” *Journal of Power Sources*, vol. 316, pp. 183–196, 2016.
- [138] H. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki, Y. Fujishiro, T. Matsui, and K. Eguchi, “AC impedance characteristics for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 67, pp. 159–165, 2012.
- [139] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, and E. Ivers-Tiffée *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, no. 8, pp. 875–882, 2002.

- [140] A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer, and R. Zeis, “Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra,” *Electrochimica Acta*, vol. 230, pp. 391–398, 2017.
- [141] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl, and M. A. Danzer, “Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 304, pp. 170–180, 2016.
- [142] J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 670–679, 2013.
- [143] K. Liedermann, “The calculation of a distribution of relaxation times from the frequency dependence of the real permittivity with the inverse Fourier transformation,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 175, no. 1, pp. 21–30, 1994.
- [144] E. Quattrocchi, T. H. Wan, A. Belotti, D. Kim, S. Pepe, S. V. Kalinin, M. Ahmadi, and F. Ciucci, “The deep-DRT: A deep neural network approach to deconvolve the distribution of relaxation times from multidimensional electrochemical impedance spectroscopy data,” *Electrochimica Acta*, vol. 392, p. 139010, 2021.
- [145] E. Quattrocchi, B. Py, A. Maradesa, Q. Meyer, C. Zhao, and F. Ciucci, “Deconvolution of electrochemical impedance spectroscopy data using the deep-neural-network-enhanced distribution of relaxation times,” *Electrochimica Acta*, vol. 439, p. 141499, 2023.
- [146] D. Calvetti and E. Somersalo, “Inverse problems: From regularization to Bayesian inference,” *WIREs Computational Statistics*, vol. 10, no. 3, 2018.
- [147] F. Ciucci, “The Gaussian Process Hilbert Transform (GP-HT): Testing the Consistency of Electrochemical Impedance Spectroscopy Data,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 12, p. 126503, 2020.
- [148] A. Maradesa, B. Py, E. Quattrocchi, and F. Ciucci, “The probabilistic deconvolution of the distribution of relaxation times with finite Gaussian processes,” *Electrochimica Acta*, vol. 413, p. 140119, 2022.
- [149] M. Hahn, S. Schindler, L.-C. Triebs, and M. A. Danzer, “Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems,” *Batteries*, vol. 5, no. 2, p. 43, 2019.
- [150] S. Dierickx, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 355, p. 136764, 2020.
- [151] P. Shafiei Sabet and D. U. Sauer, “Separation of predominant processes in electrochemical impedance spectra of lithium-ion batteries with nickel-manganese-cobalt cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 425, pp. 121–129, 2019.

- [152] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, and F. Ciucci, “Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools,” *Electrochimica Acta*, vol. 184, pp. 483–499, 2015.
- [153] D. Lu, M. Scott Trimboli, G. Fan, Y. Wang, and G. L. Plett, “Nondestructive EIS Testing to Estimate a Subset of Physics-based-model Parameter Values for Lithium-ion Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 169, no. 8, p. 080504, 2022.
- [154] J. Weese, “A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization,” *Computer Physics Communications*, vol. 69, no. 1, pp. 99–111, 1992.
- [155] F. Dion and A. Lasia, “The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, no. 1, pp. 28–37, 1999.
- [156] T. Paul, P. W. Chi, P. M. Wu, and M. K. Wu, “Computation of distribution of relaxation times by Tikhonov regularization for Li ion batteries: usage of L-curve method,” *Scientific reports*, vol. 11, no. 1, p. 12624, 2021.
- [157] P. C. Hansen, “Analysis of Discrete Ill-Posed Problems by Means of the L-Curve,” *SIAM Review*, vol. 34, no. 4, pp. 561–580, 1992.
- [158] P. C. Hansen and D. P. O’Leary, “The Use of the L-Curve in the Regularization of Discrete Ill-Posed Problems,” *SIAM Journal on Scientific Computing*, vol. 14, no. 6, pp. 1487–1503, 1993.
- [159] J. P. Schmidt and E. Ivers-Tiffée, “Pulse-fitting – A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 315, pp. 316–323, 2016.
- [160] L. Wildfeuer, P. Gieler, and A. Karger, “Combining the Distribution of Relaxation Times from EIS and Time-Domain Data for Parameterizing Equivalent Circuit Models of Lithium-Ion Batteries,” *Batteries*, vol. 7, no. 3, p. 52, 2021.
- [161] E. Goldammer and J. Kowal, “Determination of the Distribution of Relaxation Times by Means of Pulse Evaluation for Offline and Online Diagnosis of Lithium-Ion Batteries,” *Batteries*, vol. 7, no. 2, p. 36, 2021.
- [162] D. Klotz, M. Schönleber, J. P. Schmidt, and E. Ivers-Tiffée, “New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 24, pp. 8763–8769, 2011.
- [163] Q. Zhang, D. Wang, E. Schaltz, D.-I. Stroe, A. Gissero, and B. Yang, “Degradation mechanism analysis and State-of-Health estimation for lithium-ion batteries based on distribution of relaxation times,” *Journal of Energy Storage*, vol. 55, p. 105386, 2022.

- [164] T. G. Bergmann and N. Schlüter, “Introducing Alternative Algorithms for the Determination of the Distribution of Relaxation Times,” *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, vol. 23, no. 13, p. e202200012, 2022.
- [165] K. Löwner, “Über monotone Matrixfunktionen,” *Mathematische Zeitschrift*, vol. 38, pp. 177–216, 1934.
- [166] A. C. Antoulas, S. Lefteriu, and A. C. Ionita, “Chapter 8: A Tutorial Introduction to the Loewner Framework for Model Reduction,” in *Model Reduction and Approximation* (P. Benner, M. Ohlberger, A. Cohen, and K. Willcox, eds.), pp. 335–376, Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2017.
- [167] B. Anderson and A. C. Antoulas, “Rational interpolation and state-variable realizations,” *Linear Algebra and its Applications*, vol. 137-138, pp. 479–509, 1990.
- [168] A. J. Mayo and A. C. Antoulas, “A framework for the solution of the generalized realization problem,” *Linear Algebra and its Applications*, vol. 425, no. 2-3, pp. 634–662, 2007.
- [169] A. Sorrentino, I. V. Gosea, B. Patel, A. C. Antoulas, and T. Vidakovic-Koch, “Loewner Framework and Distribution of Relaxation Times of Electrochemical Systems: Solving Issues Through a Data-Driven Modeling Approach,” *SSRN Electronic Journal*, 2022.
- [170] A. C. Antoulas, C. A. Beattie, and S. Güğercin, *Interpolatory Methods for Model Reduction*. Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2020.
- [171] I. V. Gosea, C. Poussot-Vassal, and A. C. Antoulas, “Data-driven modeling and control of large-scale dynamical systems in the Loewner framework.”
- [172] M. A. Danzer, C. Plank, and T. Rütger, “Electrochemical system analysis from impedance data to system identification,” *Cell Reports Physical Science*, p. 102091, 2024.
- [173] A. Sorrentino, B. Patel, I. V. Gosea, A. C. Antoulas, and T. Vidaković-Koch, “Determination of the distribution of relaxation times through Loewner framework: A direct and versatile approach,” *Journal of Power Sources*, vol. 585, p. 233575, 2023.
- [174] X. Wang, X. Wei, J. Zhu, H. Dai, Y. Zheng, X. Xu, and Q. Chen, “A review of modeling, acquisition, and application of lithium-ion battery impedance for onboard battery management,” *eTransportation*, vol. 7, p. 100093, 2021.
- [175] Z. Deng, Z. Zhang, Y. Lai, J. Liu, J. Li, and Y. Liu, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 4, pp. A553–A558, 2013.
- [176] P. Iurilli, C. Brivio, and V. Wood, “Detection of Lithium–Ion Cells’ Degradation through Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectroscopy with Distribution of Relaxation Time,” *Energy Technology*, vol. 10, no. 10, p. 2200547, 2022.

- [177] B. Manikandan, V. Ramar, C. Yap, and P. Balaya, “Investigation of physico-chemical processes in lithium-ion batteries by deconvolution of electrochemical impedance spectra,” *Journal of Power Sources*, vol. 361, pp. 300–309, 2017.
- [178] D. Hu, L. Chen, J. Tian, Y. Su, N. Li, G. Chen, Y. Hu, Y. Dou, S. Chen, and F. Wu, “Research Progress of Lithium Plating on Graphite Anode in Lithium-Ion Batteries,” *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 165–173, 2021.
- [179] T. Rüther, M. Schamel, C. Plank, F. Schomburg, F. R  der, and M. A. Danzer, “Cell-to-cell variation beyond parameter analysis — Identification and correlation of processes in Lithium-Ion Batteries using a combined distribution of relaxation times analysis,” *Journal of Power Sources*, vol. 587, p. 233677, 2023.
- [180] X. Liu, W. Ai, M. Naylor Marlow, Y. Patel, and B. Wu, “The effect of cell-to-cell variations and thermal gradients on the performance and degradation of lithium-ion battery packs,” *Applied Energy*, vol. 248, pp. 489–499, 2019.
- [181] S. J. Harris, D. J. Harris, and C. Li, “Failure statistics for commercial lithium ion batteries: A study of 24 pouch cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 589–597, 2017.
- [182] T. Baumh  fer, M. Br  hl, S. Rothgang, and D. U. Sauer, “Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance,” *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 332–338, 2014.
- [183] V. Laue, O. Schmidt, H. Dreger, X. Xie, F. R  der, R. Schenkendorf, A. Kwade, and U. Krewer, “Model-Based Uncertainty Quantification for the Product Properties of Lithium-Ion Batteries,” *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, 2020.
- [184] K. Rumpf, M. Naumann, and A. Jossen, “Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells,” *Journal of Energy Storage*, vol. 14, pp. 224–243, 2017.
- [185] M. J. Brand, M. H. Hofmann, M. Steinhardt, S. F. Schuster, and A. Jossen, “Current distribution within parallel-connected battery cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 334, pp. 202–212, 2016.
- [186] M. Uitz, M. Sternad, S. Breuer, C. T  ubert, T. Traub  nig, V. Hennige, I. Hanzu, and M. Wilkening, “Aging of Tesla’s 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid-Electrolyte-Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 14, pp. A3503–A3510, 2017.
- [187] Z. Song, N. Yang, X. Lin, F. Pinto Delgado, H. Hofmann, and J. Sun, “Progression of cell-to-cell variation within battery modules under different cooling structures,” *Applied Energy*, vol. 312, p. 118836, 2022.
- [188] G. J. Offer, V. Yufit, D. A. Howey, B. Wu, and N. P. Brandon, “Module design and fault diagnosis in electric vehicle batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 383–392, 2012.

- [189] N. Yang, X. Zhang, B. Shang, and G. Li, “Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination,” *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 733–741, 2016.
- [190] S. Paul, C. Diegelmann, H. Kabza, and W. Tillmetz, “Analysis of ageing inhomogeneities in lithium-ion battery systems,” *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 642–650, 2013.
- [191] T. Bruen and J. Marco, “Modelling and experimental evaluation of parallel connected lithium ion cells for an electric vehicle battery system,” *Journal of Power Sources*, vol. 310, pp. 91–101, 2016.
- [192] D. Beck, P. Dechent, M. Junker, D. U. Sauer, and M. Dubarry, “Inhomogeneities and Cell-to-Cell Variations in Lithium-Ion Batteries, a Review,” *Energies*, vol. 14, no. 11, p. 3276, 2021.
- [193] M. Dubarry, N. Vuillaume, and B. Y. Liaw, “Origins and accommodation of cell variations in Li-ion battery pack modeling,” *International Journal of Energy Research*, vol. 34, no. 2, pp. 216–231, 2010.
- [194] S. F. Schuster, M. J. Brand, P. Berg, M. Gleissenberger, and A. Jossen, “Lithium-ion cell-to-cell variation during battery electric vehicle operation,” *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 242–251, 2015.
- [195] F. An, L. Chen, J. Huang, J. Zhang, and P. Li, “Rate dependence of cell-to-cell variations of lithium-ion cells,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 35051, 2016.
- [196] Y. Lu, K. Li, X. Han, X. Feng, Z. Chu, L. Lu, P. Huang, Z. Zhang, Y. Zhang, F. Yin, X. Wang, F. Dai, M. Ouyang, and Y. Zheng, “A method of cell-to-cell variation evaluation for battery packs in electric vehicles with charging cloud data,” *eTransportation*, vol. 6, p. 100077, 2020.
- [197] M. Schindler, J. Sturm, S. Ludwig, J. Schmitt, and A. Jossen, “Evolution of initial cell-to-cell variations during a three-year production cycle,” *eTransportation*, vol. 8, p. 100102, 2021.
- [198] A. Devie, G. Baure, and M. Dubarry, “Intrinsic Variability in the Degradation of a Batch of Commercial 18650 Lithium-Ion Cells,” *Energies*, vol. 11, no. 5, p. 1031, 2018.
- [199] C. Campestrini, P. Keil, S. F. Schuster, and A. Jossen, “Ageing of lithium-ion battery modules with dissipative balancing compared with single-cell ageing,” *Journal of Energy Storage*, vol. 6, pp. 142–152, 2016.
- [200] S. F. Schuster, M. J. Brand, C. Campestrini, M. Gleissenberger, and A. Jossen, “Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life,” *Journal of Power Sources*, vol. 305, pp. 191–199, 2016.
- [201] M. Baumann, L. Wildfeuer, S. Rohr, and M. Lienkamp, “Parameter variations within Li-Ion battery packs – Theoretical investigations and experimental quantification,” *Journal of Energy Storage*, vol. 18, pp. 295–307, 2018.
- [202] T. Rüther, M. Schamel, C. Plank, F. Schomburg, F. R  der, and M. A. Danzer, “Cell-to-Cell Variations of a Panasonic NCR18650B,” <https://doi.org/10.5281/zenodo.8369275>.

- [203] X. Chen, L. Li, M. Liu, T. Huang, and A. Yu, "Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times," *Journal of Power Sources*, vol. 496, p. 229867, 2021.
- [204] J. Illig, M. Ender, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Modeling graphite anodes with serial and transmission line models," *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 335–347, 2015.
- [205] P. Shafiei Sabet, G. Stahl, and D. U. Sauer, "Non-invasive investigation of predominant processes in the impedance spectra of high energy lithium-ion batteries with nickel–cobalt–aluminum cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 472, p. 228189, 2020.
- [206] S. Gantenbein, M. Weiss, and E. Ivers-Tiffée, "Impedance based time-domain modeling of lithium-ion batteries: Part I," *Journal of Power Sources*, vol. 379, pp. 317–327, 2018.
- [207] X. Du, Y. Hu, S.-Y. Choe, T. R. Garrick, and M. A. Fernandez, "Characterization and analysis of the effect of pressure on the performance of a large format NMC/C lithium-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 573, p. 233117, 2023.
- [208] F. Katzer and M. A. Danzer, "Analysis and detection of lithium deposition after fast charging of lithium-ion batteries by investigating the impedance relaxation," *Journal of Power Sources*, vol. 503, p. 230009, 2021.
- [209] B. A. Boukamp, "Derivation of a Distribution Function of Relaxation Times for the (fractal) Finite Length Warburg," *Electrochimica Acta*, vol. 252, pp. 154–163, 2017.
- [210] Y.-C. Chien, H. Liu, A. S. Menon, W. R. Brant, D. Brandell, and M. J. Lacey, "Rapid determination of solid-state diffusion coefficients in Li-based batteries via intermittent current interruption method," *Nature communications*, vol. 14, no. 1, p. 2289, 2023.
- [211] M. L. Delignette-Muller and C. Dutang, "fitdistrplus : An R Package for Fitting Distributions," *Journal of Statistical Software*, vol. 64, no. 4, 2015.
- [212] A. L. Mason and C. B. Bell, "New Lilliefors and Srinivasan tables with applications," *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, vol. 15, no. 2, pp. 451–477, 1986.
- [213] Y. Dodge, *The concise encyclopedia of statistics: With 247 tables*. Springer reference, New York, NY: Springer, 2008.
- [214] J. L. Myers and A. D. Well, *Research Design & Statistical Analysis*. Psychology Press, 2003.
- [215] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, 2010.
- [216] U. S. Meda, L. Lal, S. M, and P. Garg, "Solid Electrolyte Interphase (SEI), a boon or a bane for lithium batteries: A review on the recent advances," *Journal of Energy Storage*, vol. 47, p. 103564, 2022.
- [217] S. K. Heiskanen, J. Kim, and B. L. Lucht, "Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries," *Joule*, vol. 3, no. 10, pp. 2322–2333, 2019.

- [218] J. Entwistle, R. Ge, K. Pardikar, R. Smith, and D. Cumming, “Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 166, p. 112624, 2022.
- [219] H. Dreger, W. Haselrieder, and A. Kwade, “Influence of dispersing by extrusion and calendaring on the performance of lithium-ion battery electrodes,” *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 231–240, 2019.
- [220] C. Sangrós Giménez, C. Schilde, L. Froböse, S. Ivanov, and A. Kwade, “Mechanical, Electrical, and Ionic Behavior of Lithium–Ion Battery Electrodes via Discrete Element Method Simulations,” *Energy Technology*, vol. 8, no. 2, 2020.
- [221] P. Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter, and R. E. White, “Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 1, pp. 8–14, 1999.
- [222] M. D. Levi and D. Aurbach, “Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 23, pp. 4641–4647, 1997.
- [223] M. A. Cabañero, N. Boaretto, M. Röder, J. Müller, J. Kallo, and A. Latz, “Direct Determination of Diffusion Coefficients in Commercial Li-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 5, pp. A847–A855, 2018.
- [224] R. Amin, D. B. Ravnsbæk, and Y.-M. Chiang, “Characterization of Electronic and Ionic Transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA),” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 7, pp. A1163–A1169, 2015.
- [225] L. Zhou, Y. Zheng, M. Ouyang, and L. Lu, “A study on parameter variation effects on battery packs for electric vehicles,” *Journal of Power Sources*, vol. 364, pp. 242–252, 2017.
- [226] M. Dubarry, C. Pastor-Fernández, G. Baure, T. F. Yu, W. D. Widanage, and J. Marco, “Battery energy storage system modeling: Investigation of intrinsic cell-to-cell variations,” *Journal of Energy Storage*, vol. 23, pp. 19–28, 2019.
- [227] C. Luan, C. Ma, C. Wang, L. Chang, L. Xiao, Z. Yu, and H. Li, “Influence of the connection topology on the performance of lithium-ion battery pack under cell-to-cell parameters variations,” *Journal of Energy Storage*, vol. 41, p. 102896, 2021.
- [228] K. Kim and J.-I. Choi, “Effect of cell-to-cell variation and module configuration on the performance of lithium-ion battery systems,” *Applied Energy*, vol. 352, p. 121888, 2023.
- [229] G. L. Plett, “Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 3. State and parameter estimation,” *Journal of Power Sources*, vol. 134, no. 2, pp. 277–292, 2004.
- [230] J. P. Christophersen, “Battery Test Manual For Electric Vehicles, Revision 3,” <https://www.osti.gov/biblio/1186745>.

- [231] J. Li, B. Greye, M. Buchholz, and M. A. Danzer, "Interval method for an efficient state of charge and capacity estimation of multicell batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 1–9, 2017.
- [232] J. Becker, D. Beverungen, M. Winter, and S. Menne, *Umwidmung und Weiterverwendung von Traktionsbatterien*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019.
- [233] L. Wang, X. Wang, and W. Yang, "Optimal design of electric vehicle battery recycling network – From the perspective of electric vehicle manufacturers," *Applied Energy*, vol. 275, p. 115328, 2020.
- [234] D. J. Garole, R. Hossain, V. J. Garole, V. Sahajwalla, J. Nerkar, and D. P. Dubal, "Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 12, pp. 3079–3100, 2020.
- [235] Y. Miao, P. Hynan, A. von Jouanne, and A. Yokochi, "Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements," *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 1074, 2019.
- [236] L. Li, F. Dababneh, and J. Zhao, "Cost-effective supply chain for electric vehicle battery remanufacturing," *Applied Energy*, vol. 226, pp. 277–286, 2018.
- [237] A. Kampker, S. Wessel, F. Fiedler, and F. Maltoni, "Battery pack remanufacturing process up to cell level with sorting and repurposing of battery cells," *Journal of Remanufacturing*, vol. 11, no. 1, pp. 1–23, 2021.
- [238] S. B. Sarmah, P. Kalita, A. Garg, X.-d. Niu, X.-W. Zhang, X. Peng, and D. Bhattacharjee, "A Review of State of Health Estimation of Energy Storage Systems: Challenges and Possible Solutions for Futuristic Applications of Li-Ion Battery Packs in Electric Vehicles," *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 16, no. 4, 2019.
- [239] X. Cong, C. Zhang, J. Jiang, W. Zhang, Y. Jiang, and L. Zhang, "A Comprehensive Signal-Based Fault Diagnosis Method for Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles," *Energies*, vol. 14, no. 5, p. 1221, 2021.
- [240] Z. Fan, X. Zi-xuan, and W. Ming-hu, "Fault diagnosis method for lithium-ion batteries in electric vehicles using generalized dimensionless indicator and local outlier factor," *Journal of Energy Storage*, vol. 52, p. 104963, 2022.
- [241] R. Xiong, W. Sun, Q. Yu, and F. Sun, "Research progress, challenges and prospects of fault diagnosis on battery system of electric vehicles," *Applied Energy*, vol. 279, p. 115855, 2020.
- [242] X. Hu, K. Zhang, K. Liu, X. Lin, S. Dey, and S. Onori, "Advanced Fault Diagnosis for Lithium-Ion Battery Systems: A Review of Fault Mechanisms, Fault Features, and Diagnosis Procedures," *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 14, no. 3, pp. 65–91, 2020.
- [243] K. Lee and D. Kum, "Development of cell selection framework for second-life cells with homogeneous properties," *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 105, pp. 429–439, 2019.

- [244] L. Xie, D. Ren, L. Wang, Z. Chen, G. Tian, K. Amine, and X. He, “A Facile Approach to High Precision Detection of Cell-to-Cell Variation for Li-ion Batteries,” *Scientific reports*, vol. 10, no. 1, p. 7182, 2020.
- [245] “Batteriegesetz vom 25. Juni 2009 (BGBl. I S. 1582), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 3. November 2020 (BGBl. I S. 2280) geändert worden ist,” <https://www.gesetze-im-internet.de/battg/>.
- [246] European Union, “Proposal for a Regulation of the european parliament and of the council concerning batteries and waste batteries, repealing Directive 2006/66/EC and amending Regulation (EU) No 2019/1020,” 2023.
- [247] T. Rütther, C. Plank, M. Schamel, and M. A. Danzer, “Detection of inhomogeneities in serially connected lithium-ion batteries,” *Applied Energy*, vol. 332, p. 120514, 2023.
- [248] H. Popp, N. Zhang, M. Jahn, M. Arrinda, S. Ritz, M. Faber, D. U. Sauer, P. Azais, and I. Cendoya, “Ante-mortem analysis, electrical, thermal, and ageing testing of state-of-the-art cylindrical lithium-ion cells,” *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik*, vol. 137, no. 4-5, pp. 169–176, 2020.
- [249] J. Zhu, M. Knapp, X. Liu, P. Yan, H. Dai, X. Wei, and H. Ehrenberg, “Low-Temperature Separating Lithium-Ion Battery Interfacial Polarization Based on Distribution of Relaxation Times (DRT) of Impedance,” *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 7, no. 2, pp. 410–421, 2021.
- [250] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage, and J. Marco, “A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems,” *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 301–318, 2017.
- [251] J. Ameijeiras-Alonso, R. M. Crujeiras, and A. Rodríguez-Casal, “Mode testing, critical bandwidth and excess mass,” <https://doi.org/10.48550/arXiv.1609.05188>.
- [252] J. Ameijeiras-Alonso, R. M. Crujeiras, and A. Rodríguez-Casal, “multimode : An R Package for Mode Assessment,” *Journal of Statistical Software*, vol. 97, no. 9, 2021.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Kreislaufwirtschaftsoptionen für Batteriesysteme am Beispiel von Elektrofahrzeugen, Eigendarstellung abgeleitet von [9].	1
Abbildung 1.2	Schematischer Aufbau dieser Arbeit.	4
Abbildung 2.1	Schematischer Aufbau einer LIB.	8
Abbildung 2.2	Bauformen von LIB (a) computertomografische Aufnahme einer zylindrischen Zelle (b).	8
Abbildung 2.3	Schematische Darstellung der Alterungsmechanismen in LIB, übersetzt aus [31].	12
Abbildung 2.4	Konventionelles CC (a) und CCCV-Ladeverfahren für LIB (b).	13
Abbildung 2.5	Serielle- (a), parallele- (b), seriell-parallele- (c), und parallel-serielle- (d) Verschaltung von LIB.	14
Abbildung 3.1	Schematische Darstellung der Kapazität einer LIB bei Entladung mit Konstantströmen unterschiedlicher Amplituden.	18
Abbildung 3.2	Schematische Darstellung der pOCV für einen kompletten SoC-Bereich (a) und inkrementelle OCV in Abhängigkeit der Zeit für drei diskrete SoC-Stufen (b).	19
Abbildung 3.3	Schematische Darstellung eines Lade- (a) und Entladepulses (b).	20
Abbildung 3.4	Verschiebung der Phase am Beispiel der galvanostatischen EIS (a), Linearisierung eines fiktiven nichtlinearen Strom-Spannungsdiagramms (Eigendarstellungen nach [18]) (b).	22
Abbildung 3.5	Schematische Darstellung eines fiktiven Bode-Diagramms (a) und eines fiktiven Nyquist-Diagramms mit Kategorisierung der relevanten Bereiche (b).	22
Abbildung 3.6	In der Literatur berichtete Zeitkonstanten charakteristischer Prozesse in LIB, Abbildung nach Plank et al. [22].	23
Abbildung 3.7	Zuweisung der Anoden- (A) und Kathoden- (K) Peaks sowie die Darstellung der charakteristischen Ladungen Q_A , Q_K , Q_{LI} und Q_{Gesamt} anhand einer schematischen Darstellung einer DVA für eine Vollzelle. Eigendarstellung auf Basis von [116].	24
Abbildung 3.8	Häufig verwendete ESBs im Zeit- und Frequenzbereich.	27
Abbildung 3.9	Nyquist-Diagramm für zwei seriell verschaltete ZARC-Elemente in einem Frequenzbereich von 1 mHz bis 1 kHz mit 60 logarithmisch äquidistanten Frequenzpunkten (a), resultierende DRT mit $\lambda = 0.1$ und $n_\tau = 3 \cdot n_f$ (b), Peakfit mit Gaußverteilung (c) und Einfluss des Regularisierungsfaktors λ (d).	28

Abbildung 3.10	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Diskretisierungsfunktionen der DRT als ESB.	30
Abbildung 4.1	Schematische Darstellung der Löwner-Methode.	35
Abbildung 4.2	ESB mit zwei RC-Elementen (a), Nyquist-Diagramm der Impedanz Z_{2RC} (b), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (c) und DRT.	42
Abbildung 4.3	ESB mit zwei RC-Elementen und CPE (a), Nyquist-Diagramm der Impedanz $Z_{2RC,CPE}$ und Löwner-Pencil für $k = 8$ (b), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (c), DRT für $k = 22$ (d), DRT für $k = 8$ (e) und Modellfehler in Abhängigkeit der Modellordnung (f).	43
Abbildung 4.4	ESB mit zwei RC-Elementen, CPE und konzentrierten Elementen (a), Nyquist-Diagramm der Impedanz $Z_{Batterie}$ und Löwner-Pencil für $k = 23$ (b), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (c), DRT (d) und Modellfehler (e).	44
Abbildung 4.5	Nyquist-Diagramm der Originaldaten und mit einer SNR = 45 dB (a), Singulärwerte für unterschiedliche SNRs (b), Modellfehler für unterschiedliche SNRs (c), DRT für unterschiedliche SNRs (d), DRT für gleiche SNR und unterschiedliche Modellordnungen (e).	45
Abbildung 4.6	Nyquist-Diagramm und Löwner-Pencil für $k = 8$ (a), Singulärwerte (b), DRT (c) und analysierte Prozesse der DRT (d) der Messdaten.	46
Abbildung 4.7	Nyquist-Diagramm (a), Singulärwerte der Löwner-Matrizen (b), DRT auf Basis von der gDRT (c), Modellfehler (d), analysierte Prozesse der DRT auf Basis der LM (e) und DRT auf Basis der LM (f).	48
Abbildung 5.1	Spannungs- und Strom-Kurve der Batterie 36 für das CtCv Experiment. . .	56
Abbildung 5.2	Nyquist-Diagramm (a), DRT ermittelt durch gDRT (b), DRT ermittelt durch LM (c) für unterschiedliche Temperaturen bei einem SoC von 50 % sowie Nyquist-Diagramm (d), DRT ermittelt durch gDRT (e) und DRT ermittelt durch LM (f) für unterschiedliche SoCs bei einer Temperatur von 25 °C. . .	57
Abbildung 5.3	Relaxation nach dem Pulstest (a) und tDRT (b) für unterschiedliche Temperaturen sowie Relaxation nach dem Pulstest (c) und tDRT (d) für unterschiedliche SoCs.	58
Abbildung 5.4	Konfidenzintervalle der Spannungsrelaxation nach dem Pulstest (a) und der Impedanz in der Darstellung als Nyquist-Diagramm (b), Standardabweichung der Spannungsrelaxation (c) und der Impedanz, separat für Real- und Imaginärteil (d).	61
Abbildung 5.5	Konfidenzintervalle der tDRT (a), der gDRT (b) und der LM (c) sowie die Standardabweichung der tDRT (d), der gDRT (e) und die Ergebnisse der LM für alle Zellen (f).	62
Abbildung 5.6	Konfidenzintervalle der pOCVs (a) und der DVAs im Lade- (b) und Entladefall (c) sowie die Standardabweichungen der pOCVs (d) und der DVAs im Lade- (e) und Entladefall (f).	63
Abbildung 5.7	Boxplots der Polarisation (a) und Zeitkonstante (b) der analysierten Prozesse.	64

Abbildung 5.8	Cullen-Frey-Diagramm der Polarisationsbeiträge (a) und der Zeitkonstanten (b).	65
Abbildung 5.9	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q-Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c), Weibull- (d) und Normalverteilung (e), CDF der Gamma- (f), Lognorm- (g), Gamma- (h) und Normalverteilung (i) der Polarisation des Prozesses P_{CW}	66
Abbildung 5.10	Korrelation zwischen den unterschiedlichen Zeitkonstanten und Polarisationsbeitragskombinationen. Die Farbe und der Füllgrad sind proportional zum absoluten Wert des Spearman-Rang-Koeffizienten.	70
Abbildung 6.1	Schematische Darstellung des Spannungsverlaufs (a) und des Stromverlaufs (b) zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit und stark vereinfachtes Ersatzschaltbildmodell des Pulstests (c).	77
Abbildung 6.2	Histogramm der ermittelten Werte für U_{OCV} (a) und R_{DC} sowie bivariate Normalverteilung der beiden Parameter (c) im Ladefall.	78
Abbildung 6.3	Schematische Darstellung der Ströme (a) und Spannungen (b) zur Berechnung der Pulsleistungsfähigkeit für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen.	79
Abbildung 6.4	Pulsleistungsfähigkeiten PPC für eine serielle Verschaltung von $n_s=2$ (a) und $n_s=12$ Zellen (b), sowie relative Abweichung der Mittelwerte der beiden Methoden zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit $\Delta\mu_{PPC,Methoden}$ (c). Pulsleistungsfähigkeiten für eine parallele Verschaltung von $n_p=2$ (d) und $n_p=12$ Zellen (e). Einfluss der $CtCv$ auf die Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit $\Delta\mu_{PPC}$ in Abhängigkeit der Anzahl der verschalteten Zellen (f).	80
Abbildung 6.5	Energie in Abhängigkeit des SoCs (a) und relative Abweichung zwischen Messung und Simulation zur Bestimmung der Energie (b).	82
Abbildung 6.6	Histogramme der mittleren Ladespannung \bar{U}_{Ch} (a), der Ladekapazität Q_{Ch} (b), der mittleren Entladespannung \bar{U}_{Dc} (c) und der Entladekapazität Q_{Dc} (d). Beispielhafte CCCV-Ladung und Entladung der Zelle 1 aus dem Datensatz [202] (e).	83
Abbildung 6.7	Wahrscheinlichkeitsdichte der bimodalen Verteilungsfunktion der Parameter zur Berechnung der Energie im Ladefall (a), Kapazitäten in serieller Verschaltung, Eigendarstellung angelehnt an [231] (b) und Spannungen der Einzelzellen in serieller Verschaltung (c).	84
Abbildung 6.8	Energien für eine serielle Verschaltung von $n_s=2$ (a) und $n_s=12$ Zellen (b) sowie Energien für eine parallele Verschaltung von $n_p=2$ (c) und $n_p=12$ Zellen (d). Einfluss der $CtCv$ auf die Pulsleistungsfähigkeit (e).	85
Abbildung 6.9	Schematische Darstellung der Sortierung im Ladefall für die Parameter der Pulsleistungsfähigkeit (a), Wölbung der Verteilung des Parameters U_{OCV} (b) und R_{DC} (c), Anzahl aussortierter Zellen $n_{Aussortiert}$ (d), Schräge der Verteilung des Parameters U_{OCV} (e) und R_{DC} (f).	86

Abbildung 6.10	Mittelwerte μ_{PPC} (a) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit σ_{PPC} (b) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit μ_{PPC} in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen $n_{\text{Aussortiert}}$ (c) für den Ladefall in einer seriellen Verschaltung. Mittelwerte μ_{PPC} (d) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit σ_{PPC} (e) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen (f) für den Ladefall in einer parallelen Verschaltung.	87
Abbildung 6.11	Schematische Darstellung der Sortierung im Ladefall für die Parameter der Energie (a), Anzahl aussortierter Zellen $n_{\text{Aussortiert}}$ (b), Wölbung der Verteilung des Parameters \bar{U} (c) und Q (d), Schräge der Verteilung des Parameters \bar{U} (e) und Q (f).	88
Abbildung 6.12	Mittelwerte μ_E (a) und Standardabweichung der Energie σ_E (b) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Energie $\Delta\mu_E$ in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen $n_{\text{Aussortiert}}$ (c) für den Ladefall in einer seriellen Verschaltung. Mittelwerte μ_E (d) und Standardabweichung der Energie σ_E (e) in Abhängigkeit des Sortierungsgrads σ_{Grenz} sowie Änderung der Mittelwerte der Energie in Abhängigkeit der Anzahl der aussortierten Zellen (f) für den Ladefall in einer parallelen Verschaltung.	89
Abbildung 6.13	Inhomogenes Batteriemodul für eine serielle Verschaltung an Zellen (a), Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,rdc}}$ (b) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (c). Inhomogenes Batteriemodul für eine parallele Verschaltung an Zellen (a), Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,rdc}}$ (b) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (c).	90
Abbildung 6.14	Energie im Ladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,q}}$ (a) und relative Differenz der Energie zum Modul ohne Inhomogenität (b). Energie im Ladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,q}}$ (c) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (d).	91
Abbildung 7.1	Schematische Darstellung der durchgeführten Experimente.	96
Abbildung 7.2	Vergleich der BoL-Daten mit dem 25 °C (a), 45 °C (b) und -10 °C (c) - Szenario im Nyquist-Diagramm und in der DRT (d)-(f).	97
Abbildung 7.3	Schematische Darstellung der Merkmale im Nyquist-Diagramm (a), relative Abweichung ζ zwischen dem Referenz- und Testszenario für die unterschiedlichen Merkmale im Nyquist-Diagramm (b), komplexwertige Ableitung (c) und Krümmung für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen (d).	101

Abbildung 7.4	Merkmale basierend auf dem Real- und Imaginärteil der Impedanz (a), relative Differenz zwischen Referenz- und Testszenario der Merkmale des Real- und Imaginärteils der Impedanz (b), relative Differenz des Imaginärteils in Abhängigkeit der Anzahl seriell verschalteter Zellen (c), relevante Merkmale im Nyquist-Diagramm (d), erste Ableitung des Real- (e) und des Imaginärteils (d) für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen.	104
Abbildung 7.5	Merkmale im Bode-Diagramm für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen (a), relative Abweichung der Amplitude in Abhängigkeit der Frequenz (b) und relative Abweichung zwischen Referenz- und Testszenario für die Merkmale des Bode-Diagramms (c).	106
Abbildung 7.6	Sensitivität von ζ gegenüber CtCv für Merkmal ④, ⑤ und ⑩ sowie maximal detektierbarer Sensitivitätsfaktor k_{CtCv} in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen n_s	109
Abbildung 7.7	Sensitivität von ζ gegenüber dem Alterungsgrad für das Merkmal ④, ⑤ und ⑩ sowie maximal detektierbarer Sensitivitätsfaktor k_a in Abhängigkeit der Anzahl der seriell verschalteten Zellen n_s	111
Abbildung 7.8	Sensitivität von ζ gegenüber den Alterungsmechanismen für das Merkmal ④ (a), ⑤ (b) und ⑩ (c).	112
Abbildung 7.9	Skalierbares Batteriemodul.	114
Abbildung 7.10	Residuen des KKTs für den Real- (a) und Imaginärteil des Referenzszenarios (b) und für den Real- (c) und Imaginärteil (d) des Testszenarios.	115
Abbildung 7.11	Beispielhafte Messwerte der Impedanz für eine serielle Verschaltung von zwei Zellen (a) und relative Differenz ζ zwischen Referenz- und Testszenario für die Messung von Merkmal ④ (b).	115
Abbildung C.1	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Normal- (c) und Logisticverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Normal-, (f) und Logisticverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{P11}	161
Abbildung C.2	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Logisticverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm-, (f) und Logisticverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{P12}	162
Abbildung C.3	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{CT}	163
Abbildung C.4	Histogramm der Polarisationsbeiträge des Prozesses P_{D1}	164
Abbildung C.5	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Gamma- (c) und Lognormverteilung (d), CDF der Normal- (e), Gamma- (f) und Lognormverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{D2}	165

Abbildung C.6	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal-, (b), Gamma-, (c) und Lognormverteilung (d), CDF der Normal- (e), Gamma- (f) und Lognormverteilungsfunktion (g) für die Polarisierung des Prozesses P_{D3}	166
Abbildung C.7	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{CW}	167
Abbildung C.8	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Logistic- (c) und Gamma Verteilung (d), CDF der Normal- (e), Logistic- (f) und Gammaverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{PL1}	168
Abbildung C.9	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{PL2}	169
Abbildung C.10	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{CT}	170
Abbildung C.11	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Lognorm- (c) und Gammaverteilung (d), CDF der Normal- (e), Lognorm- (f) und Gammaverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{D1}	171
Abbildung C.12	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Gamma- (c) und Lognormverteilung (d), CDF der Normal- (e), Gamma- (f) und Lognormverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{D2}	172
Abbildung C.13	Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Logisticverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Logisticverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{D3}	173
Abbildung C.14	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 1).	175
Abbildung C.15	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 2).	176
Abbildung C.16	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 3).	177
Abbildung C.17	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 4).	178
Abbildung C.18	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 5).	179

Abbildung C.19	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 6).	180
Abbildung C.20	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 7).	181
Abbildung C.21	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 8).	182
Abbildung C.22	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 9).	183
Abbildung C.23	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 10).	184
Abbildung C.24	Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 11).	184
Abbildung D.1	Histogramm der ermittelten Werte für U_{OCV} (a) und R_{DC} , sowie Bivariate Normalverteilung der Parameter zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit (c) im Entladefall.	185
Abbildung D.2	Kumulative Verteilungsfunktion der Parameter zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall (a) und im Entladefall (b).	186
Abbildung D.3	Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an seriell verschalteten Zellen im Ladefall.	187
Abbildung D.4	Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (1).	188
Abbildung D.5	Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (2).	188
Abbildung D.6	Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Ladefall.	189
Abbildung D.7	Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Entladefall (1).	190
Abbildung D.8	Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Entladefall (2).	190
Abbildung D.9	Wahrscheinlichkeitsdichte der Parameter zur Bestimmung der Energie im Entladefall (a), Kumulative Verteilungsfunktion der Parameter zur Bestimmung der Energie im Lade- (a) und Entladefall (b).	191
Abbildung D.10	Energien für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteten Zellen im Ladefall.	192
Abbildung D.11	Energien für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (1).	193
Abbildung D.12	Energien für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (2).	193
Abbildung D.13	Energien für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Ladefall.	194

Abbildung D.14	Energien für unterschiedliche Anzahlen an parallel Verschalteten Zellen im Entladefall (1).	195
Abbildung D.15	Energien für unterschiedliche Anzahlen an parallel Verschalteten Zellen im Entladefall (2).	195
Abbildung D.16	Schematische Darstellung der Sortierung im Entladefall für die Parameter der Pulsleistungsfähigkeit (a), Anzahl aussortierter Zellen (b), Wölbung der Verteilung des Parameters U_{OCV} (c) und R_{DC} (d), Schräge der Verteilung des Parameters U_{OCV} (e) und R_{DC} (f).	196
Abbildung D.17	Mittelwerte (a) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit (b), sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der aussortierten Zellen (c) für den Entladefall in einer seriellen Verschaltung. Mittelwerte (d) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit (e), sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der aussortierten Zellen (f) für den Entladefall in einer parallelen Verschaltung.	197
Abbildung D.18	Anzahl aussortierter Zellen (a), Wölbung der Verteilung des Parameters \bar{U} (b) und Q (c), Schräge der Verteilung des Parameters \bar{U} (d) und Q (e) für die Parameter der Energie.	198
Abbildung D.19	Pulsleistungsfähigkeit im Entladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,rdc}$ (a) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (b). Pulsleistungsfähigkeit im Entladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,rdc}$ (c) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (d).	199
Abbildung D.20	Energie im Entladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,q}$ (a) und relative Differenz der Energie zum Modul ohne Inhomogenität (b). Energie im Entladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,q}$ (c) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (d).	200

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1	Zeitbereichsgleichungen und Übertragungsfunktionen der in dieser Arbeit verwendeten ESB-Elemente [18, 105, 135, 136].	26
Tabelle 4.1	Vor- und Nachteile der LM, der gDRT und der tDRT [179].	50
Tabelle 5.1	Vergleich der vorhandenen Literatur über parametrische Studien zu CtCv [179]. . .	54
Tabelle 5.2	Zuordnung der Prozesse bei Referenzbedingungen (25 °C, 50 % SoC).	59
Tabelle 5.3	p_{kst} -Werte des KST für unterschiedliche Verteilungsfunktionen.	68
Tabelle 7.1	Vergleich der unterschiedlichen Merkmale zur Detektion von Inhomogenitäten in seriell verschalteten LIB-Modulen.	107
Tabelle 7.2	Grenzwerte des Mittelwerts der Standardabweichung für die verwendeten k_{CtCv} Werte.	109
Tabelle C.1	d -Werte des KST für unterschiedliche Verteilungsfunktionen.	174

Anhang A

Matrizenbesetzungen der Verteilung der Zeitkonstanten

Für die Aufstellung der Optimierungsprobleme der verschiedenen DRT-Verfahren werden die im Folgenden dargestellten Matrizen verwendet. Im Review von Plank et al. [22] findet sich eine ausführliche Beschreibung dieser Matrizen.

A.1 Verteilung der Zeitkonstanten

$$A_{\text{DRT}} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) \\ \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$b_{\text{DRT}} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(Z(j\omega_1)) \\ \vdots \\ \operatorname{Re}(Z(j\omega_{n_f})) \\ \operatorname{Im}(Z(j\omega_1)) \\ \vdots \\ \operatorname{Im}(Z(j\omega_{n_f})) \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$\theta_{\text{DRT}} = \begin{bmatrix} h_{\text{RC},1} \\ \vdots \\ h_{\text{RC},n_\tau} \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

A.2 Erweiterte Verteilung der Zeitkonstanten

$$A_{\text{eDRT}} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) & 1 & 0 & 0 \\ \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) & 0 & \omega_1 & -\frac{1}{\omega_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \operatorname{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) & 0 & \omega_{n_f} & -\frac{1}{\omega_{n_f}} \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$b_{\text{eDRT}} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(Z(j\omega_1)) \\ \vdots \\ \operatorname{Re}(Z(j\omega_{n_f})) \\ \operatorname{Im}(Z(j\omega_1)) \\ \vdots \\ \operatorname{Im}(Z(j\omega_{n_f})) \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$\theta_{\text{DRT}} = \begin{bmatrix} h_{\text{RC},1} \\ \vdots \\ h_{\text{RC},n_\tau} \\ R_0 \\ L_0 \\ \frac{1}{C_0} \end{bmatrix} \quad (\text{A.6})$$

A.3 Generalisierte Verteilung der Zeitkonstanten

$$A_{\text{gDRT}} = \begin{bmatrix} \text{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \text{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \text{Re}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) \\ \text{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \text{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \text{Im}\left(\frac{1}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) \\ \text{Re}\left(\frac{j\omega_1\tau_1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \text{Re}\left(\frac{j\omega_1\tau_{n_\tau}}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{Re}\left(\frac{j\omega_{n_f}\tau_1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \text{Re}\left(\frac{j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) & 1 & 0 & 0 \\ \text{Im}\left(\frac{j\omega_1\tau_1}{1+j\omega_1\tau_1}\right) & \cdots & \text{Im}\left(\frac{j\omega_1\tau_{n_\tau}}{1+j\omega_1\tau_{n_\tau}}\right) & 0 & \omega_1 & -\frac{1}{\omega_1} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{Im}\left(\frac{j\omega_{n_f}\tau_1}{1+j\omega_{n_f}\tau_1}\right) & \cdots & \text{Im}\left(\frac{j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}{1+j\omega_{n_f}\tau_{n_\tau}}\right) & 0 & \omega_{n_f} & -\frac{1}{\omega_{n_f}} \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

$$b_{\text{gDRT}} = \begin{bmatrix} \text{Re}(Z(j\omega_1)) \\ \vdots \\ \text{Re}(Z(j\omega_{n_f})) \\ \text{Im}(Z(j\omega_1)) \\ \vdots \\ \text{Im}(Z(j\omega_{n_f})) \end{bmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$\theta_{\text{gDRT}} = \begin{bmatrix} h_{\text{RC},1} \\ \vdots \\ h_{\text{RC},n_\tau} \\ h_{\text{RL},1} \\ \vdots \\ h_{\text{RL},n_\tau} \\ R_0 \\ L_0 \\ \frac{1}{C_0} \end{bmatrix} \quad (\text{A.9})$$

Anhang B

Beispielrechnung Löwner-Pencil

In diesem Anhang wird eine beispielhafte Anwendung des Löwner-Pencils demonstriert. Hierfür wird die Funktion des Frequenzgangs eines RC-Elements

$$Z(j\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{B.1})$$

herangezogen. Die Parameter werden mit $R = 10 \text{ m}\Omega$ und $\tau = 0.5 \text{ s}$ festgelegt. Zur Berechnung werden die Frequenzen logarithmisch in einem Bereich von 100 Hz bis 0.01 Hz mit insgesamt 4 Punkten ausgewertet. Dies ergibt den Frequenzvektor

$$f = \left[100 \quad 4.64 \quad 0.22 \quad 0.01 \right] \text{ Hz}. \quad (\text{B.2})$$

Dieser wird anhand von $s = j\omega = j2\pi f$ in den Vektor der komplexen Frequenz s umgewandelt. Es ergibt sich folglich

$$s = \left[j628.32 \quad j29.16 \quad j1.35 \quad j0.06 \right] \frac{1}{\text{s}} \quad (\text{B.3})$$

Anhand der komplexen Frequenz kann die Funktion des Frequenzgangs (B.1) ausgewertet werden. Dies führt zu den Impedanzen

$$Z = \left[0 - j0.03 \quad 0.05 - j0.68 \quad 6.86 - j4.64 \quad 9.99 - j0.31 \right] \text{ m}\Omega. \quad (\text{B.4})$$

Anschließend wird die Datenaufteilung durchgeführt. Hierfür wird das alternierende Verfahren verwendet. Es ergeben sich somit die Vektoren der komplexwertigen Frequenzen

$$\Psi = \left[j682.32 \quad j1.35 \right] \frac{1}{\text{s}} \quad \gamma = \left[j29.16 \quad j0.06 \right] \frac{1}{\text{s}}. \quad (\text{B.5})$$

Analog werden die Impedanzen zu

$$\mathbb{V} = \left[\begin{array}{c} 0 - j0.03 \\ 6.86 - j4.64 \end{array} \right] \text{ m}\Omega, \quad \mathbb{W} = \left[\begin{array}{cc} 0.05 - j0.68 & 9.99 - j0.31 \end{array} \right] \text{ m}\Omega \quad (\text{B.6})$$

aufgeteilt.

Sowohl die Impedanzen als auch die komplexen Frequenzen müssen gemäß der Gleichung (4.10)

komplex konjugiert werden. Es ist zu beachten, dass die komplex konjugierten Paare in den Vektoren direkt aufeinander folgen, um eine spätere Transformation in reelle Zahlen zu ermöglichen. Folglich ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \mathbb{V}_{CC} &= \begin{bmatrix} 0 - j0.03 \\ 0 + j0.03 \\ 6.86 - j4.64 \\ 6.86 + j4.64 \end{bmatrix} & m\Omega &= \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{bmatrix}, \\
 \mathbb{W}_{CC} &= \begin{bmatrix} 0.05 - j0.68 \\ 0.05 + j0.68 \\ 9.99 - j0.31 \\ 9.99 + j0.31 \end{bmatrix} & m\Omega &= \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \end{bmatrix}, \\
 \Psi_{CC} &= \begin{bmatrix} j628.32 \\ -j628.32 \\ j1.35 \\ -j1.35 \end{bmatrix} & \frac{1}{s} &= \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{bmatrix}, \\
 \gamma_{CC} &= \begin{bmatrix} j29.16 \\ -j29.16 \\ j0.06 \\ -j0.06 \end{bmatrix} & \frac{1}{s} &= \begin{bmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \gamma_4 \end{bmatrix}.
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

Im nächsten Schritt werden die komplexwertig ergänzten Größen in die komplexen Löwner-Matrizen (4.9) eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{L}^C &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 + j0.02 & 0 + j0.02 \\ 0 & 0 & 0 - j0.02 & 0 - j0.02 \\ 0.14 + j0.24 & -0.17 - j0.22 & -3.35 + j2.43 & -3.5 + j2.21 \\ -0.17 + j0.22 & 0.14 - j0.24 & -3.5 - j2.21 & -3.35 - j2.43 \end{bmatrix} m\Omega s, \\
 \mathbb{L}_s^C &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 - j0.03 & 0 - j0.03 \\ 0 & 0 & 0 + j0.03 & 0 + j0.03 \\ -0.28 - j0.49 & 0.35 + j0.45 & 6.71 - j4.85 & 7 - j4.42 \\ 0.35 - j0.45 & -0.28 + j0.49 & 7 + j4.42 & 6.71 + j4.85 \end{bmatrix} m\Omega.
 \end{aligned} \tag{B.8}$$

Sowohl die Vektoren der Messdaten als auch die Löwner-Matrizen müssen in die reellwertigen Formen übertragen werden. Hierzu wird gemäß Gleichung (4.11) eine Blockdiagonalmatrix verwendet. Es ergibt sich folglich

$$\mathbb{L}^R = \mathbf{P}^* \mathbb{L}^C \mathbf{P} = \quad (\text{B.9})$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ -\frac{j}{\sqrt{2}} & -\frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{j}{\sqrt{2}} & -\frac{j}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0+j0.02 & 0+j0.02 \\ 0 & 0 & 0-j0.02 & 0-j0.02 \\ 0.14+j0.24 & -0.17-j0.22 & -3.35+j2.43 & -3.5+j2.21 \\ -0.17+j0.22 & 0.14-j0.24 & -3.5-j2.21 & -3.35-j2.43 \end{bmatrix} \text{m}\Omega_s \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-j}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.03 & 0 \\ -0.03 & -0.47 & -6.85 & -0.22 \\ 0.02 & 0.32 & 4.64 & 0.15 \end{bmatrix} \text{m}\Omega_s,$$

$$\mathbb{L}_s^R = \mathbf{P}^* \mathbb{L}_s^C \mathbf{P} = \quad (\text{B.10})$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ -\frac{j}{\sqrt{2}} & -\frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{j}{\sqrt{2}} & -\frac{j}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0-j0.03 & 0-j0.03 \\ 0 & 0 & 0+j0.03 & 0+j0.03 \\ -0.28-j0.49 & 0.35+j0.45 & 6.71-j4.85 & 7-j4.42 \\ 0.35-j0.45 & -0.28+j0.49 & 7+j4.42 & 6.71+j4.85 \end{bmatrix} \text{m}\Omega \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-j}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.06 & 0 \\ 0.06 & 0.94 & 13.7 & 0.43 \\ -0.04 & -0.63 & -9.27 & -0.29 \end{bmatrix} \text{m}\Omega,$$

$$\mathbb{V}^R = \mathbf{P} \mathbb{V}_{CC} = \quad (\text{B.11})$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-j}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0-j0.03 \\ 0+j0.03 \\ 6.86-j4.64 \\ 6.86+j4.64 \end{bmatrix} \text{m}\Omega =$$

$$= \begin{bmatrix} 0 \\ -0.05 \\ 9.7 \\ -6-56 \end{bmatrix} \text{m}\Omega,$$

$$\begin{aligned}
 \mathbb{W}^R &= \mathbf{P}^* \mathbb{W}_{CC} = & (B.12) \\
 &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{j}{\sqrt{2}} & \frac{j}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.05 - j0.68 \\ 0.05 + j0.68 \\ 9.99 - j0.31 \\ 9.99 + j0.31 \end{bmatrix} \text{ m}\Omega = \\
 &= \begin{bmatrix} 0.07 \\ 0.97 \\ 14.13 \\ 0.44 \end{bmatrix} \text{ m}\Omega.
 \end{aligned}$$

Anhand dieser können gemäß der Gleichung (4.12) die Systemmatrizen

$$\tilde{\mathbf{E}} = -\mathbb{L}^R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.03 & 0 \\ 0.03 & 0.47 & 6.85 & 0.22 \\ -0.02 & -0.32 & -4.64 & 0.15 \end{bmatrix} \text{ m}\Omega\text{s} \quad (B.13)$$

$$\tilde{\mathbf{A}} = -\mathbb{L}_s^R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.06 & 0 \\ -0.06 & -0.94 & -13.7 & -0.43 \\ 0.04 & 0.63 & 0.927 & 0.29 \end{bmatrix} \text{ m}\Omega \quad (B.14)$$

$$\tilde{\mathbf{B}} = \mathbb{V}^R = \begin{bmatrix} 0 \\ -0.05 \\ 9.7 \\ -6 - 56 \end{bmatrix} \text{ m}\Omega \quad (B.15)$$

$$\tilde{\mathbf{C}} = \mathbb{W}^R = \begin{bmatrix} 0.07 \\ 0.97 \\ 14.13 \\ 0.44 \end{bmatrix} \text{ m}\Omega \quad (B.16)$$

rekonstruiert werden. Durch Einsetzen der komplexen Frequenzen in die rekonstruierte Gütefunktion kann bestätigt werden, dass die Interpolationsbedingungen aus Gleichung 4.7 erfüllt sind:

$$\tilde{G}(s)|_{s=j\omega} = \tilde{\mathbf{C}} (s\tilde{\mathbf{E}} - \tilde{\mathbf{A}})^{-1} \tilde{\mathbf{B}} = Z(j\omega) = \quad (B.17)$$

$$\left[0 - j0.03 \quad 0.05 - j0.68 \quad 6.86 - j4.64 \quad 9.99 - j0.31 \right] \text{m}\Omega.$$

Anhang C

Statistische Analyse

C.1 Grafische Analyse möglicher Verteilungsfunktionen

C.1.1 Polarisationsbeiträge

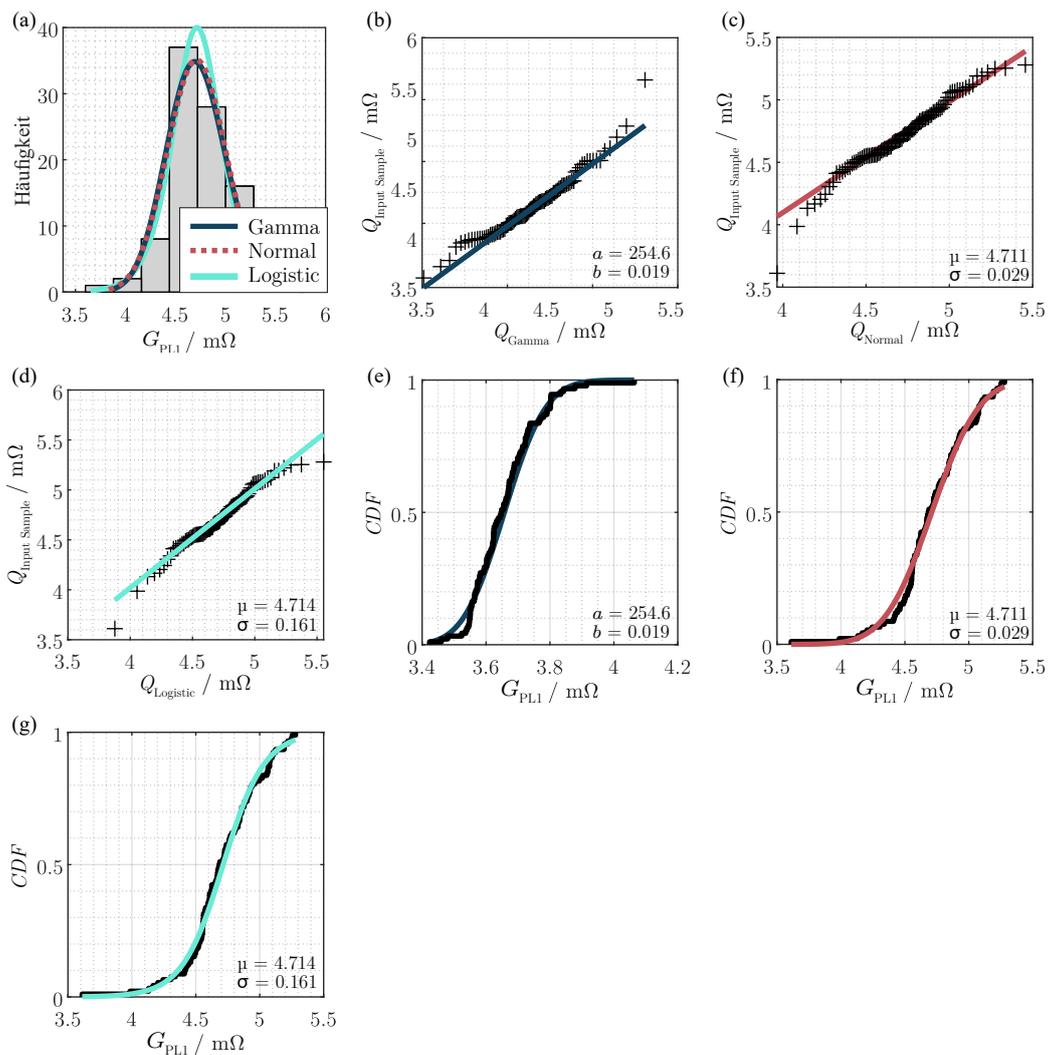


Abbildung C.1: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Normal- (c) und Logisticverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Normal-, (f) und Logisticverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{P11} .

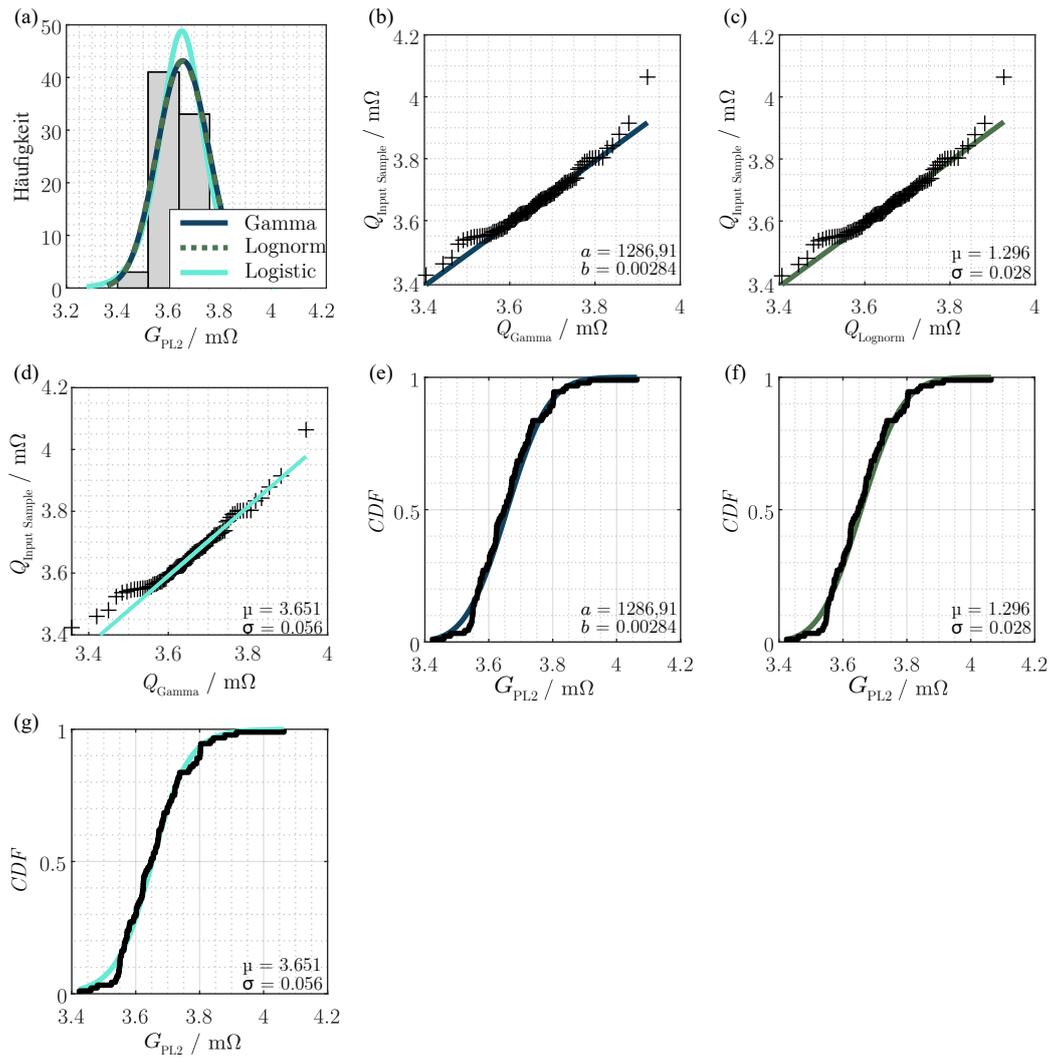


Abbildung C.2: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Logisticverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm-, (f) und Logisticverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{Pl2} .

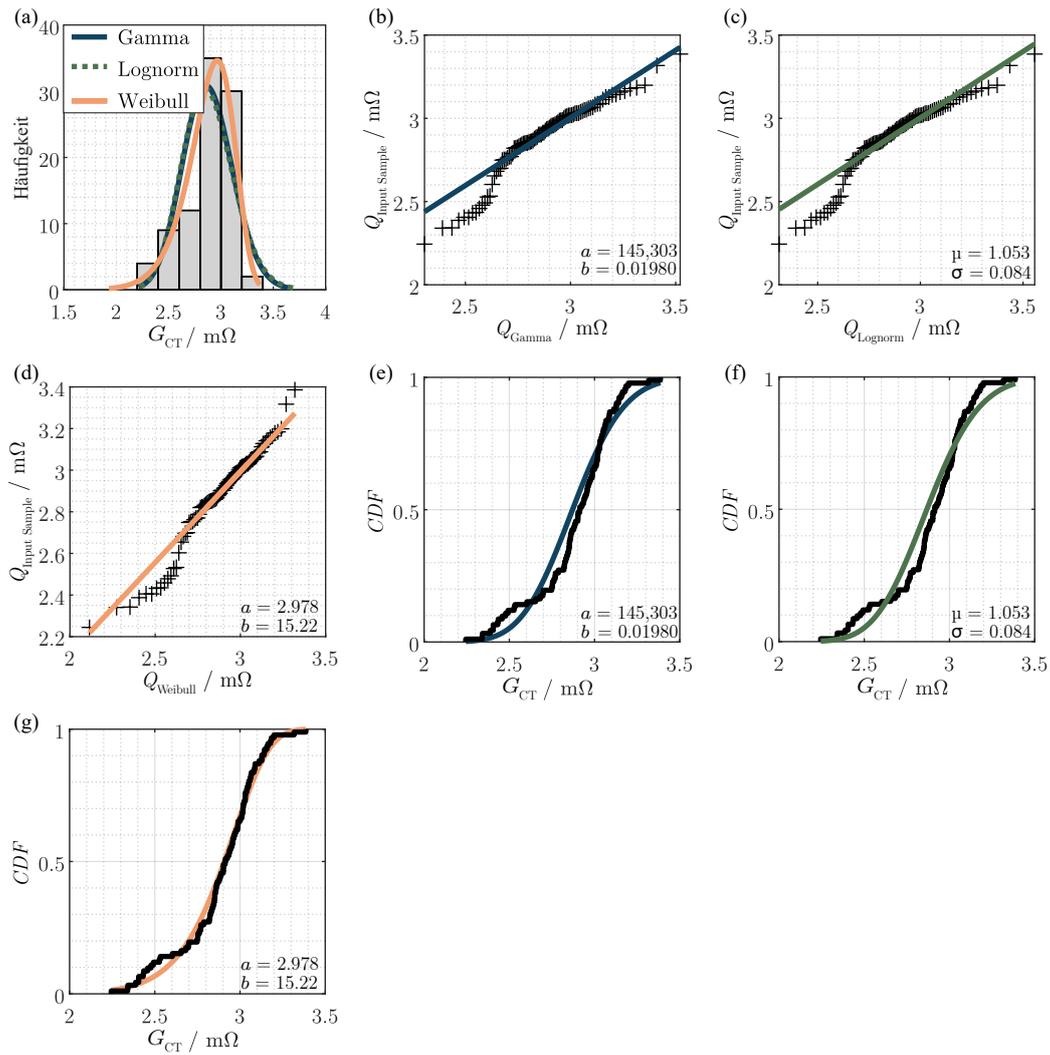


Abbildung C.3: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{CT} .

Das Histogramm in Abbildung C.4 zeigt die Polarisationsbeiträge des Prozesses P_{D1} und weist zwei deutliche Peaks auf. Obwohl anhand des Cullen-Frey-Diagramms eine Gleichverteilung für diese Polarisationsbeiträge ermittelt werden kann, ist es nicht möglich, anhand diesem die beiden dargestellten Peaks im Histogramm abzubilden. Es wird daher angenommen, dass die Verteilung bimodal ist. Um dies zu bestätigen wird der Massenüberschuss Test nach Ameijeiras et al. [251] anhand des Multimode R packages [252] durchgeführt. Mit einem p-Wert von unter $2.2 \cdot 10^{-16}$ wird die Null Hypothese widerlegt. Folglich kann bestätigt werden dass es sich um eine multimodale Verteilung handelt. In dieser Arbeit wird keine detaillierte Analyse dieser Verteilung durchgeführt, da es zu keinem fairen Vergleich mit den anderen Verteilungsfunktionen kommen kann. Dies liegt daran, dass eine bimodale Verteilung von Natur aus eine höhere Anzahl von Parametern aufweist und somit eine geringere Abweichung erzielen kann.

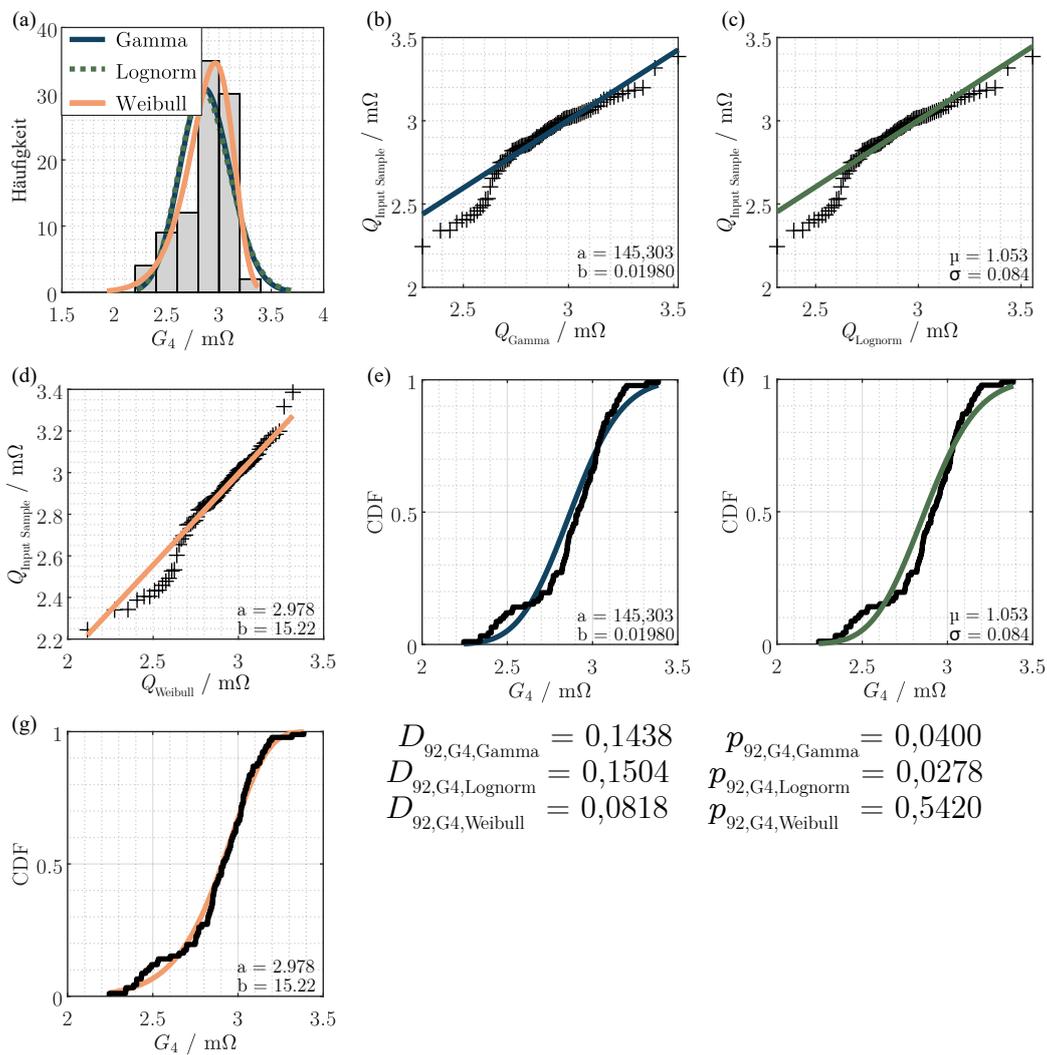


Abbildung C.4: Histogramm der Polarisationsbeiträge des Prozesses P_{D1} .

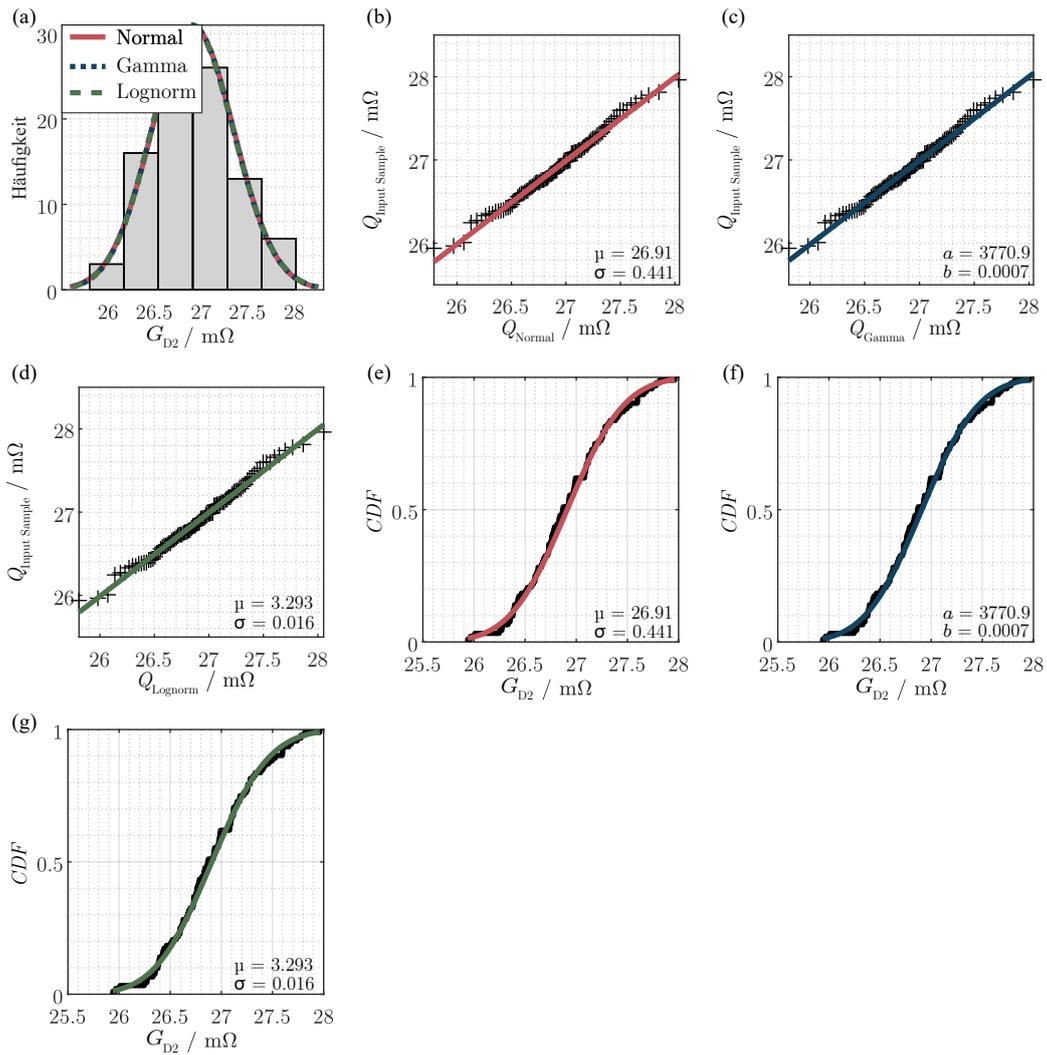


Abbildung C.5: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Gamma- (c) und Lognormverteilung (d), CDF der Normal- (e), Gamma- (f) und Lognormverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{D2} .

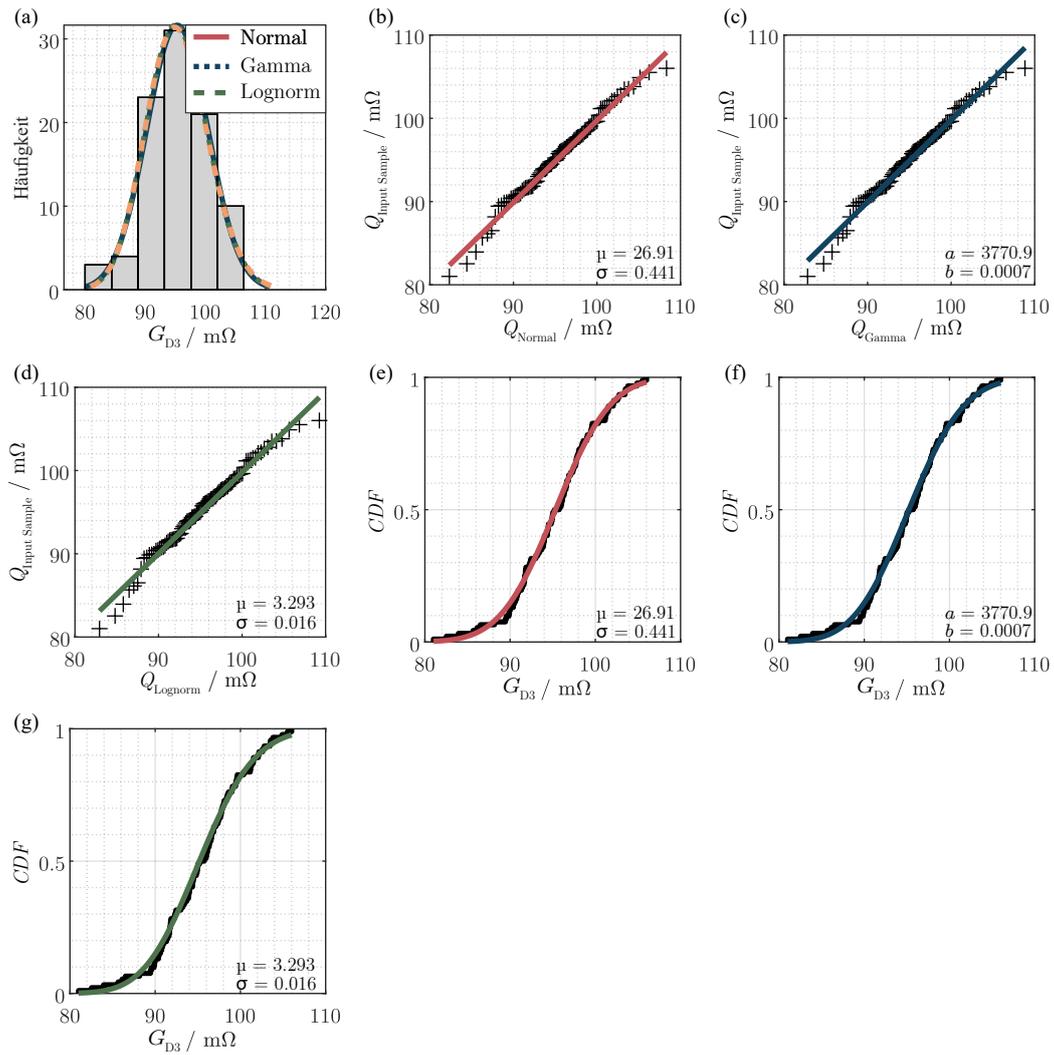


Abbildung C.6: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal-, (b), Gamma-, (c) und Lognormverteilung (d), CDF der Normal- (e), Gamma- (f) und Lognormverteilungsfunktion (g) für die Polarisation des Prozesses P_{D3} .

C.1.2 Zeitkonstanten

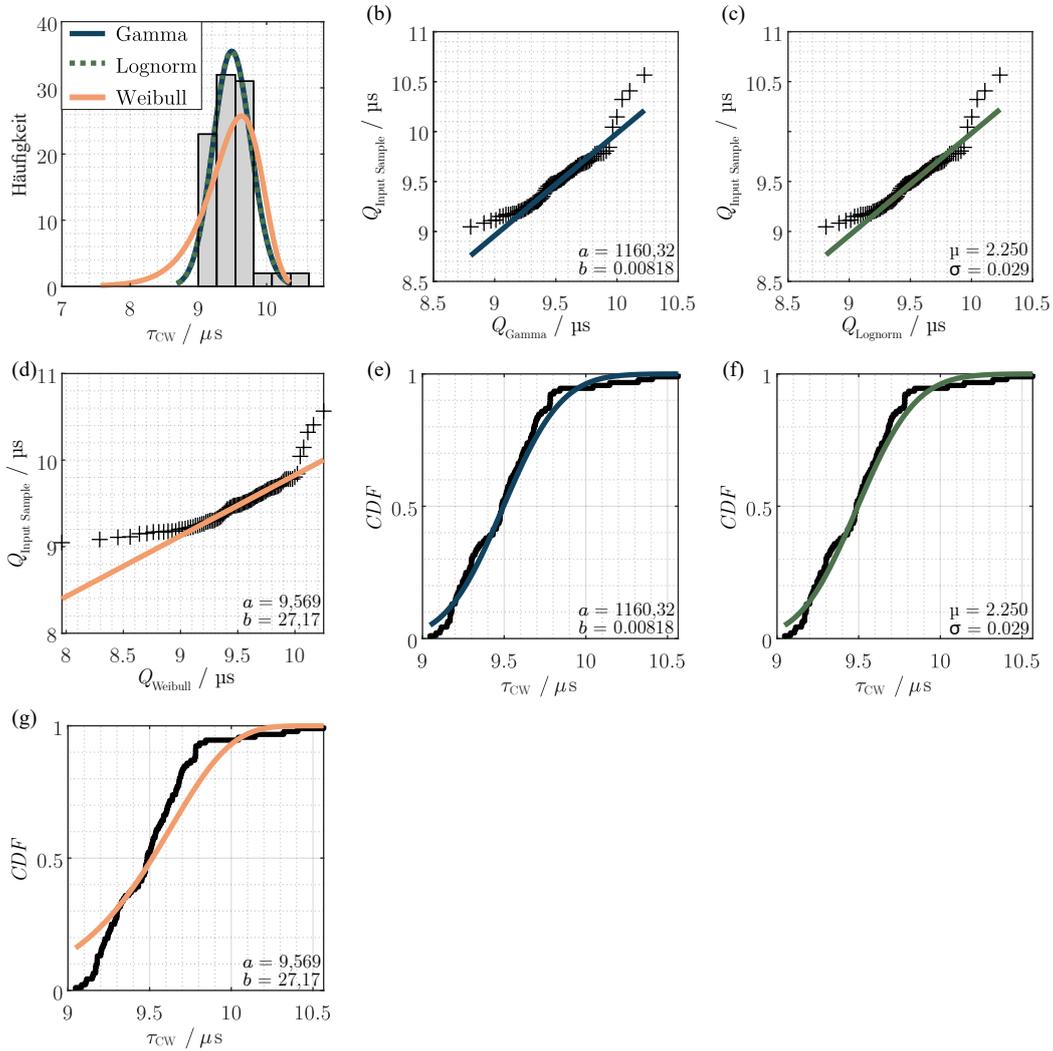


Abbildung C.7: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{CW} .

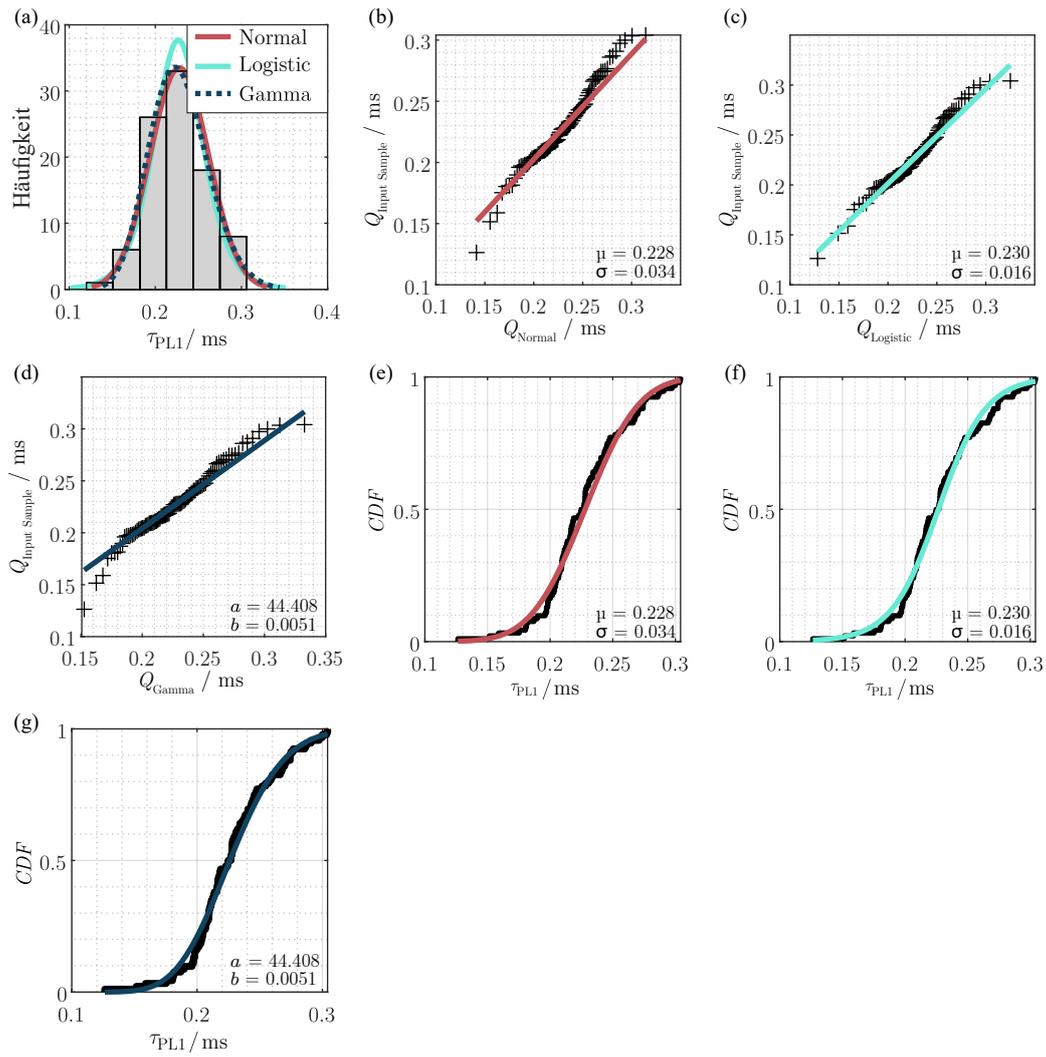


Abbildung C.8: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Logistic- (c) und Gamma Verteilung (d), CDF der Normal- (e), Logistic- (f) und Gammaverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{PL1} .

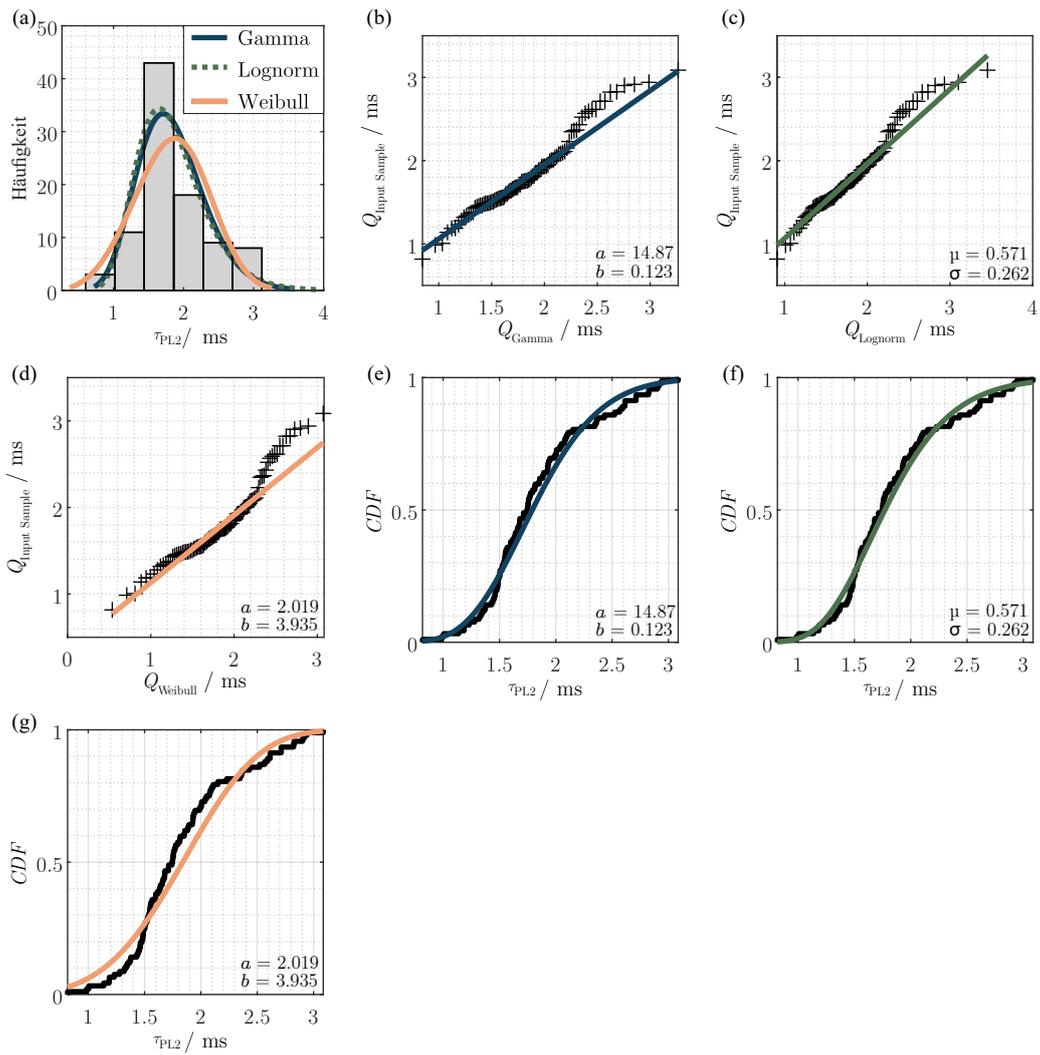


Abbildung C.9: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{PL2} .

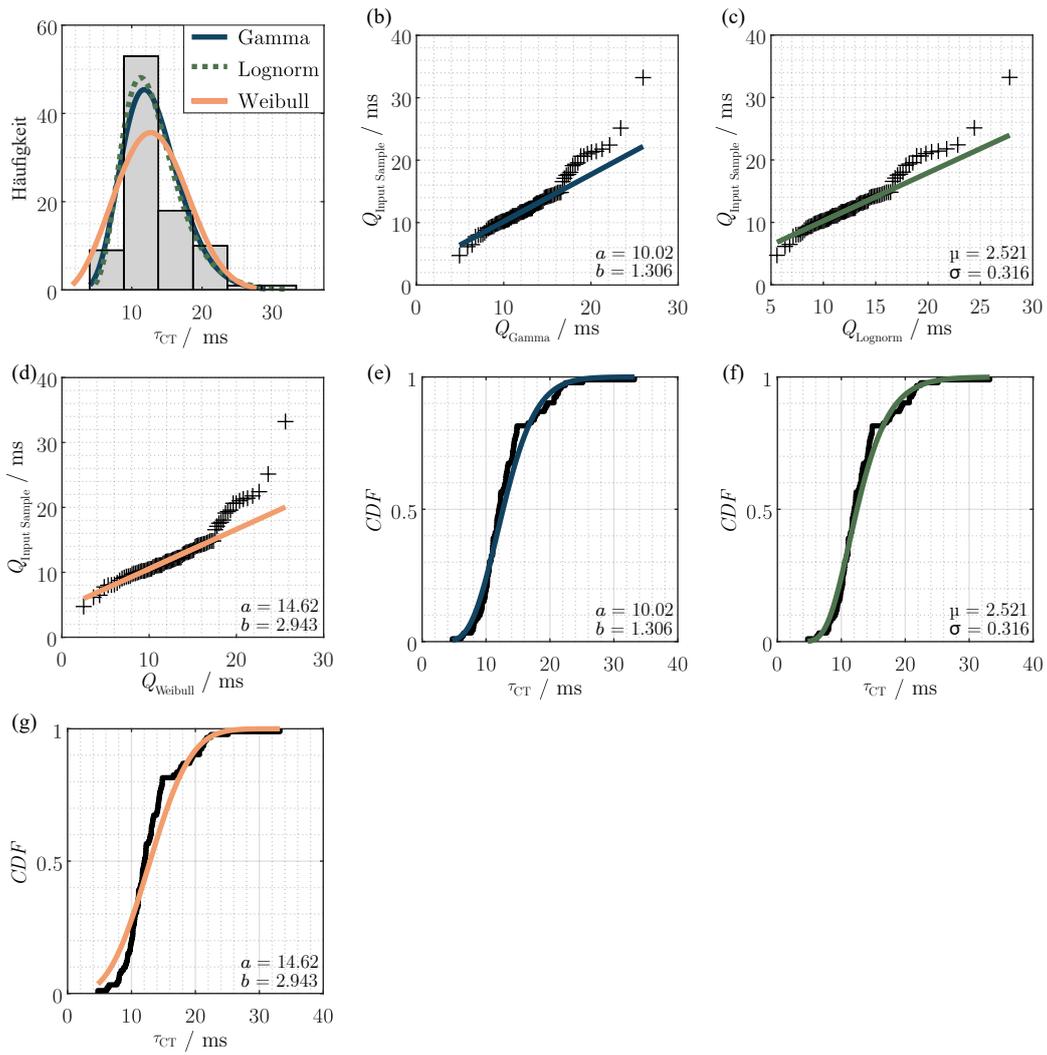


Abbildung C.10: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Weibullverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Weibullverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{CT} .

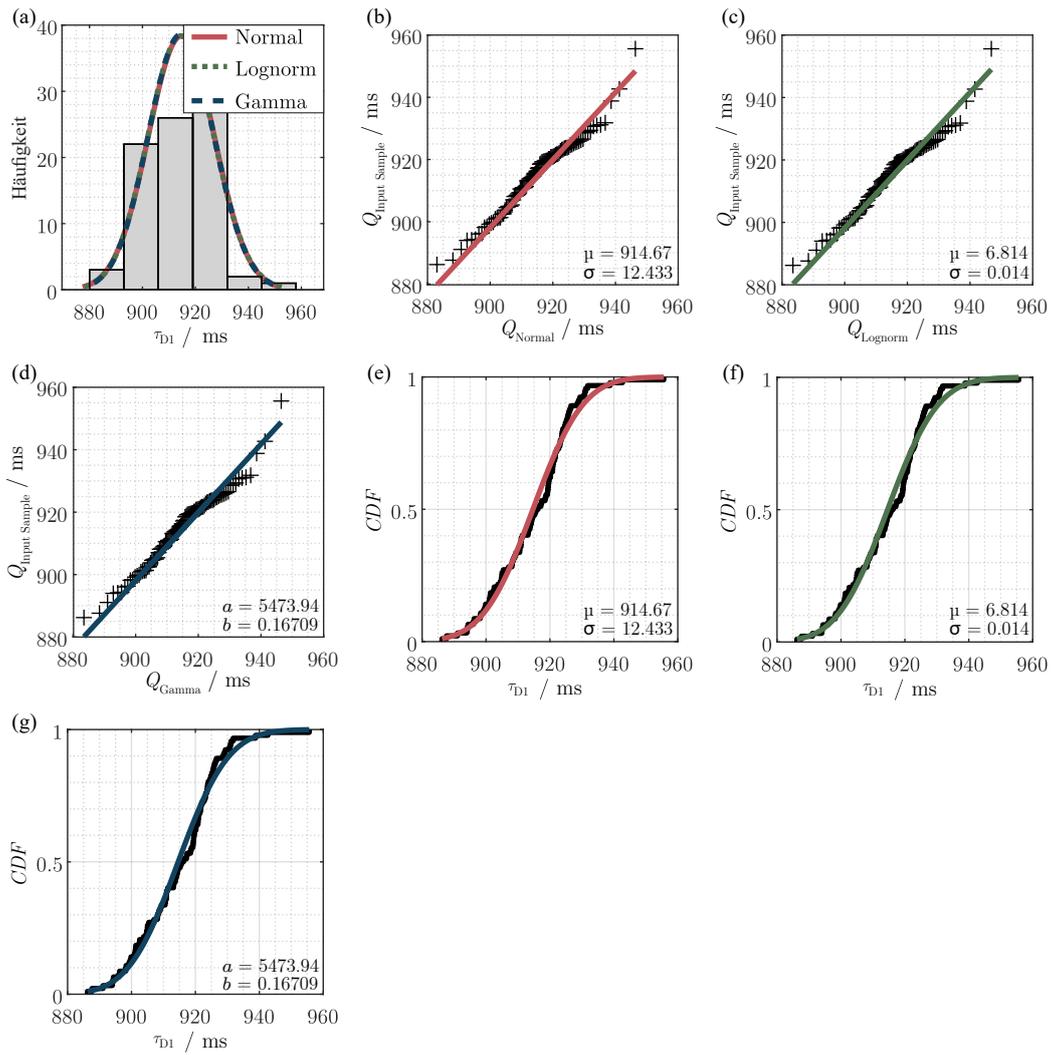


Abbildung C.11: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Lognorm- (c) und Gammaverteilung (d), CDF der Normal- (e), Lognorm- (f) und Gammaverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{D1} .

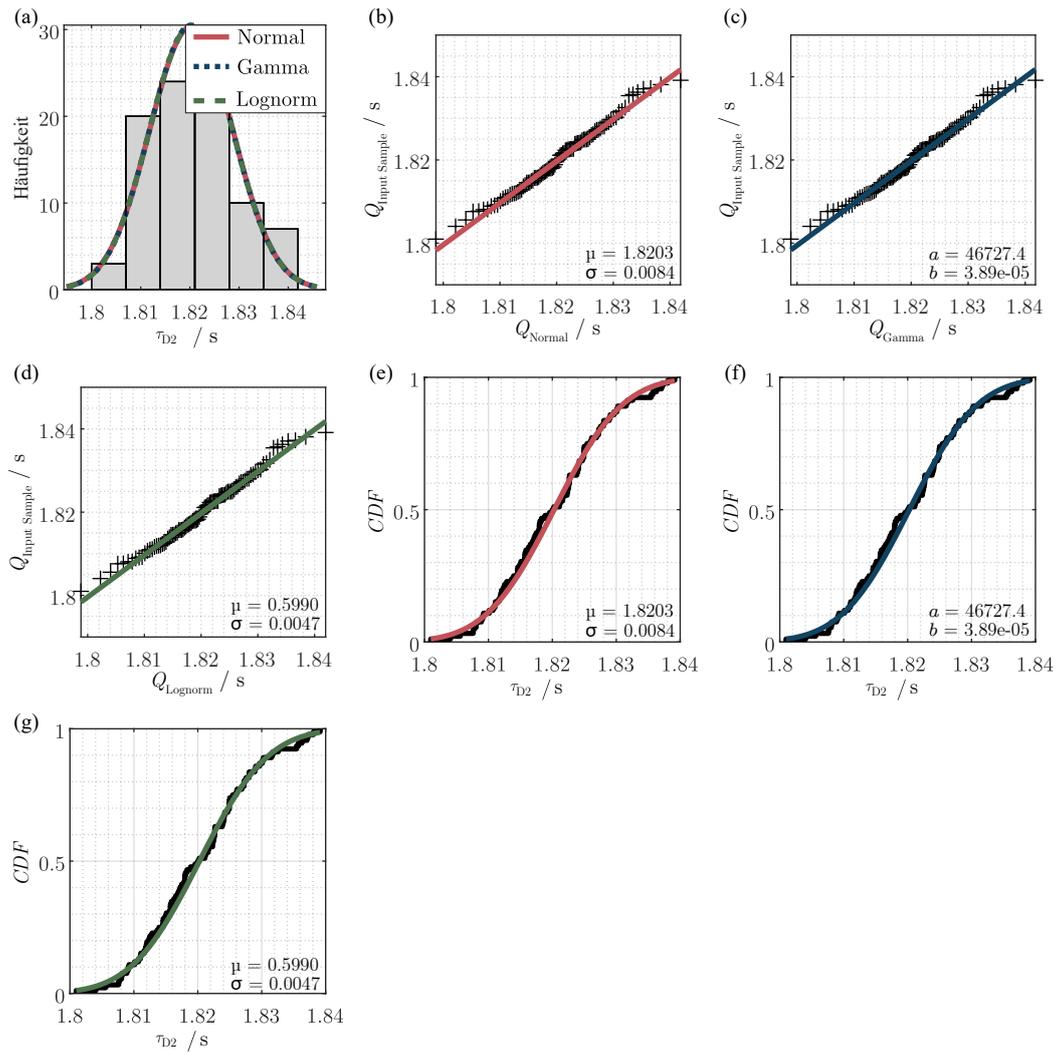


Abbildung C.12: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Normal- (b), Gamma- (c) und Lognormverteilung (d), CDF der Normal- (e), Gamma- (f) und Lognormverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{D2} .

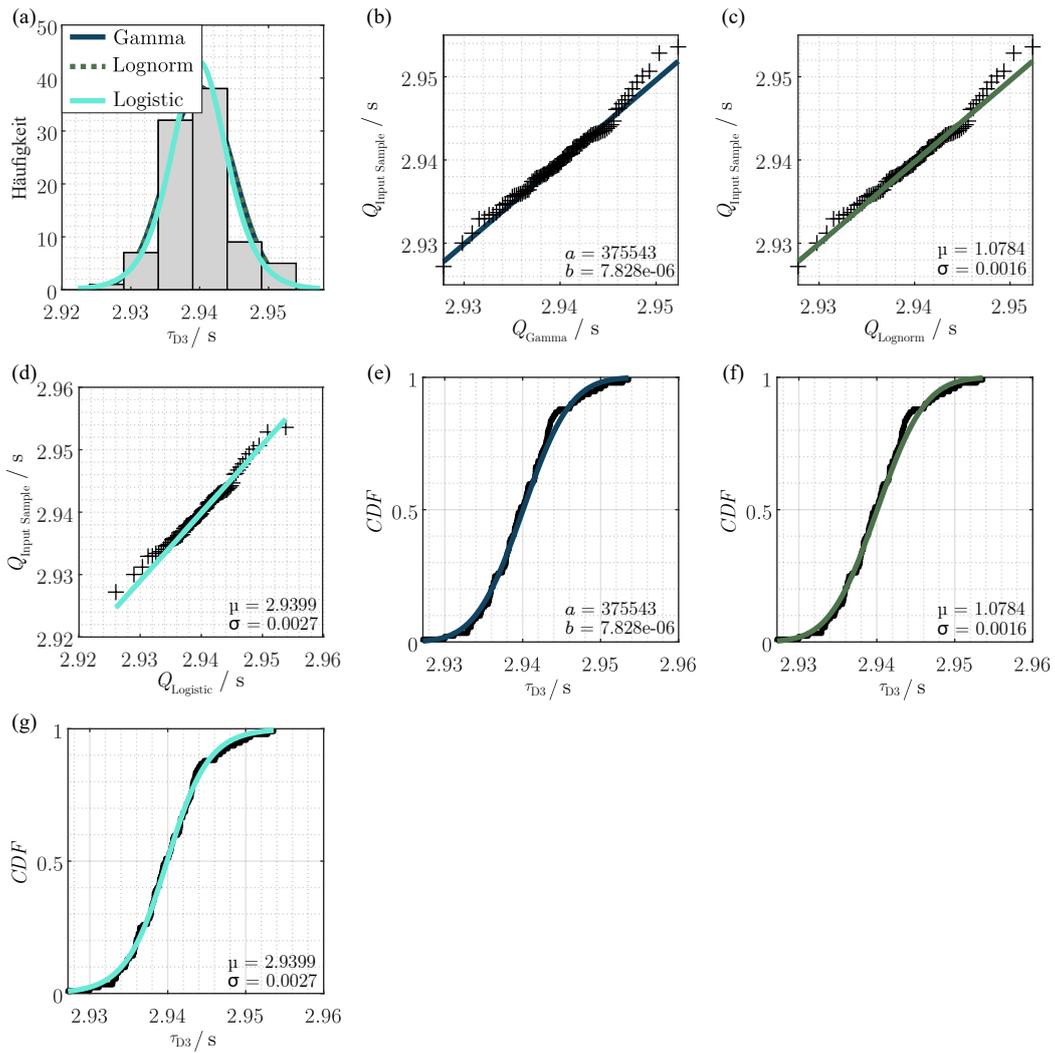


Abbildung C.13: Histogramm für unterschiedliche Verteilungsfunktionen (a), Q-Q Diagramm der Gamma- (b), Lognorm- (c) und Logisticverteilung (d), CDF der Gamma- (e), Lognorm- (f) und Logisticverteilungsfunktion (g) für die Zeitkonstanten des Prozesses P_{D3} .

C.2 d-Werte des Kolmogorov-Smirnov-Tests

Tabelle C.1: d -Werte des KST für unterschiedliche Verteilungsfunktionen.

	Normal	Weibull	Lognorm	Gamma	Logistic	Niedrigster d -Wert
G_{CW}	0.0479	0.0892	0.0593	0.0552	0.0485	Normal
τ_{CW}	0.0818	0.1679	0.0781	0.0780	0.0705	Logistic
G_{PL1}	0.0718	0.0874	0.0821	0.0772	0.0588	Logistic
τ_{PL1}	0.0758	0.1027	0.0830	0.0784	0.0707	Logistic
G_{PL2}	0.0762	0.1694	0.0726	0.0725	0.0720	Logistic
τ_{PL2}	0.1111	0.1154	0.0670	0.0780	0.0796	Lognorm
G_{CT}	0.1319	0.0818	0.1504	0.1438	0.0873	Weibull
τ_{CT}	0.1640	0.1674	0.1043	0.1211	0.0896	-
G_{D1}	-	-	-	-	-	-
τ_{D1}	0.0881	0.1040	0.0903	0.0903	0.0923	-
G_{D2}	0.0467	0.1026	0.0436	0.0447	0.0502	Lognorm
τ_{D2}	0.0595	0.0899	0.0587	0.0595	0.0584	Logistic
G_{D3}	0.0484	0.0719	0.0497	0.0473	0.0562	Gamma
τ_{D3}	0.0708	0.1322	0.0706	0.0694	0.0393	Logistic

C.3 Korrelationsanalyse

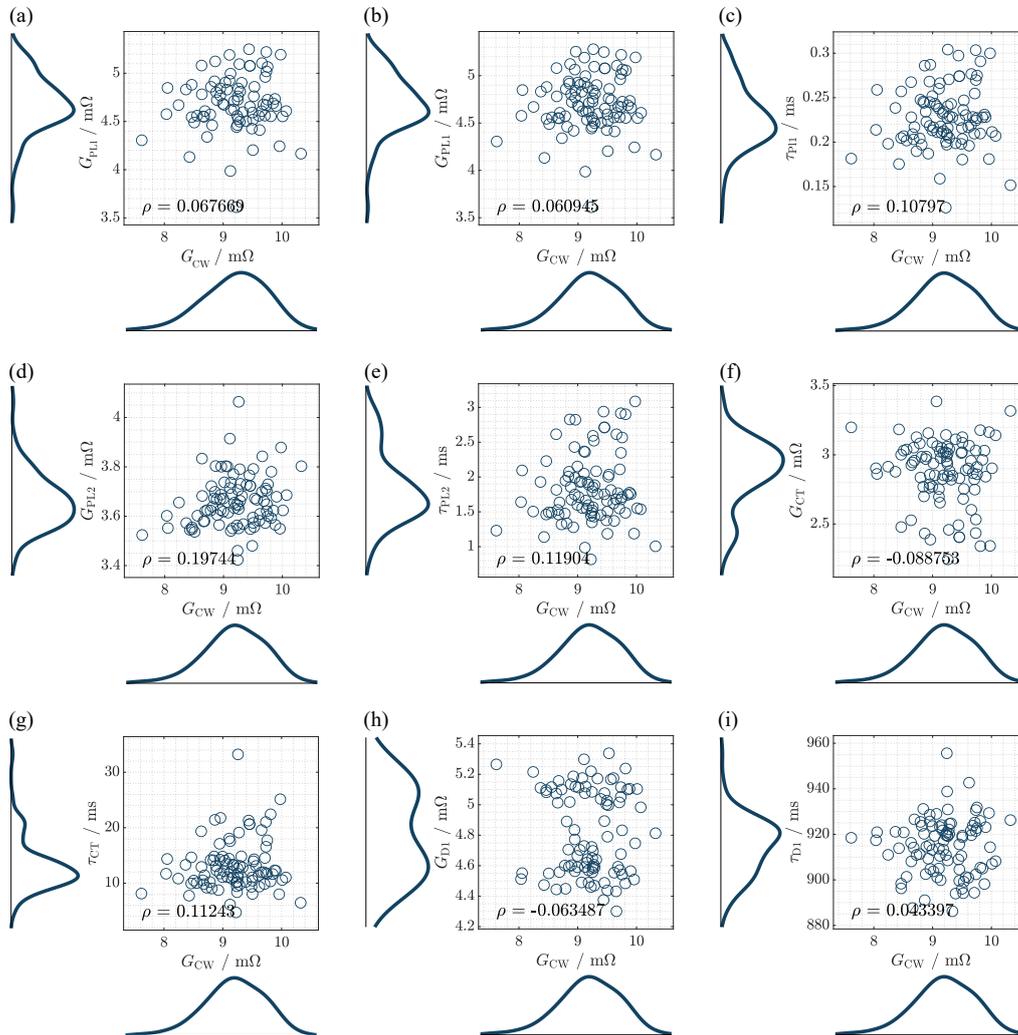


Abbildung C.14: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 1).

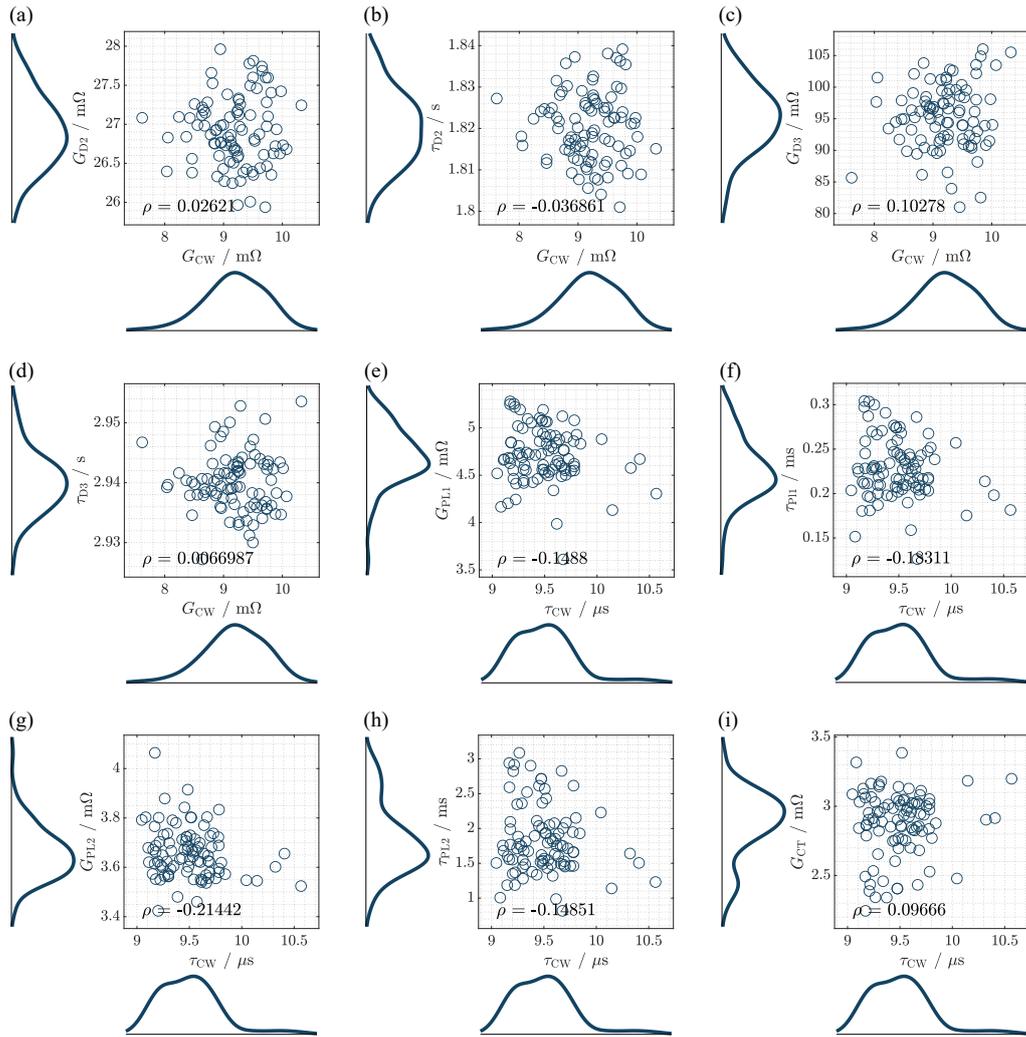


Abbildung C.15: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 2).

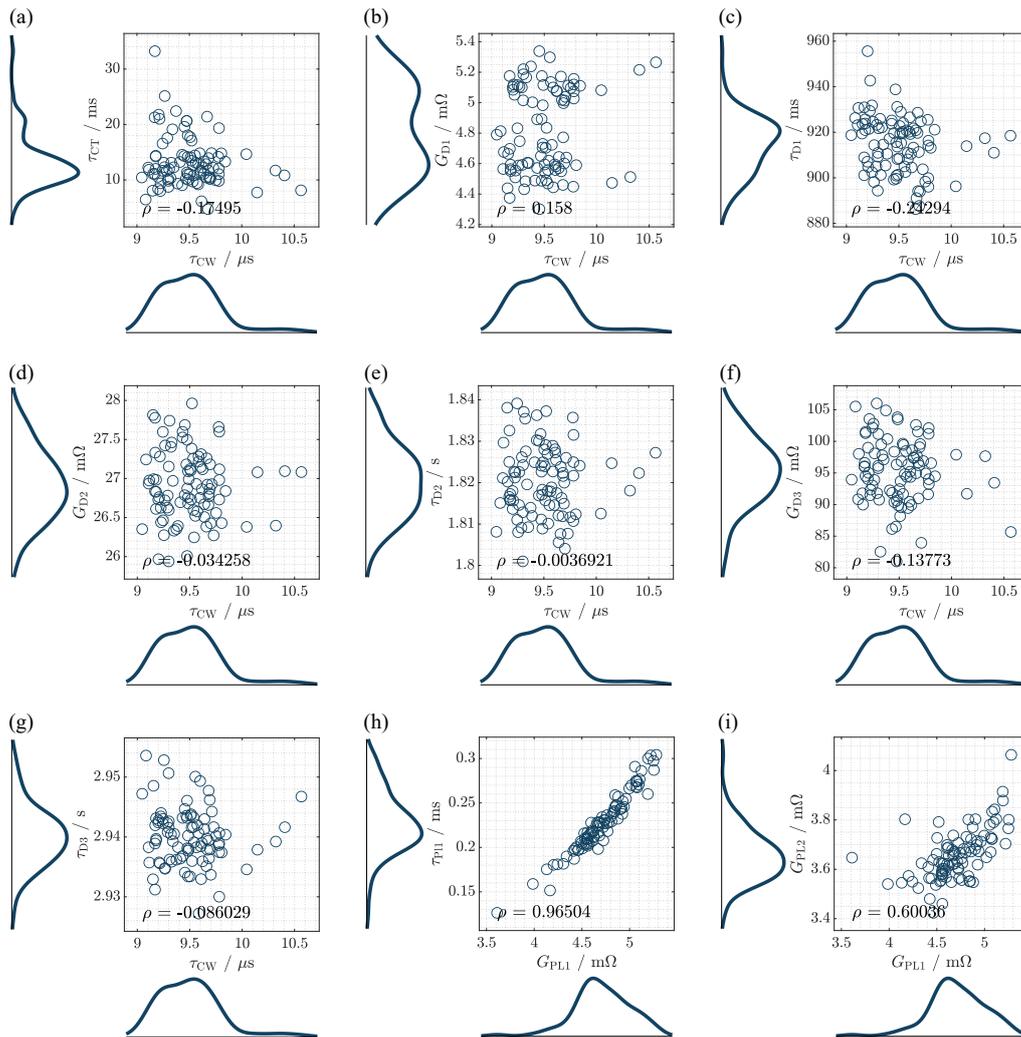


Abbildung C.16: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 3).

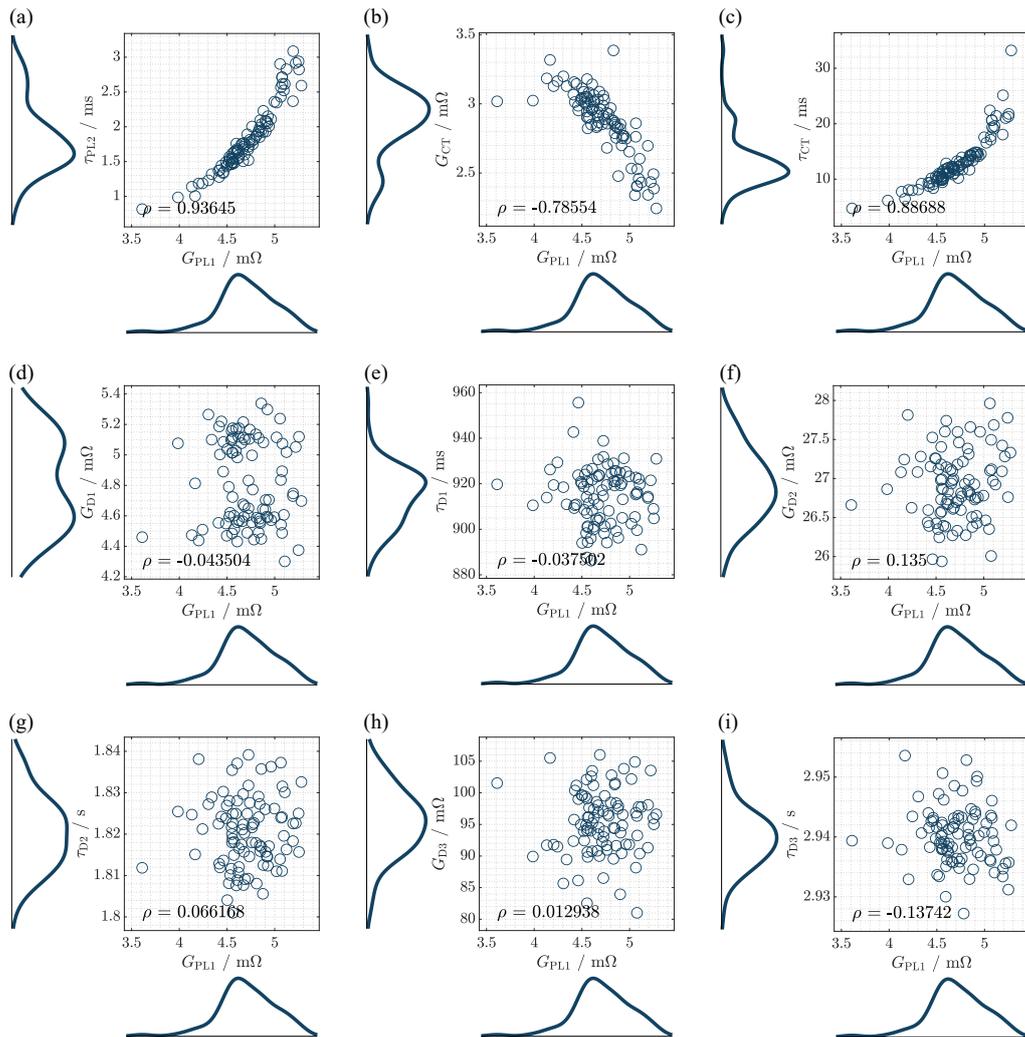


Abbildung C.17: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 4).

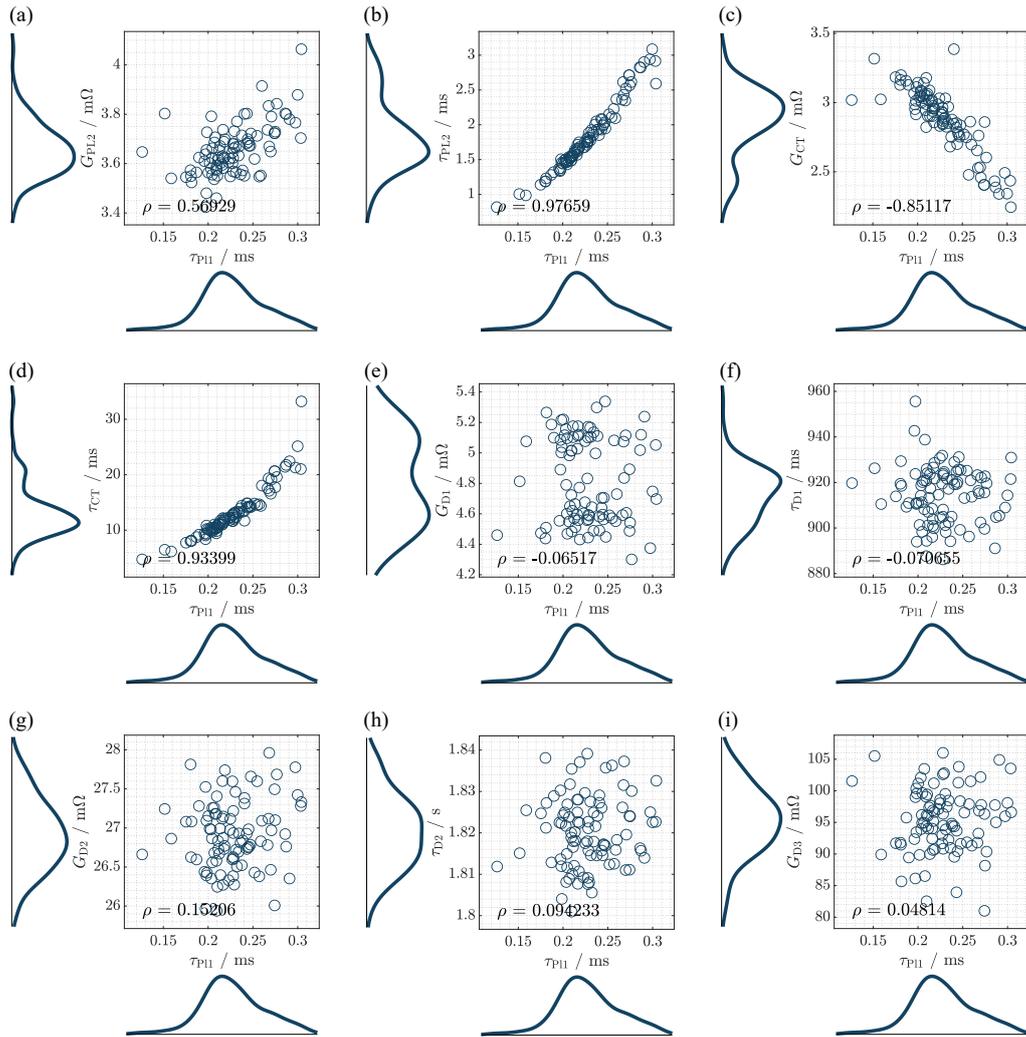


Abbildung C.18: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 5).

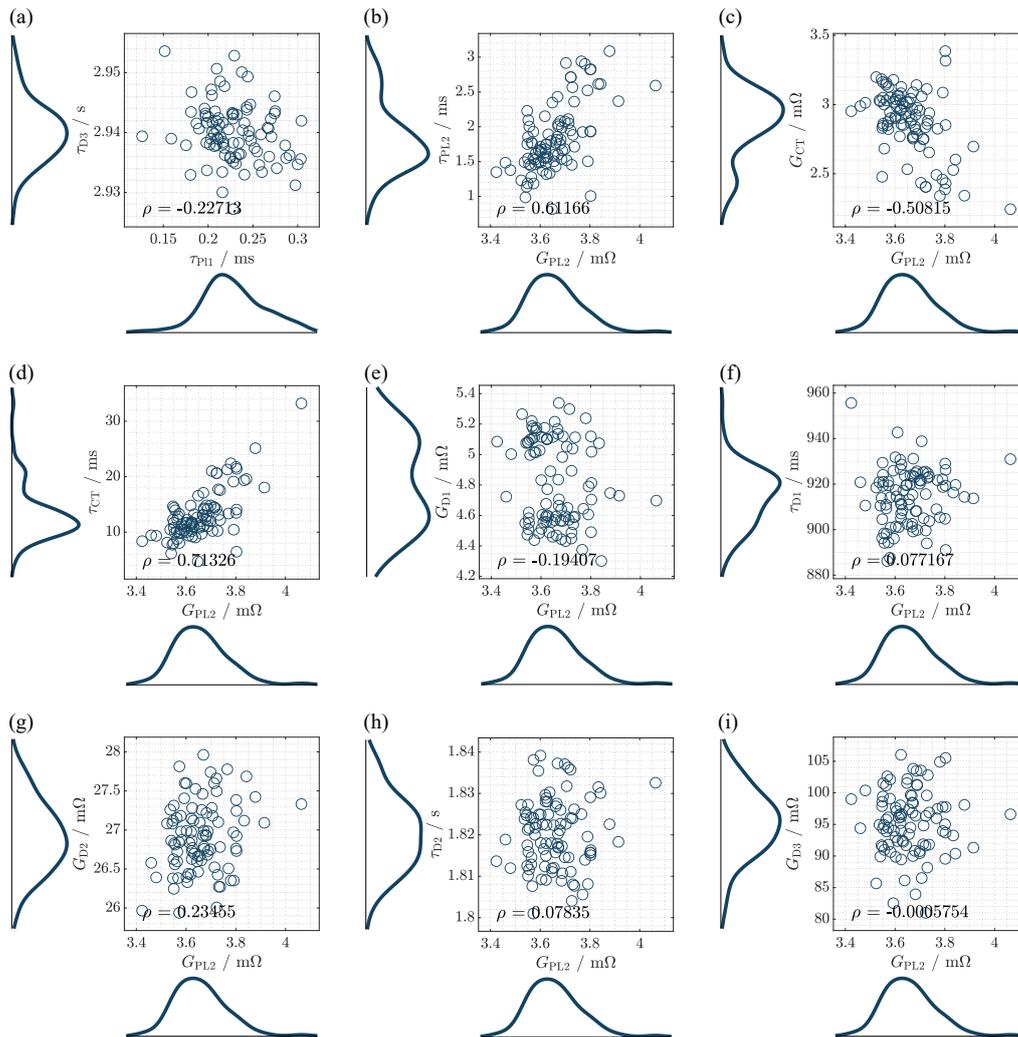


Abbildung C.19: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 6).

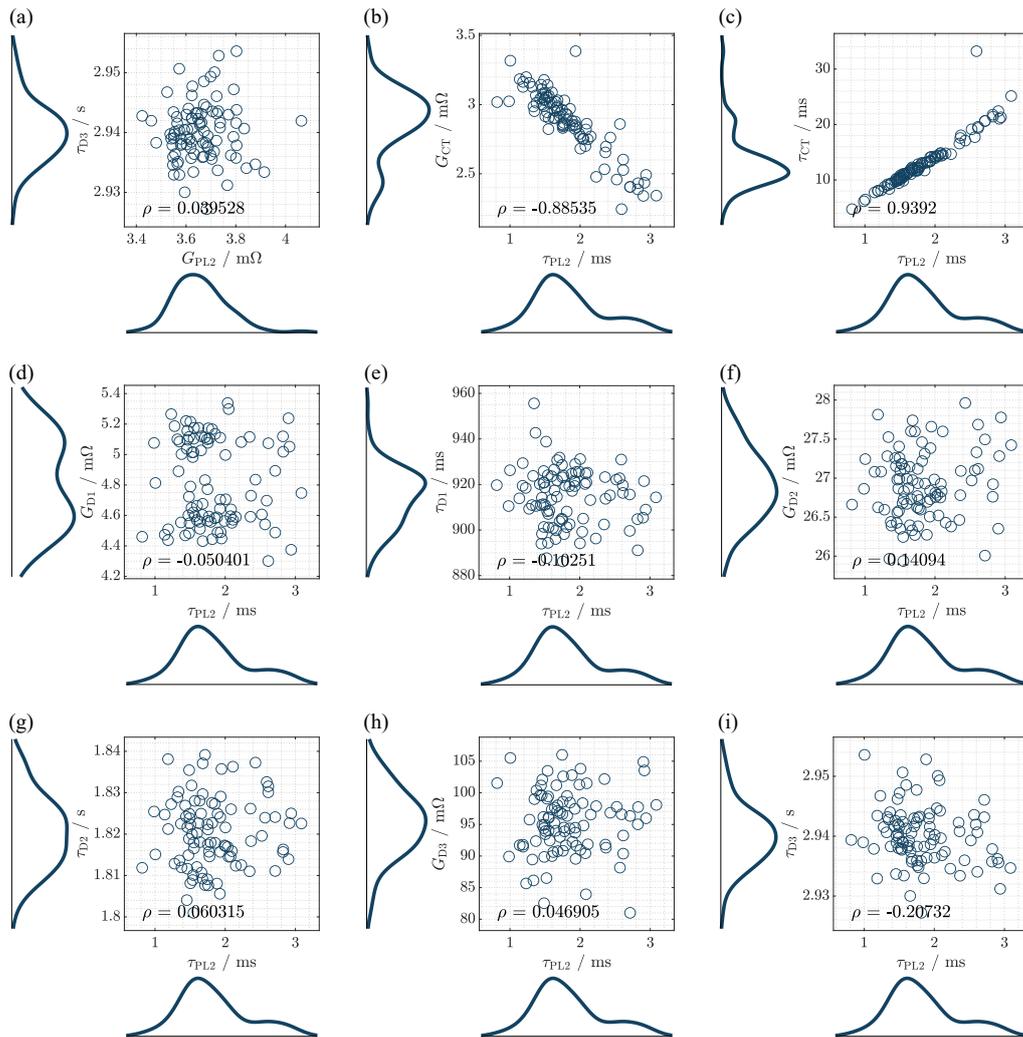


Abbildung C.20: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 7).

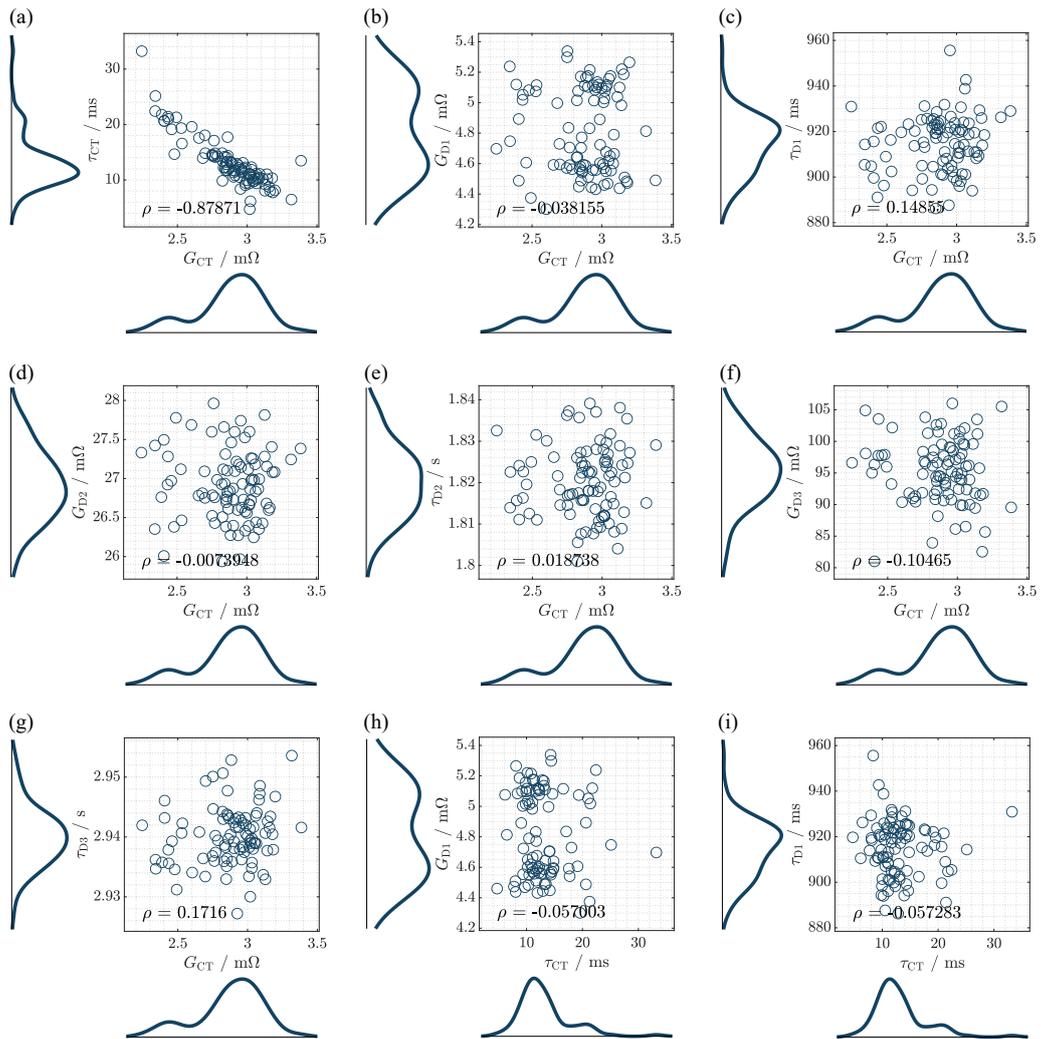


Abbildung C.21: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 8).

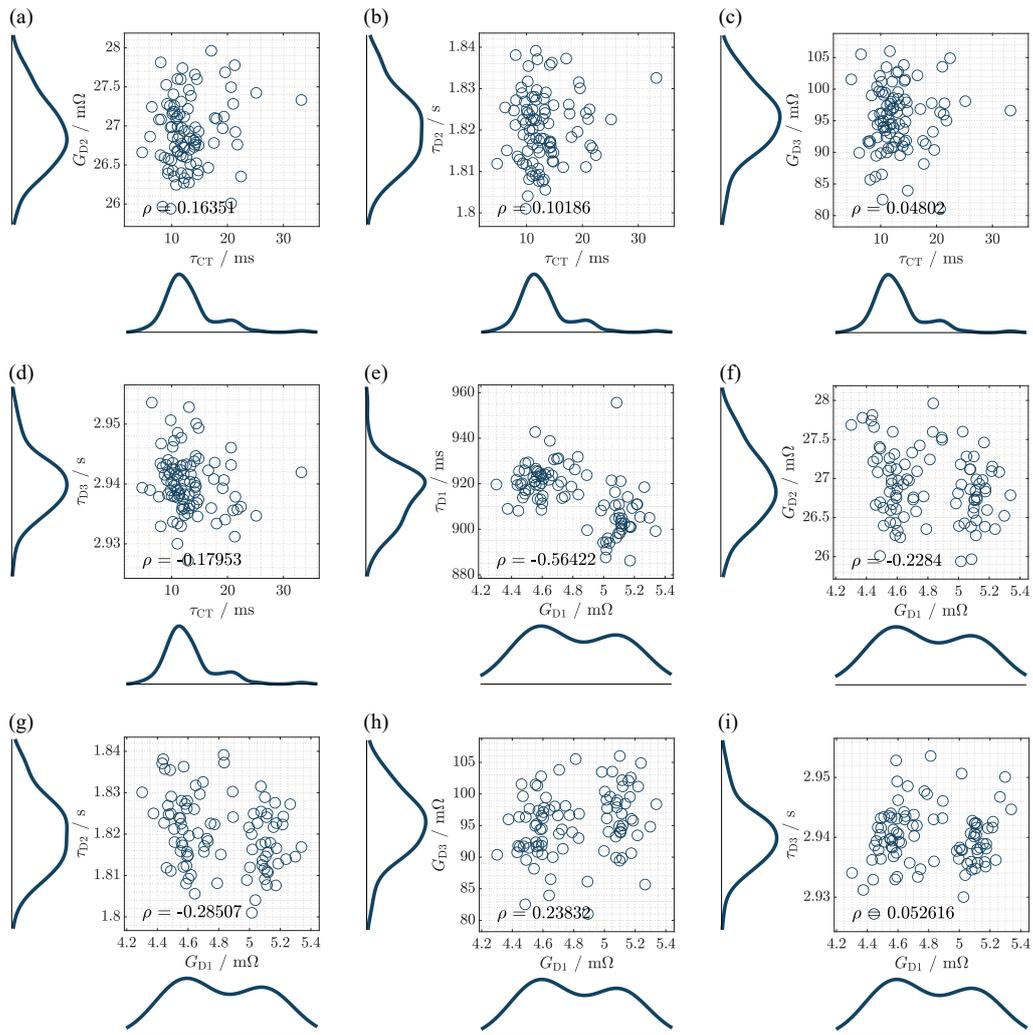


Abbildung C.22: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 9).

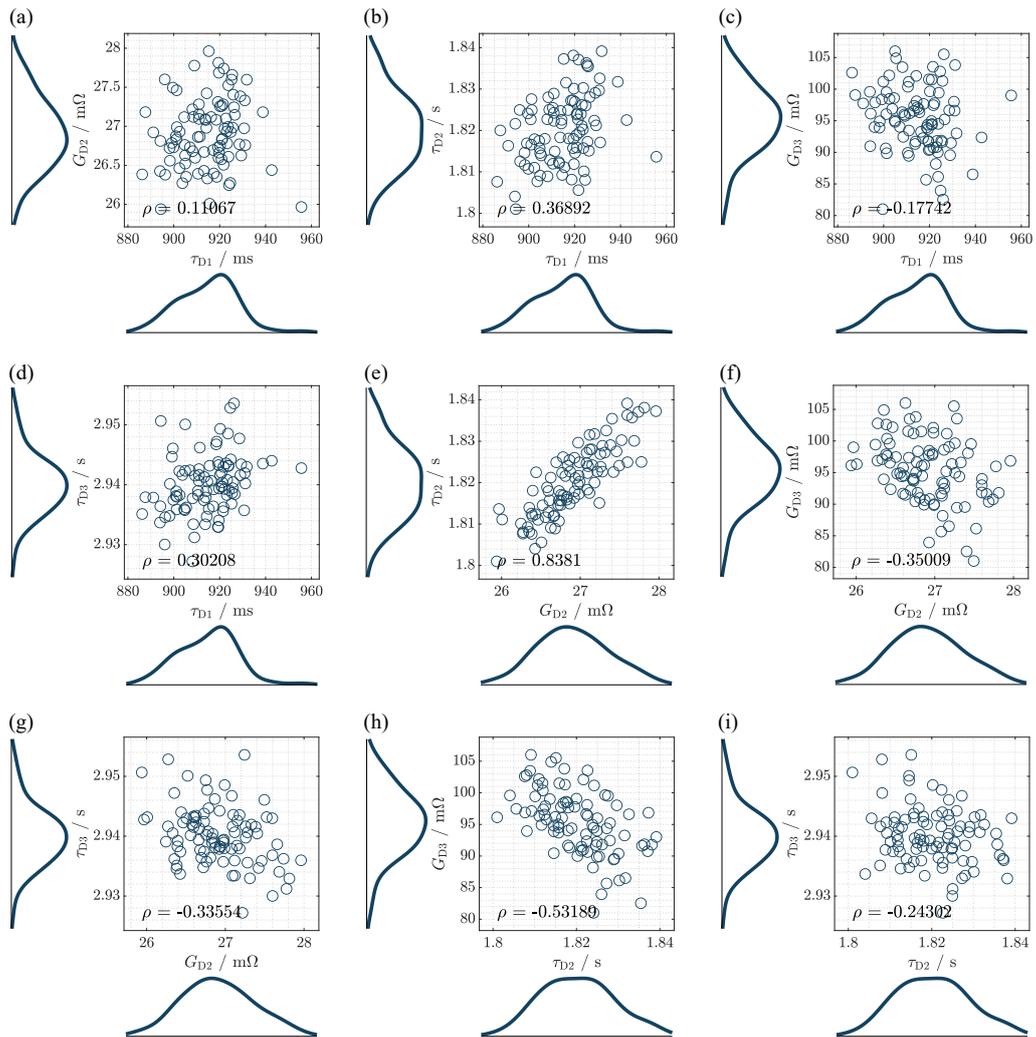


Abbildung C.23: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 10).

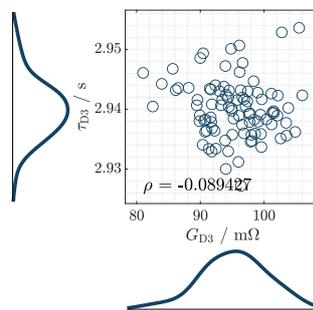


Abbildung C.24: Korrelation zwischen Zeitkonstanten und Polarisationsbeiträgen für unterschiedliche Prozesse (Teil 11).

Anhang D

Weiterführende Informationen zur Analyse der Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen

D.1 Parameter des Modells zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit

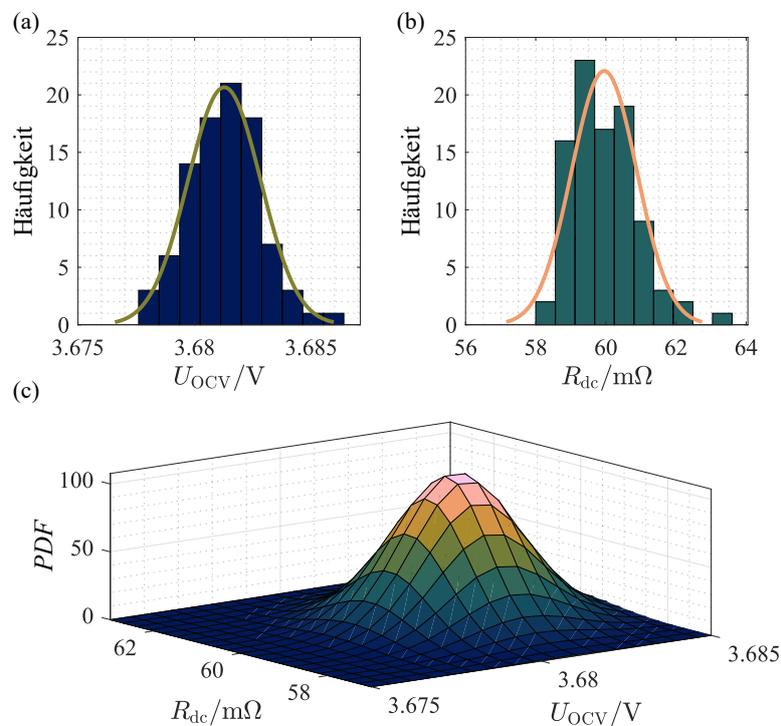


Abbildung D.1: Histogramm der ermittelten Werte für U_{OCV} (a) und R_{DC} , sowie Bivariate Normalverteilung der Parameter zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit (c) im Entladefall.

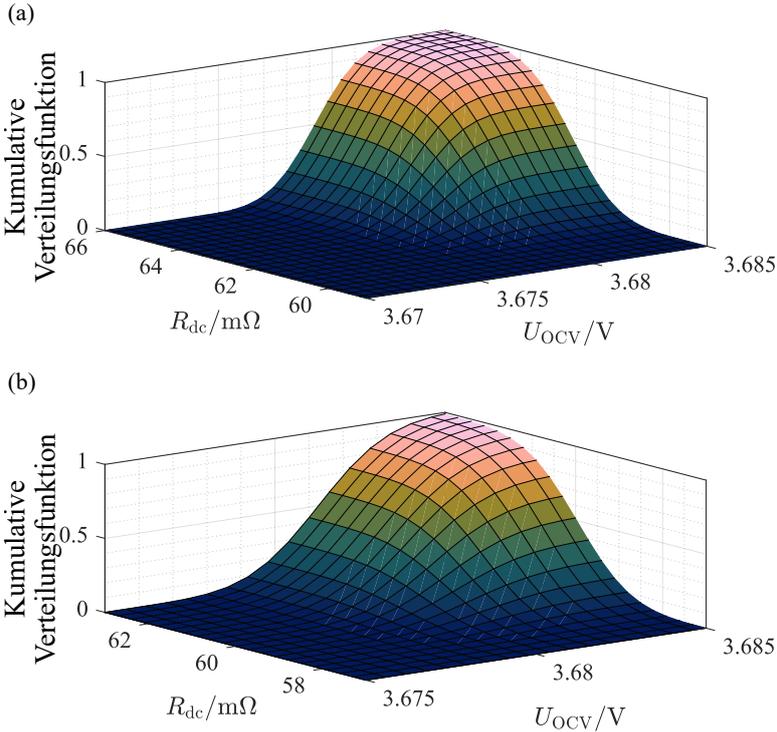


Abbildung D.2: Kumulative Verteilungsfunktion der Parameter zur Bestimmung der Pulsleistungsfähigkeit im Ladefall (a) und im Entladefall (b).

D.2 Pulsleistungsfähigkeit für eine serielle Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen

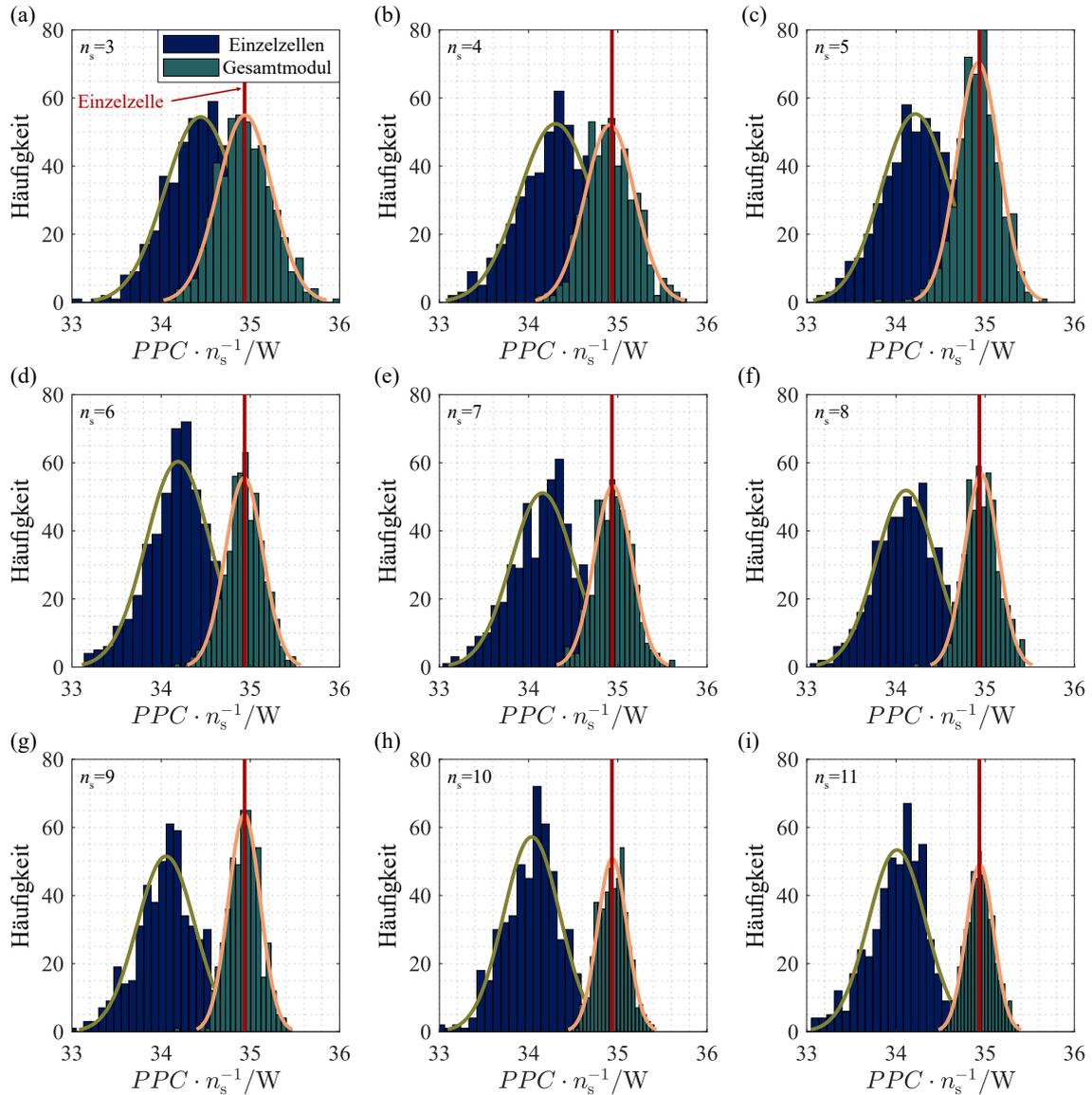


Abbildung D.3: Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an seriell verschalteten Zellen im Ladefall.

Anhang D. Weiterführende Informationen zur Analyse der Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen

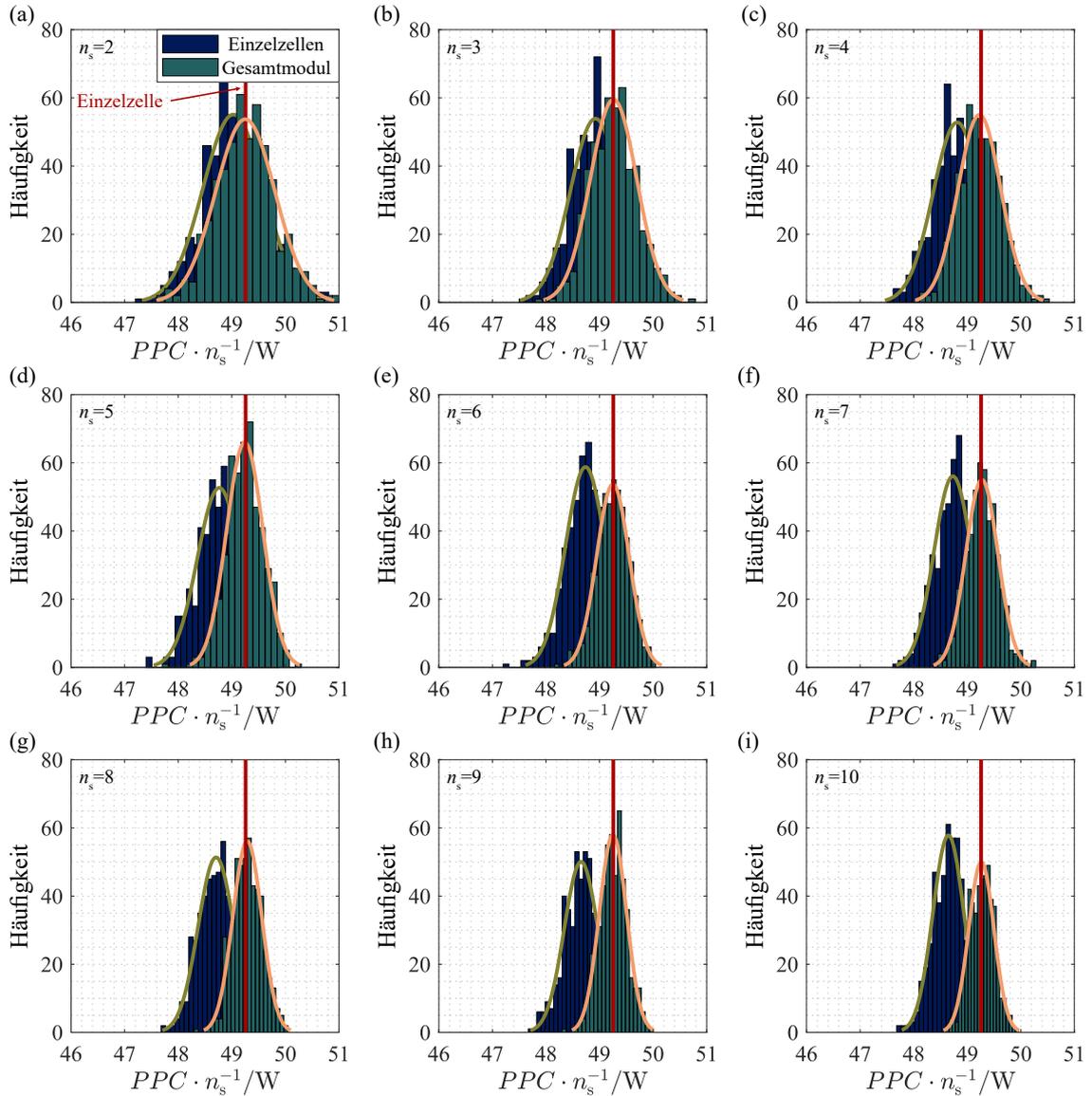


Abbildung D.4: Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (1).

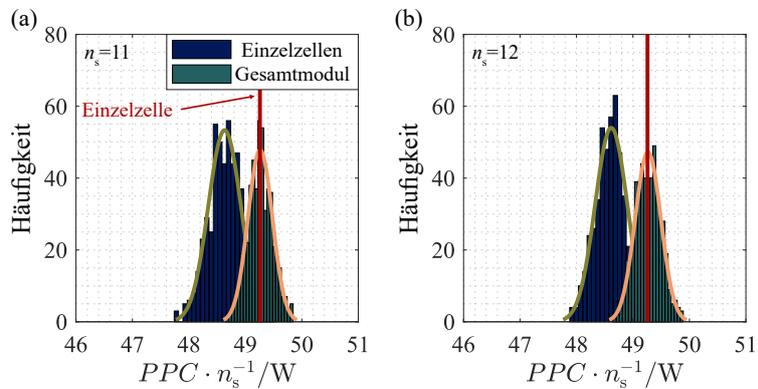


Abbildung D.5: Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (2).

D.3 Pulsleistungsfähigkeit für eine parallele Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen

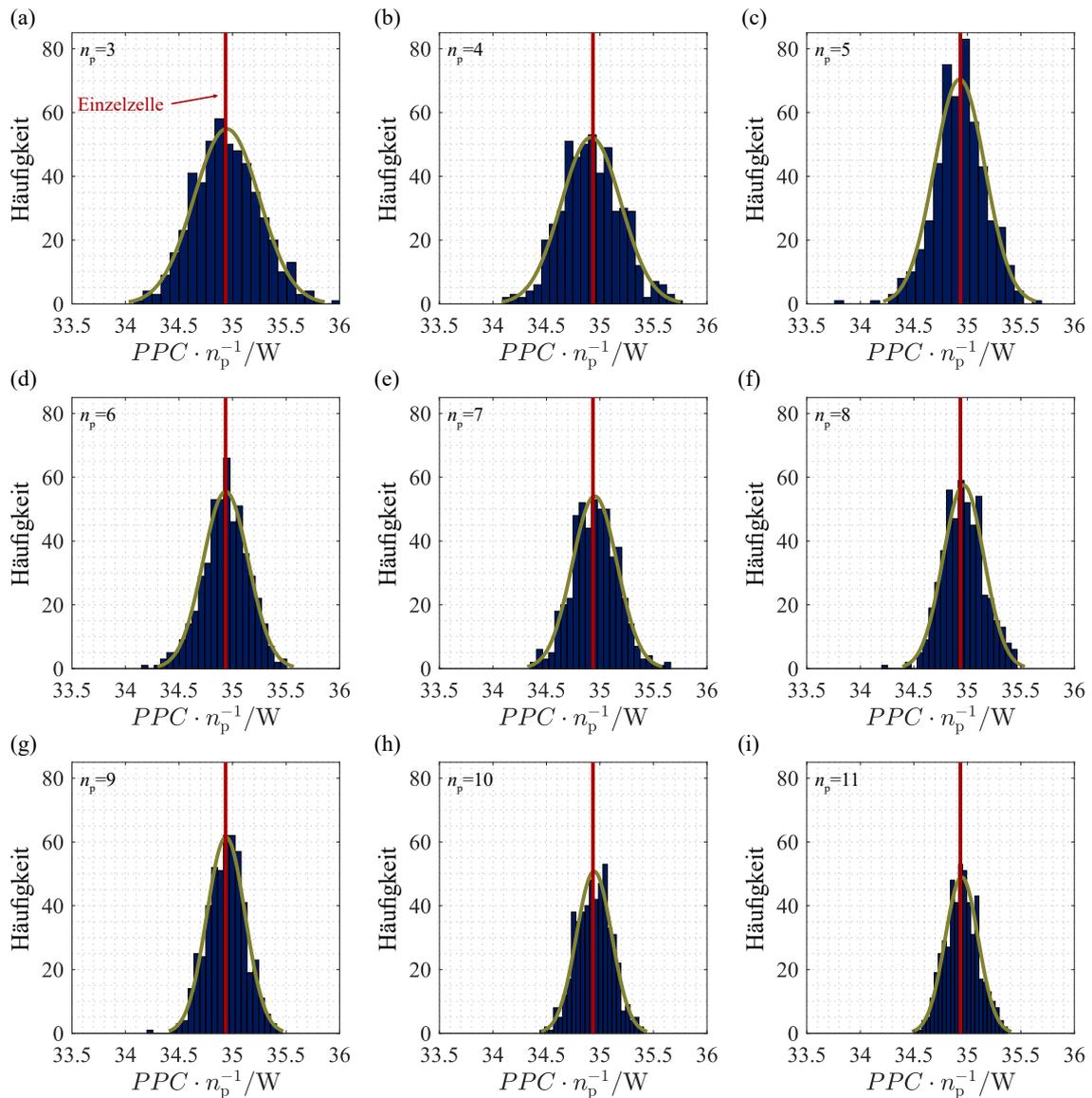


Abbildung D.6: Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Ladefall.

Anhang D. Weiterführende Informationen zur Analyse der Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen

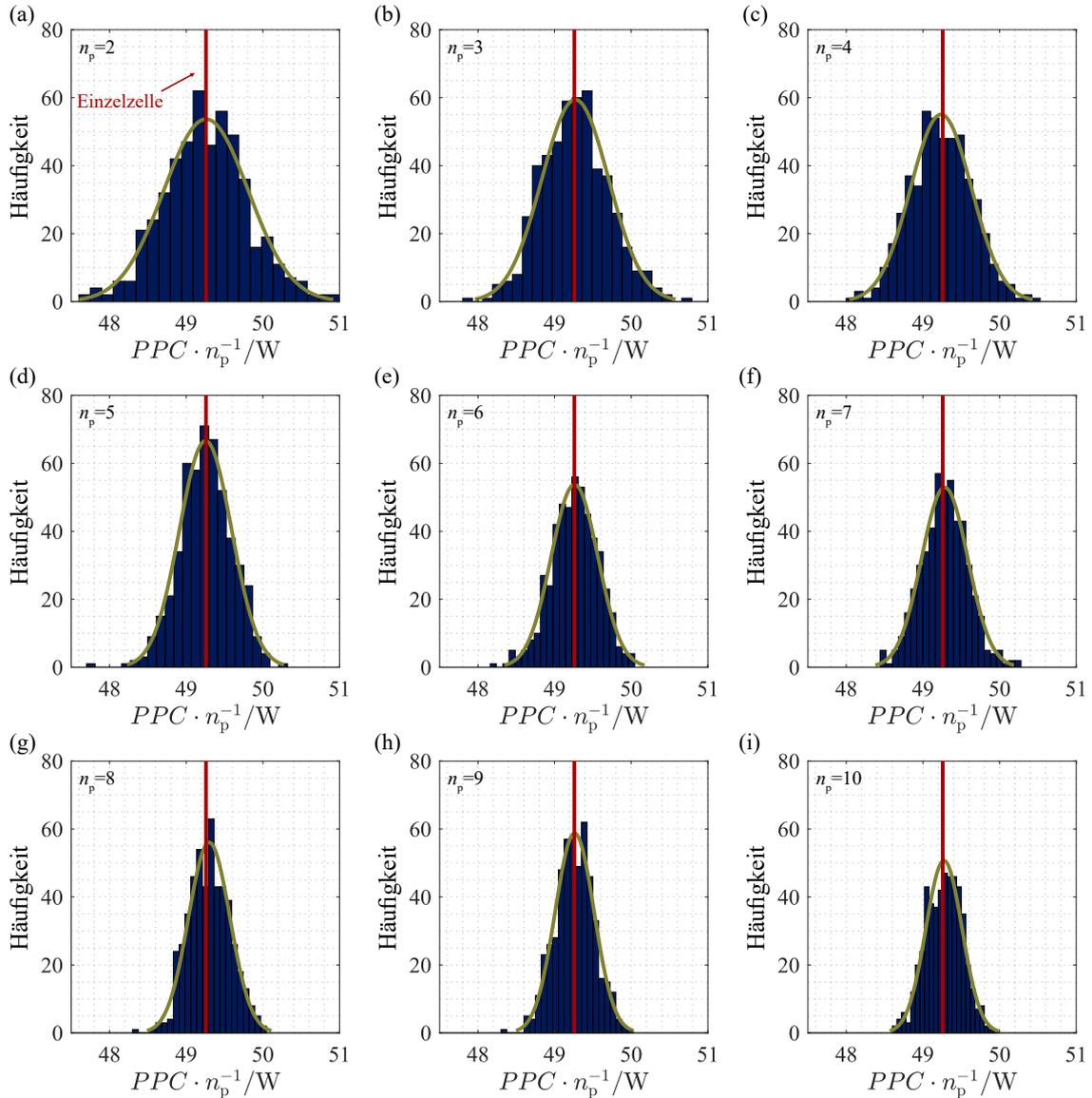


Abbildung D.7: Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Entlade-fall (1).

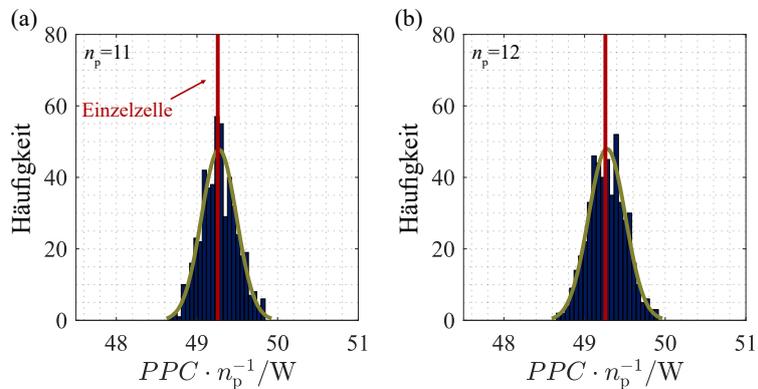


Abbildung D.8: Pulsleistungsfähigkeiten für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Entlade-fall (2).

D.4 Parameter zur Bestimmung der Energie

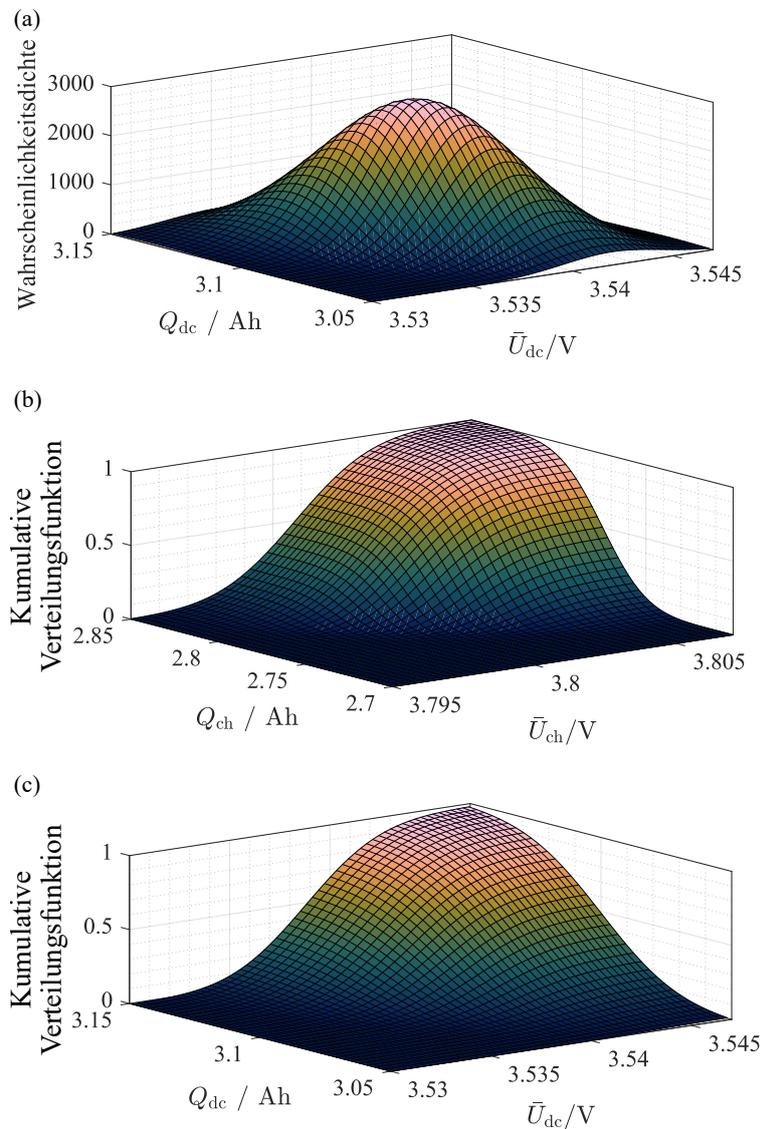


Abbildung D.9: Wahrscheinlichkeitsdichte der Parameter zur Bestimmung der Energie im Entladefall (a), Kumulative Verteilungsfunktion der Parameter zur Bestimmung der Energie im Lade- (a) und Entladefall (b).

D.5 Energie für eine serielle Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen

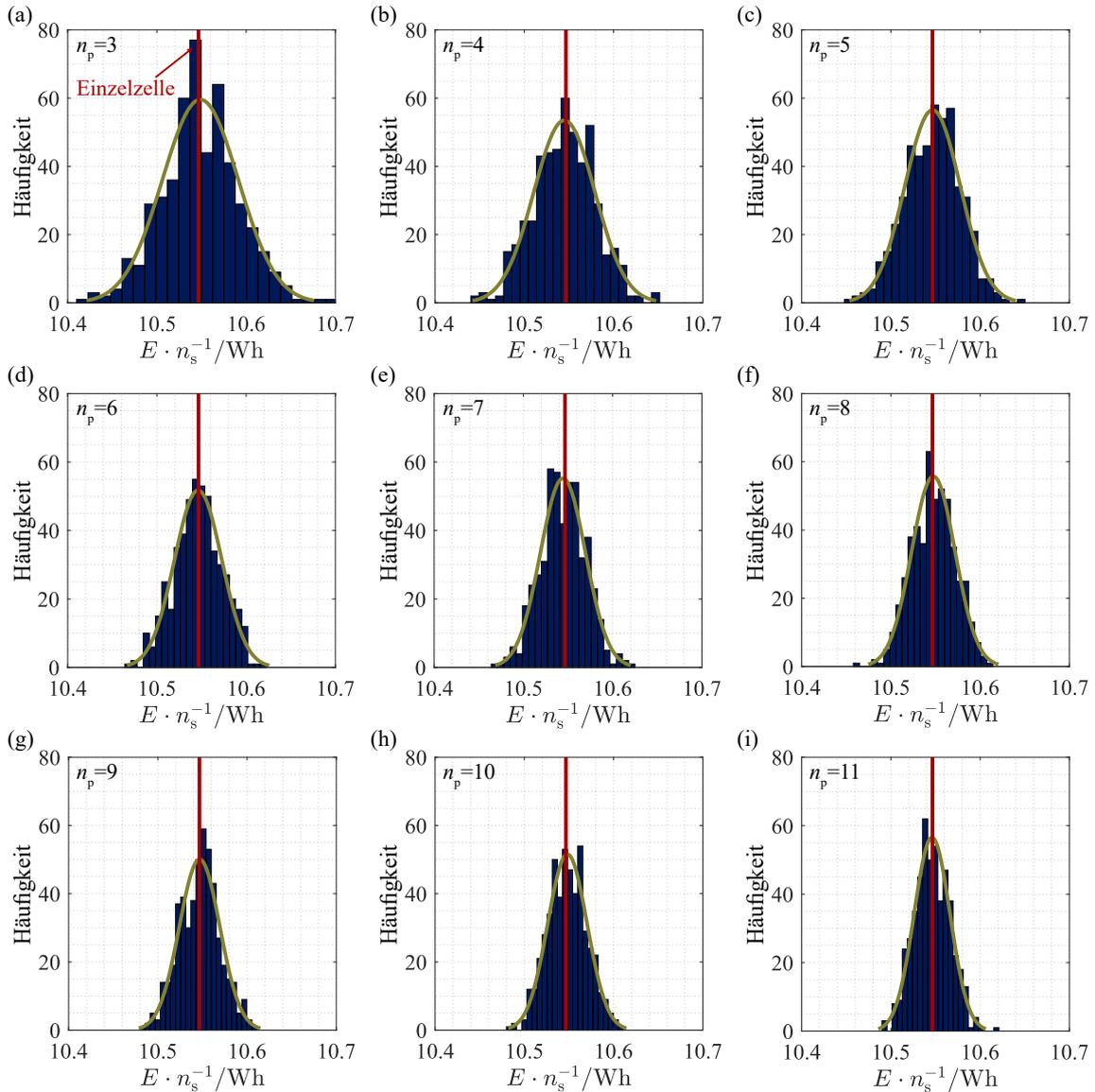


Abbildung D.10: Energien für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteten Zellen im Ladefall.

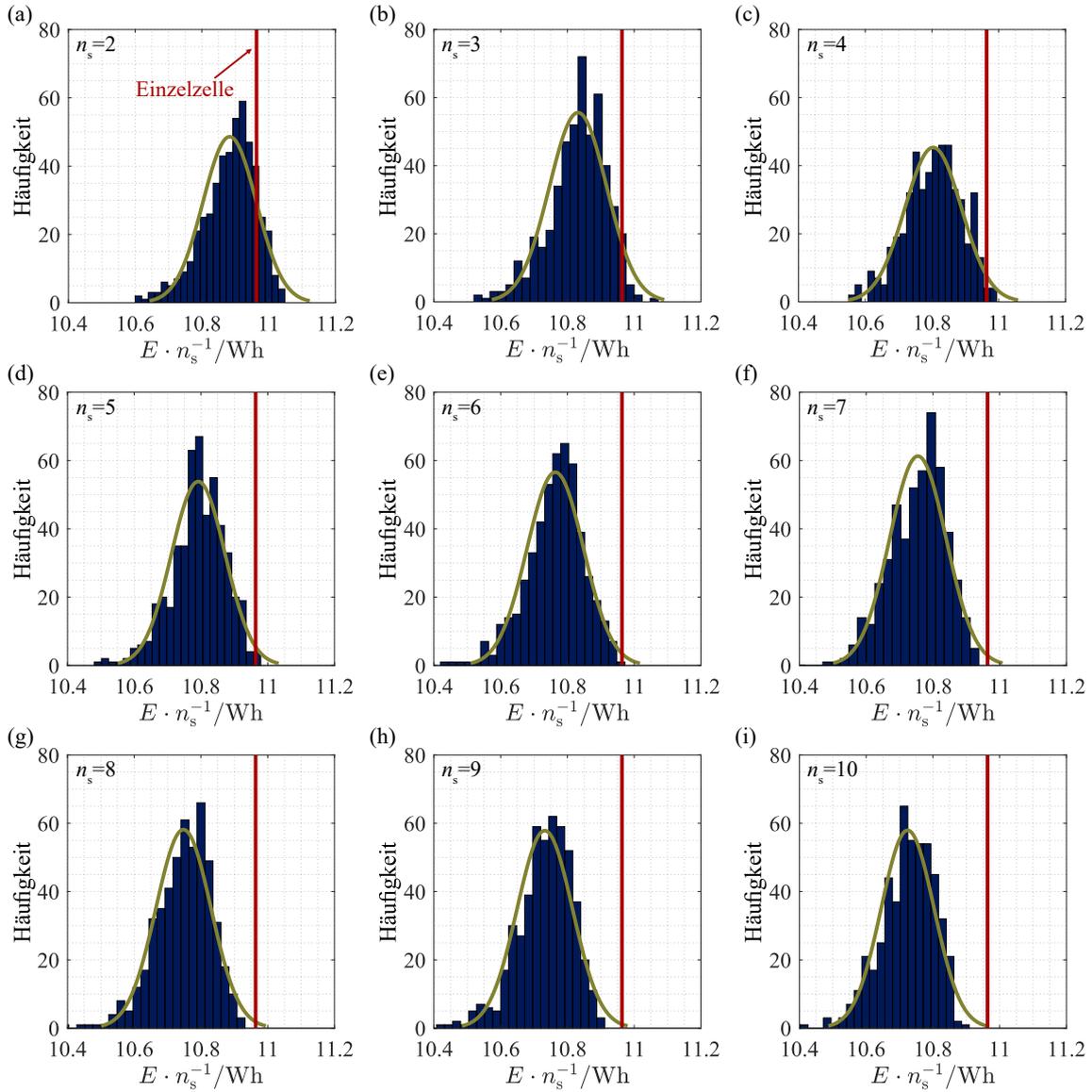


Abbildung D.11: Energie für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (1).

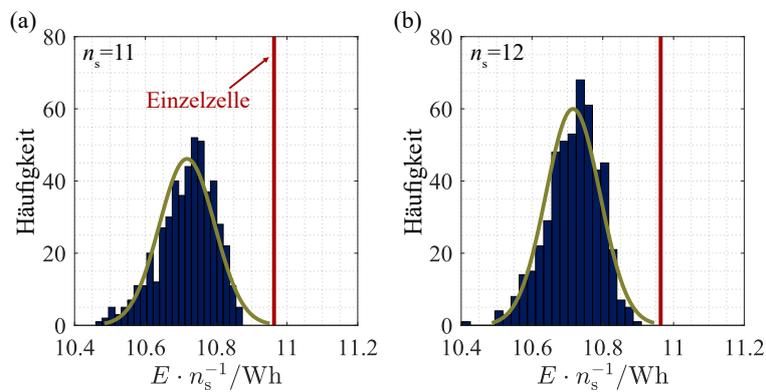


Abbildung D.12: Energie für eine unterschiedliche Anzahl an seriell verschalteten Zellen im Entladefall (2).

D.6 Energie für eine parallele Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen

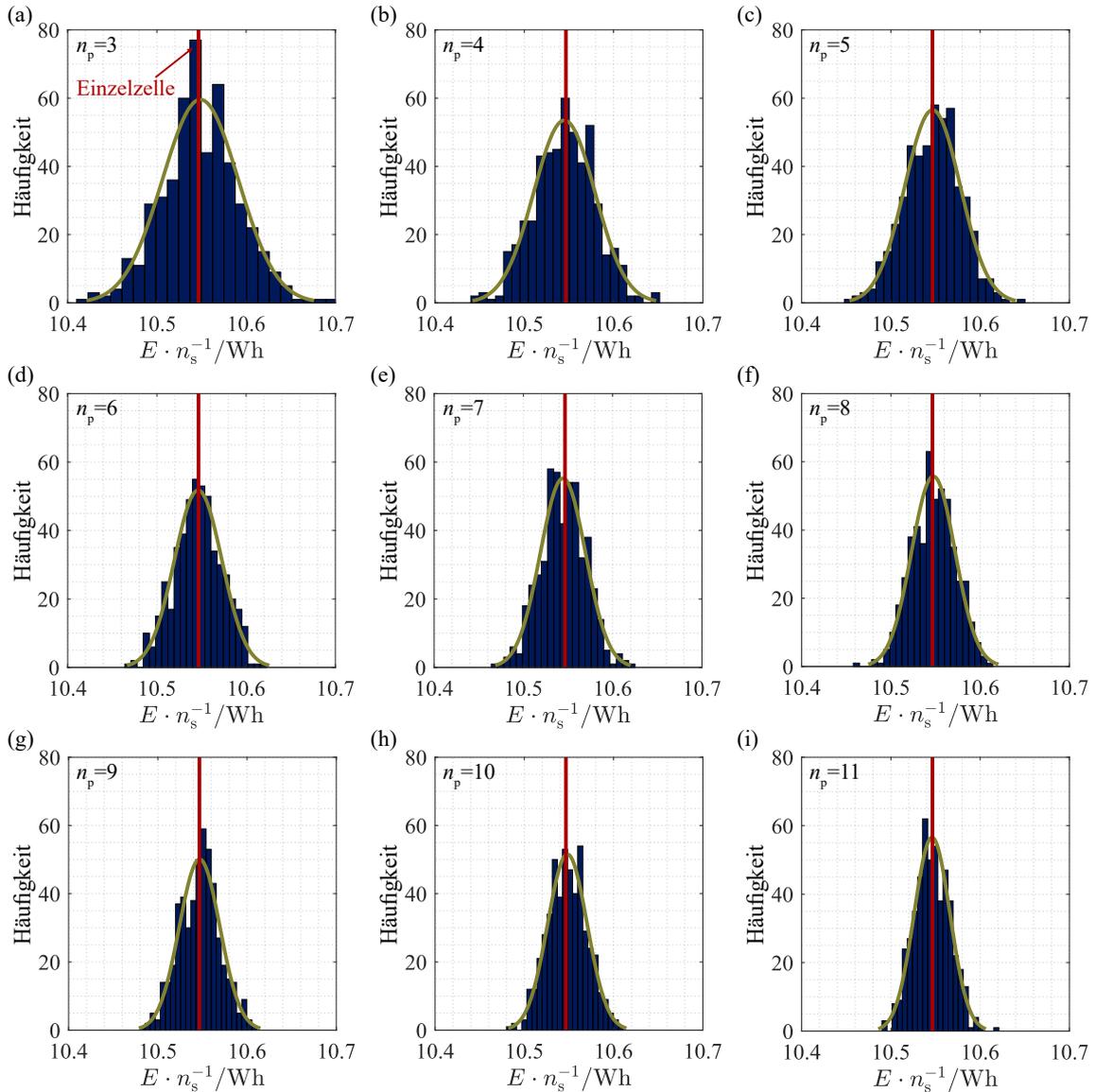


Abbildung D.13: Energien für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Ladefall.

D.6. Energie für eine parallele Verschaltung von Zellen unter der Berücksichtigung von Zellvariationen

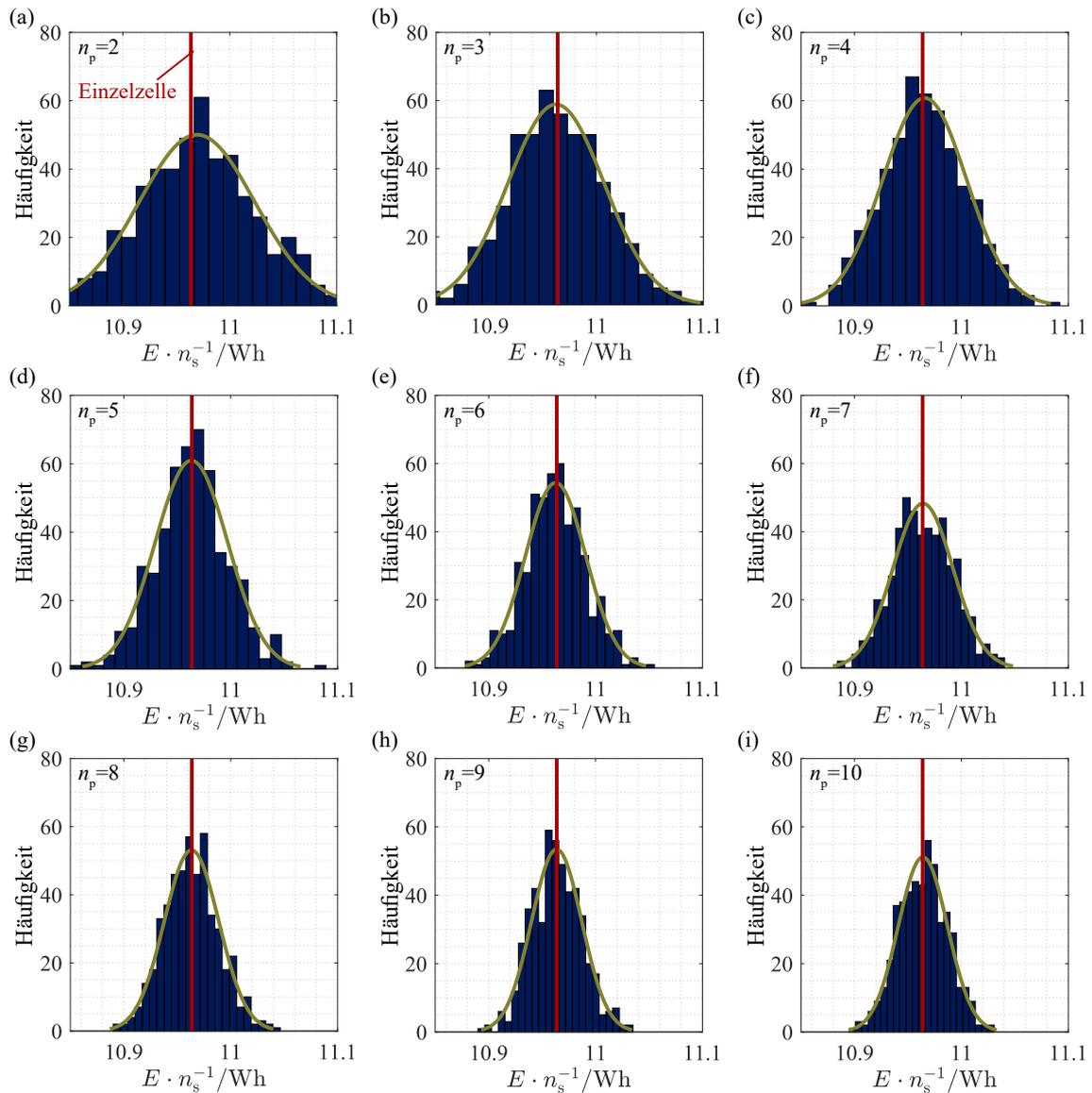


Abbildung D.14: Energien für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Entladefall (1).

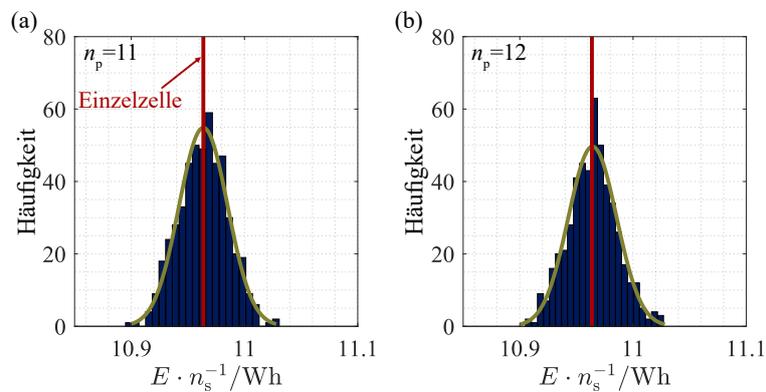


Abbildung D.15: Energien für unterschiedliche Anzahlen an parallel verschalteten Zellen im Entladefall (2).

D.7 Weiterführende Ergebnisse der Zellsortierung

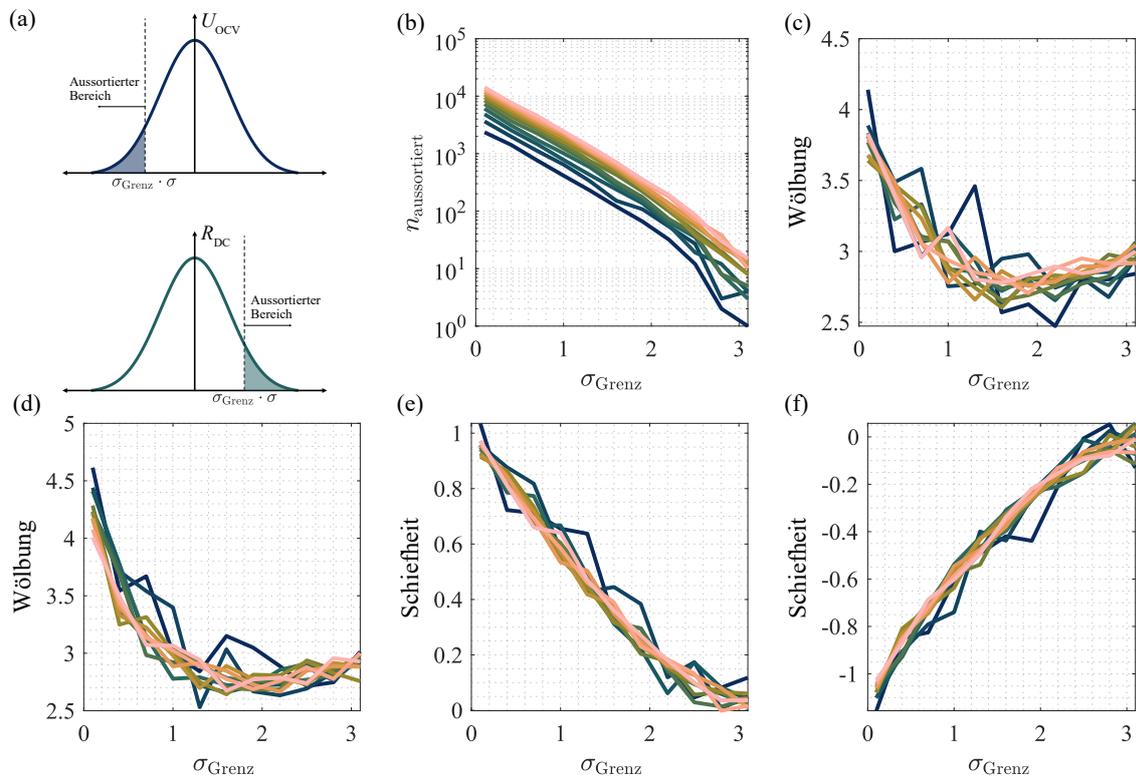


Abbildung D.16: Schematische Darstellung der Sortierung im Entladefall für die Parameter der Pulsleistungsfähigkeit (a), Anzahl aussortierter Zellen (b), Wölbung der Verteilung des Parameters U_{OCV} (c) und R_{DC} (d), Schräge der Verteilung des Parameters U_{OCV} (e) und R_{DC} (f).

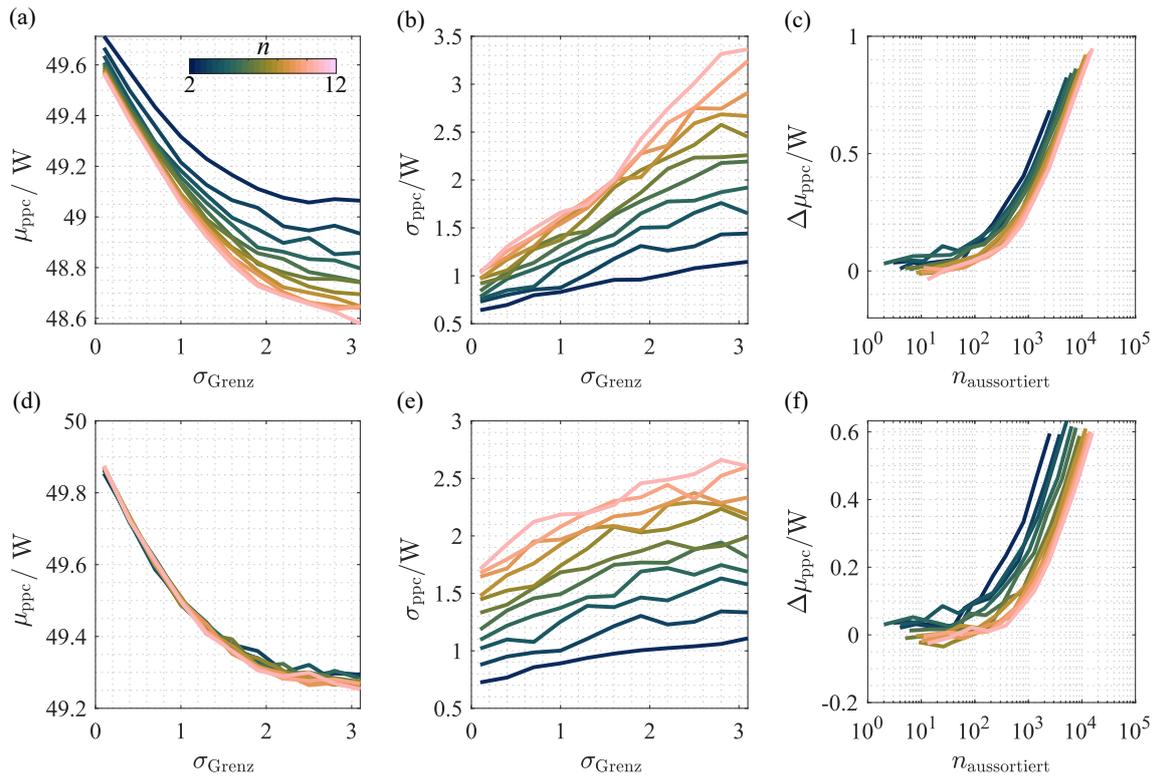


Abbildung D.17: Mittelwerte (a) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit (b), sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der aussortierten Zellen (c) für den Entladefall in einer seriellen Verschaltung. Mittelwerte (d) und Standardabweichung der Pulsleistungsfähigkeit (e), sowie Änderung der Mittelwerte der Pulsleistungsfähigkeit in Abhängigkeit der aussortierten Zellen (f) für den Entladefall in einer parallelen Verschaltung.

Anhang D. Weiterführende Informationen zur Analyse der Auswirkungen von Zellsortierung und Inhomogenitäten auf die Performance von Batteriemodulen

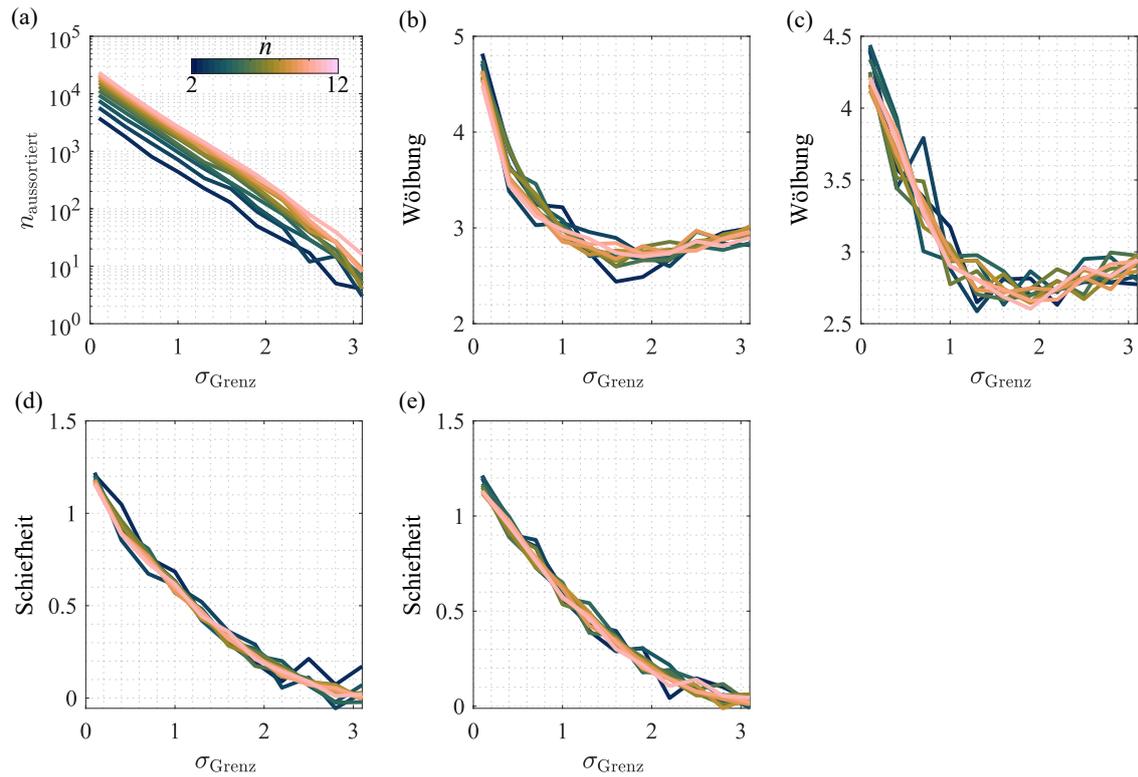


Abbildung D.18: Anzahl aussortierter Zellen (a), Wölbung der Verteilung des Parameters \bar{U} (b) und Q (c), Schräge der Verteilung des Parameters \bar{U} (d) und Q (e) für die Parameter der Energie.

D.8 Weiterführende Ergebnisse der Analyse von Inhomogenitäten

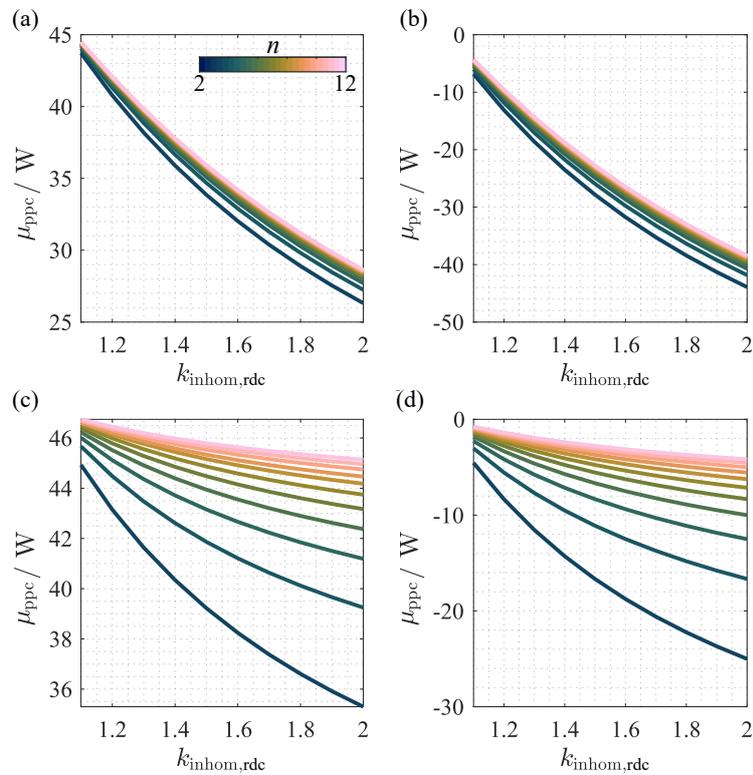


Abbildung D.19: Pulsleistungsfähigkeit im Entladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,rdc}}$ (a) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (b). Pulsleistungsfähigkeit im Entladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{\text{Inhom,rdc}}$ (c) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (d).

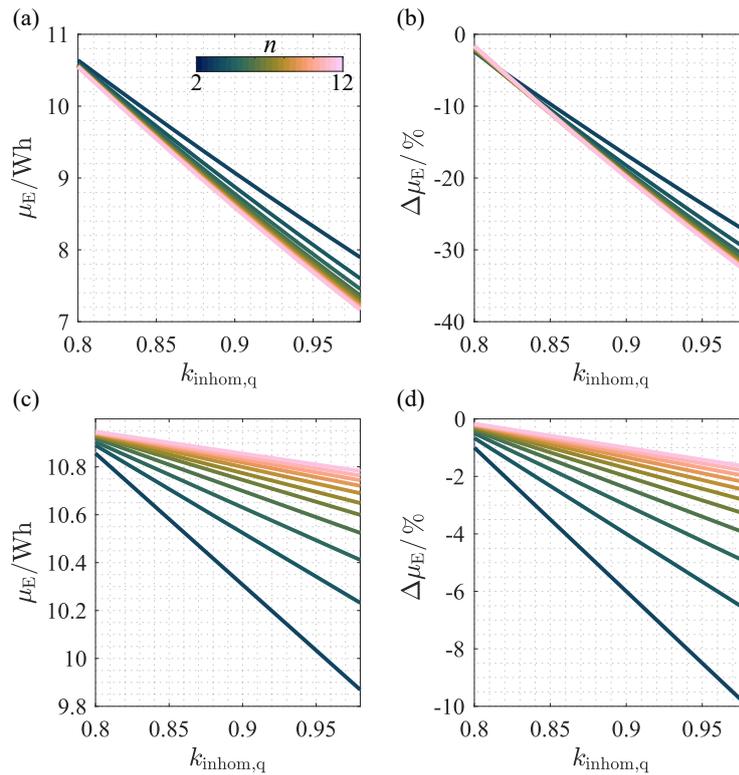


Abbildung D.20: Energie im Entladefall und serieller Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,q}$ (a) und relative Differenz der Energie zum Modul ohne Inhomogenität (b). Energie im Entladefall und paralleler Verschaltung in Abhängigkeit von $k_{Inhom,q}$ (c) und relative Differenz der Pulsleistungsfähigkeit zum Modul ohne Inhomogenität (d).

Anhang E

Publikationsliste

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- [I] M.A. Danzer, C. Plank, T. R  ther, “Electrochemical System Analysis – from impedance data to system identification,” *Cell Reports Physical Science*, 5, 102091, 2024.
- [II] S. Hansen, T. R  ther, G. Ohnem  ller, F. Vysoudil, C. Wolf, M. Mennenga, C. Helbig, B. Rosemann, S. Pav  n, T. Vietor, F. D  pper, C. Herrmann, M.A. Danzer, “A structured approach for the compliance analysis of battery systems with regard to the new EU Battery Regulation,” *Resources, Conservation & Recycling*, 209,107752, 2024.
- [III] T. Rüther, W. Hileman, G.L. Plett, M.S. Trimboli, M.A. Danzer, “Demystifying the Distribution of Relaxation Times: A Simulation-Based Investigation into the Limits and Possibilities of Interpretation for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of the Electrochemical Society*, 2024.
- [IV] C. Plank, T. Rüther, L. Jahn, M. Schamel, J.P. Schmidt, F. Ciucci, M.A. Danzer, “A review on the distribution of relaxation times analysis: a powerful tool for process identification of electrochemical systems,” *Journal of Power Sources*, 594, 233845, 2023.
- [V] T. Rüther, M. Schamel, C. Plank, F. Schomburg, F. R  der, M.A. Danzer, “Cell-to-cell variation beyond parameter analysis – Identification and correlation of processes in Lithium-Ion Batteries using a combined distribution of relaxation times analysis,” *Journal of Power Sources*, 587, 233677, 2023.
- [VI] T. Rüther, M. Schamel, C. Plank, F. Schomburg, F. R  der, M.A. Danzer, “Cell-to-Cell-Variations of a Panasonic NCR18650B,” *Zenodo*, 2023. <https://doi.org/10.5281/zenodo.8369275>
- [VII] T. Rüther, I.V. Gosea, L. Jahn, A.C. Antoulas, M.A. Danzer, “Introducing the Loewner Method as a Data-Driven and Regularization-Free Approach for the Distribution of Relaxation Times Analysis of Lithium-Ion Batteries,” *Batteries*, 9(2), 132, 2023.
- [VIII] T. Rüther, C. Plank, M. Schamel, M.A. Danzer, “Detection of inhomogeneities in serially connected lithium-ion batteries,” *Applied Energy*, 332, 120514, 2023.

- [IX] F. Katzer, T. Rüther, C. Plank, F. Roth, M.A. Danzer, “Analyses of polarisation effects and operando detection of lithium deposition in experimental half- and commercial full-cells,” *Electrochimica Acta*, 141401, 2022.
- [X] T. Rüther, P. M  ble, M. M  hlbauer, O. Bohlen, M.A. Danzer, “Iterative Dynamic Programming – an Efficient Method for the Validation of Power Flow Control Strategies,” *Electricity*, 3, 542-562, 2022.
- [XI] M. Hahn, L. Gr  ne, C. Plank, F. Katzer, T. Rüther, L. Jahn, M.A. Danzer, “Model predictive fast charging control by means of a real-time discrete model,” *Journal of Energy Storage* 42, S. 103056, 2021.

Konferenzbeitr  ge

- [XII] T. Rüther, C. Plank, F. Schomburg, F. R  der, M.A. Danzer, “Cell-to-Cell Variation Beyond Parameter Analysis: Identification, Statistical Analysis and Correlation of Processes in Lithium-Ion Batteries,” International Battery Production Conference, Braunschweig, Deutschland, 2024.
- [XIII] M.A. Danzer, T. Rüther, C. Plank, “From data to electrochemical system characterisation - a novel method of impedance analysis,” Advanced Battery Power, Münster, Deutschland, 2024.
- [XIV] T. Rüther, C. Plank, M.A. Danzer, “A novel approach for analysing cell-to-cell variations beyond feature analysis,” Ulm Electrochemical Talks, Ulm, Deutschland, 2023.
- [XV] T. Rüther, C. Plank, M. Schamel, G. Ohnem  ller, B. Rosemann, F. D  pper, M.A. Danzer, “Detection of inhomogeneities in serially connected lithium-ion batteries,” Advanced Battery Power, Aachen, Deutschland, 2023.
- [XVI] C. Plank, T. Rüther, M.A. Danzer, “Investigation of impedance spectra of systems with distinctive resistive-inductive behavior using the generalized distribution of relaxation times analysis,” Advanced Battery Power, Aachen, Deutschland, 2023.
- [XVII] L. Jahn, T. Rüther, C. Plank, S. Banifarsi, A. Abd-el-Latif, M. Wohlfahrt-Mehrens, M.A. Danzer, “Challenges of Next-Generation Battery Energy Storage Systems with Silicon Anodes,” Advanced Battery Power, Aachen, Deutschland, 2023.
- [XVIII] T. Rüther, I.V. Gosea, C. Plank, L. Jahn, A.C. Antoulas, M.A. Danzer, “Data-driven impedance analysis of lithium-ion batteries for the study of aging and performance,” International Battery Seminar & Exhibit, Orlando, USA, 2023.
- [XIX] T. Rüther, S. Hansen, M. Mennenga, C. Herrmann, M.A. Danzer, “EU-Battery Directive Fulfillment Index for the Classification of State-of-the-Art Battery Systems,” Batterieforum Deutschland, Berlin, Deutschland, 2023.
- [XX] C. Plank, T. Rüther, M.A. Danzer, “Detection of Non-Linearity and Non-Stationarity in Impedance Spectra using an Extended Kramers-Kronig Test without Overfitting,” International Workshop on Impedance Spectroscopy, Chemnitz, Deutschland, 2022.

-
- [XXI] F. Katzer, C. Plank, T. Rüther, M.A. Danzer, “Impedance-Based Online Detection of Lithium-Deposition with Graphite Half-Cells,” 242nd ECS Meeting, Atlanta, USA, 2022.
- [XXII] T. Rüther, P. M  ble, M.A. Danzer, “Optimal power split for heterogeneous storage systems – A comparative study of model predictive control and dynamic programming,” Advanced Battery Power, Online, 2021.
- [XXIII] T. Rüther, M.A. Danzer, “Study of inhomogeneities in different battery pack configurations for circular economy decisions,” Batterieforum Deutschland, Berlin, Deutschland, 2022.
- [XXIV] T. Rüther, M.A. Danzer, “Reduction of battery module equivalent circuit models using a distribution of relaxation times analysis,” ModVal 2022, Hohenkammer, Deutschland, 2022.
- [XXV] F. Vysoudil, S. Hansen, M. Mennenga, M. Fukuda, G. Ohnem  ller, T. Rüther, D. G  rs, J. Koller, K. Nikolowski, B. Rosemann, M. Wolter, M.A. Danzer, F. D  pper, C. Herrmann, T. Vietor, “Procedure Model to Support the Recycling-Oriented Design of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles,” EcoDesign, Online, 2021.