

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Betriebswissenschaften und Montagetechnik am  
Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*)

## **Elektrolytbefüllung prismatischer Lithium-Ionen-Zellen**

**Thomas Meinhard Knoche**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart

2. Prof. Dr. Hubert Gasteiger

Die Dissertation wurde am 14.06.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 20.12.2017 angenommen.



## Geleitwort der Herausgeber

Die Produktionstechnik ist für die Weiterentwicklung unserer Industriegesellschaft von zentraler Bedeutung, denn die Leistungsfähigkeit eines Industriebetriebes hängt entscheidend von den eingesetzten Produktionsmitteln, den angewandten Produktionsverfahren und der eingeführten Produktionsorganisation ab. Erst das optimale Zusammenspiel von Mensch, Organisation und Technik erlaubt es, alle Potentiale für den Unternehmenserfolg auszuschöpfen.

Um in dem Spannungsfeld Komplexität, Kosten, Zeit und Qualität bestehen zu können, müssen Produktionsstrukturen ständig neu überdacht und weiterentwickelt werden. Dabei ist es notwendig, die Komplexität von Produkten, Produktionsabläufen und -systemen einerseits zu verringern und andererseits besser zu beherrschen.

Ziel der Forschungsarbeiten des *iwb* ist die ständige Verbesserung von Produktentwicklungs- und Planungssystemen, von Herstellverfahren sowie von Produktionsanlagen. Betriebsorganisation, Produktions- und Arbeitsstrukturen sowie Systeme zur Auftragsabwicklung werden unter besonderer Berücksichtigung mitarbeiterorientierter Anforderungen entwickelt. Die dabei notwendige Steigerung des Automatisierungsgrades darf jedoch nicht zu einer Verfestigung arbeitsteiliger Strukturen führen. Fragen der optimalen Einbindung des Menschen in den Produktentstehungsprozess spielen deshalb eine sehr wichtige Rolle.

Die im Rahmen dieser Buchreihe erscheinenden Bände stammen thematisch aus den Forschungsbereichen des *iwb*. Diese reichen von der Entwicklung von Produktionssystemen über deren Planung bis hin zu den eingesetzten Technologien in den Bereichen Fertigung und Montage. Steuerung und Betrieb von Produktionssystemen, Qualitätssicherung, Verfügbarkeit und Autonomie sind Querschnittsthemen hierfür. In den *iwb* Forschungsberichten werden neue Ergebnisse und Erkenntnisse aus der praxisnahen Forschung des *iwb* veröffentlicht. Diese Buchreihe soll dazu beitragen, den Wissenstransfer zwischen dem Hochschulbereich und dem Anwender in der Praxis zu verbessern.



*Well, we knocked the  
bastard off!*

---

SIR EDMUND HILLARY  
nach der Erstbesteigung des  
Mount Everest



## Vorwort

Mit Fertigstellung der vorliegenden Dissertation möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet und damit auch diese Arbeit beeinflusst haben.

Für das entgegengebrachte Vertrauen, die lehrreichen Jahre als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am *iwb*, die Betreuung der Dissertation und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart sowie Prof. Dr.-Ing. Michael F. Zäh.

Um Produktionstechnologien für Lithium-Ionen-Zellen wissenschaftlich zu untersuchen, müssen verschiedene Fakultäten interdisziplinär kooperieren. Es freut mich daher sehr, dass mit Prof. Dr. Hubert Gasteiger ein renommierter Elektrochemiker das Koreferat übernommen hat – dafür herzlichen Dank!

Jakob Kurfer, Joscha Schnell und Dr.-Ing. Markus Westermeier haben das Manuskript überaus kritisch und gewissenhaft mit mir diskutiert und mit ihren Anmerkungen maßgeblich zur Qualität der Arbeit beigetragen. Darüber hinaus gilt mein Dank allen Kollegen, mit denen ich im Laufe der letzten Jahre zusammenarbeiten durfte. Besonders hervorzuheben sind die Kollegen aus dem Forschungsfeld Batterieproduktion des *iwb* und mein Bürokollege Dr.-Ing. Johannes Stock. Ausdrücklich möchte ich mich auch bei Dr. Michael Schulz für die tolle Betreuung am FRM2 bedanken. Nicht unerwähnt bleiben dürfen die Studentinnen und Studenten, die mich im Rahmen ihrer Studienarbeiten oder als wissenschaftliche Hilfskräfte unterstützt haben.

Einige gute Freunde, allen voran Christian Rester, und meine Schwester Lisa haben dafür gesorgt, dass ich während der Arbeit an dieser Dissertation meine Leidenschaft für Berge und Sportklettern nicht allzu sehr vernachlässigt habe. Christiane hat mir während der arbeitsintensiven Phasen unermüdlich und verständnisvoll den Rücken frei gehalten, mich immer wieder motiviert, und so einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern Erna Maria und Prof. Meinhard Knoche bedanken: Für ihre Unterstützung, ein stets offenes Ohr, ihr Vertrauen und ihr Vorbild.



# Inhalt

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Verzeichnis der Formelzeichen</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation . . . . .	1
1.2 Motivation . . . . .	2
1.3 Betrachtungsraum der Arbeit . . . . .	5
1.4 Allgemeine Zielsetzung . . . . .	5
1.5 Aufbau der Arbeit . . . . .	6
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Lithium-Ionen-Technologie . . . . .	7
2.1.1 Vom Batteriesystem zur Batteriezelle . . . . .	7
2.1.2 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	8
2.1.3 Elektrodenmaterialien einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	11
2.1.4 Separatoren in Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	12
2.1.5 Flüssigelektrolyte von Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	12
2.1.6 Aufbau großformatiger Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	15
2.1.7 Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	17
2.1.8 Definition des Befüllungsprozesses . . . . .	18
2.2 Eigenschaften poröser Werkstoffe . . . . .	20
2.2.1 Geometrische Eigenschaften poröser Medien . . . . .	20
2.2.2 Benetzung von Oberflächen . . . . .	22
2.2.3 Tränkung poröser Medien . . . . .	22
2.3 Abfüllen von Flüssigkeiten . . . . .	27
2.3.1 Begriffsdefinitionen . . . . .	27
2.3.2 Beeinflussung der Flüssigkeit durch die Verarbeitung . . . . .	28
2.3.3 Phasenumwandlungen . . . . .	29
2.3.4 Blasen in Flüssigkeiten . . . . .	30
2.4 Modellierung von Systemen . . . . .	32
2.4.1 Begriffsdefinitionen . . . . .	33

2.4.2	Systems Modeling Language . . . . .	34
2.4.3	System Dynamics . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Stand der Erkenntnisse</b>	<b>45</b>
3.1	Stand der Technik . . . . .	45
3.1.1	Elektrolytbefüllung in der Fachliteratur . . . . .	45
3.1.2	Patente zur Elektrolytbefüllung . . . . .	46
3.2	Stand der Forschung . . . . .	51
3.3	Fazit . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Spezifische Zielsetzung und Vorgehensweise</b>	<b>55</b>
4.1	Handlungsbedarf . . . . .	55
4.2	Konkretisierung der Zielsetzung . . . . .	56
4.3	Vorgehen . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Visualisierung des Befüllungsprozesses</b>	<b>59</b>
5.1	Visualisierungsverfahren . . . . .	59
5.1.1	Anforderungen . . . . .	59
5.1.2	Verfahrensauswahl . . . . .	60
5.2	Grundlagen der Neutronenradiografie . . . . .	62
5.3	Eingrenzung des Untersuchungsraums . . . . .	63
5.4	Experiment . . . . .	64
5.4.1	Versuchsaufbau und Untersuchungsobjekte . . . . .	65
5.4.2	Versuchsdurchführung . . . . .	67
5.4.3	Aufnahme und Verarbeitung der Bilddaten . . . . .	69
5.5	Ergebnisse und Diskussion der ersten Versuchsreihe . . . . .	73
5.5.1	Generelle Beschreibung der Prozessphänomene . . . . .	73
5.5.2	Einfluss von Druckwechselzyklen . . . . .	80
5.5.3	Einfluss des Dosierdrucks . . . . .	82
5.5.4	Einfluss der Versiegelung . . . . .	83
5.5.5	Analytische Beschreibung der Elektrolytaufnahme . . . . .	84
5.6	Ergebnisse und Diskussion der zweiten Versuchsreihe . . . . .	86
5.6.1	Variation des Separators und des Dosierdrucks . . . . .	87
5.6.2	Variation der Belüftungsgeschwindigkeit . . . . .	90
5.6.3	Befüllung in mehreren Schritten . . . . .	92
5.6.4	Abhängigkeit der Benetzung von der Elektrolytmasse . . . . .	94

5.7	Vergleich der Ergebnisse beider Messreihen . . . . .	95
5.8	Zusammenfassung und Fazit . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Prozessmodell</b>	<b>99</b>
6.1	Definition der Problemstellung und des Modellzwecks . . . . .	99
6.2	Definition des Betrachtungsraums . . . . .	100
6.2.1	Grenzen des Betrachtungsraums . . . . .	100
6.2.2	Randbedingungen und Annahmen . . . . .	100
6.3	Modellierungskonzept . . . . .	102
6.3.1	Aufbau des Prozessmodells . . . . .	102
6.3.2	Inhalt des Wortmodells . . . . .	103
6.4	Entwicklung der Wirkungsstruktur . . . . .	107
6.4.1	Elektrolyt- und Gasmassen und ihre Ströme . . . . .	107
6.4.2	Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit . . . . .	110
6.4.3	Entstehung und Verhalten von Gasblasen . . . . .	112
6.4.4	Phasenseparationsmechanismen . . . . .	115
6.4.5	Fallspezifische Anpassung der BFD . . . . .	117
6.5	Analyse des Prozessmodells . . . . .	121
6.6	Fazit . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Systemmodell der Elektrolytbefüllung</b>	<b>125</b>
7.1	Aufbau des Systemmodells . . . . .	125
7.2	Systemanforderungen . . . . .	126
7.2.1	Funktionale Anforderungen . . . . .	127
7.2.2	Nichtfunktionale Anforderungen . . . . .	127
7.3	Systemarchitektur . . . . .	129
7.3.1	Architektur einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	129
7.3.2	Architektur der Befüllanlage . . . . .	133
7.4	Systemverhalten . . . . .	137
7.4.1	Prozessdurchführung . . . . .	137
7.4.2	Integration des Prozessmodells . . . . .	140
7.5	Fazit . . . . .	142
<b>8</b>	<b>Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung</b>	<b>143</b>
8.1	Zielsetzung und Anforderungen . . . . .	143
8.2	Konzept und Überblick . . . . .	144

## Inhalt

---

8.3	Vorgehen . . . . .	145
8.3.1	Abbildung der Lithium-Ionen-Zelle und der Anlage . .	145
8.3.2	Auslegung der Anlage . . . . .	145
8.3.3	Auslegung des Prozesses: Selektion . . . . .	146
8.3.4	Auslegung des Prozesses: Parametrisierung . . . . .	146
8.3.5	Auslegung des Prozesses: Kombination . . . . .	149
8.4	Anwendung . . . . .	151
8.4.1	Beispiel 1: Hardcasezelle mit Injektionsnadel . . . . .	151
8.4.2	Beispiel 2: Hardcasezelle mit Trichter . . . . .	156
8.4.3	Beispiel 3: Pouchzelle in Glovebox . . . . .	157
8.4.4	Fazit . . . . .	159
8.5	Bewertung . . . . .	161
8.5.1	Technologische Bewertung . . . . .	161
8.5.2	Wirtschaftliche Bewertung . . . . .	163
<b>9</b>	<b>Schlussbetrachtung</b>	<b>167</b>
9.1	Zusammenfassung . . . . .	167
9.2	Ausblick . . . . .	168
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
	<b>Verzeichnis betreuter Studienarbeiten</b>	<b>193</b>
	<b>Anhang</b>	<b>195</b>
A.1	Weitere Patente . . . . .	195
A.2	Capillary Rise Test . . . . .	196
A.3	Einfluss der Verarbeitung auf Eigenschaften des Elektrolyten .	198
A.4	Ergänzende Informationen zum Systemmodell . . . . .	202
A.5	Ergänzende Informationen zur Prozessauslegung . . . . .	209

## Abkürzungsverzeichnis

<b>act</b>	Aktivitätsdiagramm
<b>bdd</b>	Blockdefinitionsdiagramm
<b>BFD</b>	Bestands- und Flussgrößendiagramm
<b>BMS</b>	Batterie-Management-System
<b>DEC</b>	Diethylcarbonat $C_5H_{10}O_3$
<b>DMC</b>	Dimethylcarbonat $C_3H_6O_3$
<b>EC</b>	Ethylencarbonat $C_3H_4O_3$
<b>EMC</b>	Ethylmethylcarbonat $C_4H_8O_3$
<b>FD</b>	Feedbackloop-Diagramm
<b>FRM II</b>	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
<b>ibd</b>	Internes Blockdiagramm
<b>iwb</b>	Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften
<b>LIZ</b>	Lithium-Ionen-Zelle
<b>NMC</b>	$Li(Ni, Mn, Co)O_2$
<b>NMR</b>	Kernspinresonanz
<b>NPE</b>	Nationale Plattform Elektromobilität
<b>NR</b>	Neutronenradiografie
<b>PC</b>	Propylencarbonat $C_4H_6O_3$
<b>pkg</b>	Paketdiagramm
<b>SEI</b>	Solid-Electrolyte-Interface
<b>SPS</b>	Speicherprogrammierbare Steuerung
<b>SysML</b>	Systems Modeling Language
<b>TUM</b>	Technische Universität München
<b>VC</b>	Vinylencarbonat $C_3H_2O_3$
<b>VDI</b>	Verein Deutscher Ingenieure
<b>VDMA</b>	Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau



## Verzeichnis der Formelzeichen

### Lateinische Formelzeichen

$A_{BQ}$	Benetzungsquerschnitt
$A_{EQ}$	Einzugsquerschnitt
$A_G$	Grundfläche
$A_k$	Kontaktfläche
$a_{(avg)}$	(Durchschnittlicher) Modellkoeffizient
$b_{(avg)}$	(Durchschnittlicher) Modellkoeffizient
$C$	Materialkonstante
$E_A$	Molare Aktivierungsenergie
$F$	Kraft
$F_A$	Auftriebskraft
$F_W$	Widerstandskraft
$g$	Erdbeschleunigung
$H_{i,LM}^{xp}(T, p_i)$	Henry-Koeffizient einer Komponente $i$ in einem Lösungsmittel LM
$h$	Höhe
$h_0$	Höhe zum Zeitpunkt $t = 0$
$I$	Intensitätsverteilung einer Strahlung nach Durchtritt durch das Messobjekt
$I_0$	Intensitätsverteilung einer Strahlung vor Durchtritt durch das Messobjekt
$I_{df}$	Intensitätsverteilung der Dunkelfeldaufnahme
$I_{x,gsk}$	Intensitätsverteilung einer Aufnahme $x$ nach $\gamma$ -spot-Korrektur
$I_{ref}$	Intensitätsverteilung einer Referenzaufnahme
$i$	Zählvariable
$K_{(avg/min/max)}$	(Durchschnittliche / minimale / maximale) Permeabilität
$K_E$	Eötvös-Konstante
$K_{konv}$	Kosten der Prozessauslegung nach konventionellem Vorgehen

## Verzeichnis der Formelzeichen

---

$K_{meth(, init/wh)}$	Kosten der (initialen / wiederholten) Prozessauslegung nach methodischem Vorgehen
$k$	Zeitexponent der Lucas-Washburn-Gleichung
$L_f$	Länge des Flusspfades einer Flüssigkeit in einer gewundenen Pore zwischen zwei Punkten
$L_s$	Länge der direkten Verbindung zwischen zwei Punkten
$m$	Masse
$m_{el}$	Masse Elektrolyt
$n$	Anzahl
$n_{Grenz}$	Grenzwert
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck einer Komponente $i$
$p_s$	Sättigungsdampfdruck
$r$	Radius
$r_B$	Radius einer Blase
$r_{eff}$	Effektiver Radius
$R$	Universelle Gaskonstante
$R^2$	Bestimmtheitskoeffizient
$Re$	Reynoldszahl
$s$	Dicke einer Flüssigkeitslamelle
$T$	Temperatur
$T$	Transmissionsbild
$T_k$	Kritische Temperatur
$T_s$	Siedetemperatur
$t$	Zeit
$t_{Prozess}$	Prozessdauer
$V_{dos(i)}$	Dosiervolumen (im Schritt $i$ )
$V_{ges}$	Gesamtvolumen
$V_M$	Molares Volumen
$V_p$	Porenvolumen
$V_{Rest}$	Restvolumen
$w_B$	Aufstiegsgeschwindigkeit einer Blase
$x_i$	Molarer Anteil einer Komponente $i$ in einer Flüssigkeit
$y_i$	Molarer Anteil einer Komponente $i$ in der Gasphase

---

### Griechische Formelzeichen

$\alpha$	Druckkoeffizient
$\eta$	Dynamische Viskosität
$\eta_0$	Dynamische Viskosität, Ausgangszustand
$\theta$	Kontaktwinkel
$\mu$	Dämpfungskoeffizient
$\zeta$	Benetzungsgrad
$\rho$	Dichte
$\rho_G$	Dichte eines Gases
$\rho_L$	Dichte einer Flüssigkeit
$\sigma_{LG}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas
$\sigma_{LS}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Substrat
$\sigma_m$	Standardabweichung
$\sigma_{SG}$	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Gas
$\Sigma_a$	Aktivsumme
$\Sigma_p$	Passivsumme
$\tau$	Tortuosität
$\Phi$	Effektive Porosität
$\psi$	Neigungswinkel



# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangssituation

Die Energiewende dominiert die gegenwärtige energiepolitische Diskussion. Durch die Abkehr von fossilen Brennstoffen und die verstärkte Nutzung erneuerbarer Ressourcen soll der Ausstoß von Treibhausgasen reduziert werden. Die Energiewende ist – das zeigen die zwei folgenden Beispiele – untrennbar mit der Notwendigkeit verbunden, Energie zu speichern. Erstens können die fluktuierenden Mengen erneuerbarer Energien nur wirkungsvoll genutzt werden, wenn in Energiespeichern ausreichende Kapazitäten zur Zwischenspeicherung vorhanden sind (LOTT 2014). Zweitens ist die Elektrifizierung des Antriebsstrangs von Automobilen der am weitesten verbreitete technische Ansatz zur Substitution des Verbrennungsmotors (LIENKAMP 2016). Die Reichweite und der Komfort elektrisch angetriebener Fahrzeuge sind direkt abhängig von der Größe des Energiespeichers. Elektrochemische Energiespeicher sind in stationären und automobilen Anwendungen weit verbreitet (LEUTHNER 2013). Die Kernelemente eines elektrochemischen Energiespeichers – also einer Batterie – sind die darin verbauten Batteriezellen. In Energiespeichern von Elektrofahrzeugen und Stationärspeichern ist die Lithium-Ionen-Zelle (LIZ)<sup>1</sup> aktuell Stand der Technik und wird dies auch mittelfristig bleiben (GERSSEN-GONDELACH & FAAIJ 2012; SCROSATI & GARCHE 2010).

In elektronischen Kleingeräten wurde die LIZ erstmals 1991 eingesetzt. Die in diesen Geräten verbauten „Consumer-Zellen“ sind seitdem nicht mehr aus der Unterhaltungselektronik, der mobilen Kommunikation, kabellosen Werkzeugen und vielen weiteren Produkten wegzudenken (TARASCON & ARMAND 2001). Der Markt der Consumer-Zellen wird von asiatischen Herstellern beherrscht (ZHANG & RAMADASS 2013). Kleingeräte stellen jedoch andere Anforderungen an ihre Energiespeicher als Elektrofahrzeuge oder Stationärspeicher, weswegen in derartigen Energiespeichern vermehrt großformatige Zellen eingesetzt

---

<sup>1</sup>Zur Abgrenzung der Begriffe „Batterie“ und „Zelle“ wird auf Unterabschnitt 2.1.1 verwiesen.

# 1 Einleitung

---

werden, die sich gegenüber Consumer-Zellen u.a. durch höhere Speicherkapazitäten und längere Lebensdauer auszeichnen (LAMP 2013).

Die Herstellungsprozesse von Consumer-Zellen lassen sich nur bedingt auf größere Maßstäbe skalieren (SCHLICK ET AL. 2011, S. 23). Zudem müssen großformatige Zellen höheren Qualitätsansprüchen genügen. Daher ergeben sich nicht nur im Bereich der Zellherstellung, sondern auch im Bereich des Maschinen- und Anlagenbaus Chancen für die deutsche und europäische Industrie, die Technologieführerschaft zu erreichen (MAISER ET AL. 2014). Dazu empfahl die Nationale Plattform Elektromobilität (NPE), die aktuellen Zellgenerationen zu optimieren, hiermit Wissen aufzubauen und dieses auf kommende Zellgenerationen zu übertragen (NPE 2011, S. 19). Noch behindern die limitierte Speicherkapazität und die hohen Kosten großformatiger LIZ ihren flächendeckenden Einsatz (CATENACCI ET AL. 2013). In Forschung und Industrie werden daher große Anstrengungen unternommen, um die Qualität der Zellen zu steigern und sie gleichzeitig günstiger zu produzieren. Beides kann neben dem Einsatz neuer Elektrodenwerkstoffe auch durch verbesserte Produktionstechnologien erreicht werden. Laut SCHLICK ET AL. (2011, S. 16) werden etwa 50 % der Kosten des Batteriesystems von der Zellfertigung verursacht. Dementsprechend hoch ist das Potenzial, mittels verbesserter Produktionstechnologien durch erhöhte Produktivität und verringerte Ausschussraten Kosten zu senken (WOOD ET AL. 2013, S. 3). Auch die NPE (2016, S. 21 f.) fordert Effizienzsteigerungen in den Fertigungsprozessen.

Einer der Kernprozesse<sup>2</sup> der Zellherstellung ist die Befüllung der LIZ mit Elektrolytflüssigkeit (PETTINGER 2013). Dieser Prozess steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.

## 1.2 Motivation

Die Elektrolytflüssigkeit ist ein essentieller Bestandteil einer LIZ. Für die Funktion einer LIZ ist die homogene Verteilung der Elektrolytflüssigkeit in den

---

<sup>2</sup>Prozess: „Gesamtheit von aufeinander einwirkenden Vorgängen in einem System, durch die Materie, Energie und auch Informationen umgeformt, transportiert oder auch gespeichert werden.“ (VDI 3633, S. 15)

---

porösen Strukturen der Anode, der Kathode und des Separators der Zelle von entscheidender Bedeutung (REDDY & LINDEN 2011, S. 26.1 ff.). Nicht benetzte Zellbereiche können nicht an der elektrochemischen Zellreaktion teilnehmen und vermindern damit die Leistungseigenschaften der LIZ. Zudem verringert eine inhomogene Elektrolytverteilung die Lebensdauer der Zelle und beeinträchtigt zudem deren Sicherheit (PETTINGER 2013, S. 229). WESTERMEIER (2016) kommt nach einer Expertenbefragung zu dem Schluss, dass bei der Montage von LIZ (siehe Unterabschnitt 2.1.7) die Elektrolytbefüllung der Prozess mit dem höchsten Einfluss auf die Qualität der Zelle ist. Mit zunehmender Größe der LIZ steigt die Schwierigkeit der Elektrolytbefüllung (KNOCH & REINHART 2015). So muss mit steigender Zellgröße mehr Flüssigkeit dosiert werden. Die größte Herausforderung besteht darin, dass die Flüssigkeit längere Wege zurücklegen muss, um sich homogen im Zellstapel zu verteilen (JUNG ET AL. 2012, S. 1022).

Auf den ersten Blick erscheint es technisch wenig anspruchsvoll, wenige Milliliter einer Flüssigkeit in ein Zellgehäuse zu füllen. Jedoch wird in zahlreichen Veröffentlichungen auf die Schwierigkeit dieses Prozesses hingewiesen:

- Durch den Aufbau der Zellen (siehe Kapitel 2) ist die Zugänglichkeit der porösen Medien für die Flüssigkeit stark eingeschränkt (JUNG ET AL. 2012). Die Trägerfolien von Anode und Kathode können von der Flüssigkeit nicht durchdrungen werden. Zwischen den großflächigen metallischen Barrieren ergeben sich 200 bis 300  $\mu\text{m}$  dünne Spalte, die es zu füllen gilt. Die Spalte sind jedoch nicht leer, sondern besetzt von porösen Materialien unterschiedlicher Eigenschaften. (PETTINGER 2013)
- Die Durchmesser der mit Flüssigkeit zu füllenden Poren liegen im Bereich von Nano- bis Mikrometern. Die kapillaren Netzwerke in den porösen Medien sind zudem nicht linear aufgebaut, sondern verwunden (REDDY & LINDEN 2011), wodurch die Benetzung erschwert wird (CAI & YU 2011, S. 254).
- In den Porenstrukturen vorhandene Gase behindern die Aufnahme der Elektrolytflüssigkeit. Um die Gase zu entfernen, werden aufwendige Unterdruckprozesse angewendet (ZHANG & RAMADASS 2013, S. 334).
- Die eingesetzten Elektrolytflüssigkeiten weisen in der Regel hohe Dampfdrücke und niedrige Siedetemperaturen auf, was die Verarbeitung im

## 1 Einleitung

---

- Unterdruck erschwert (HARTNIG & SCHMIDT 2013; PETTINGER 2013).
- Die Durchführung des Prozesses wird durch die Neigung der Flüssigkeit zur Schaumbildung erschwert (MAISER ET AL. 2014; PETTINGER 2013).
  - Die Benetzbarkeit der porösen Medien, speziell des Separators (ARORA & ZHANG 2004; JUNG ET AL. 2012), ist eingeschränkt. Die Elektrolytflüssigkeit wird daher nur langsam von den Zelllagen aufgenommen.
  - Der zu tränkende Zellkörper befindet sich zum Zeitpunkt der Befüllung bereits im Zellgehäuse (TAGAWA & BRODD 2009). Da dort wenig freies Volumen zur Verfügung steht, muss die Flüssigkeit langsam oder in mehreren Schritten dosiert werden.

Die Eigenartigkeit der Elektrolytbefüllung bedingt, dass kaum Prozesswissen aus anderen Verfahren zum Abfüllen von Flüssigkeit übertragen werden kann. Zu den technologischen Herausforderungen kommen die hohen Kosten dieses Prozessschrittes hinzu. Die hohen Anteile der Befüllung und des anschließenden Wettings (siehe Abbildung 1.1) an den Kosten einer LIZ und das damit verbundene Potenzial von Kostensenkungen werden von WOOD ET AL. (2015) dargestellt. Demgegenüber fällt auf, dass die Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit bislang wissenschaftlich kaum behandelt wurde. Dies mag daran liegen, dass in der elektrochemischen Forschung kleine Zellen genutzt werden, bei denen die gleichmäßige Tränkung der Zelllagen aufgrund der geringen Zellgröße einfach zu erreichen ist. Das Wissen über industrielle Befüllungsprozesse unterliegt der Geheimhaltung und ist daher nicht zugänglich. Zwar gewähren diverse Patente Einblick in industrielle Prozesse, siehe hierzu Unterabschnitt 3.1.2, jedoch lässt der von den Patenten aufgespannte Lösungsraum darauf schließen, dass noch nicht verstanden wurde, welche Phänomene und Effekte den Prozess dominieren (KNOCHE ET AL. 2016a). Dies wird auch darauf zurückgeführt, dass der Befüllungsprozess nur unter hohem experimentellem Aufwand beobachtet werden kann. Aufgrund der hohen technischen und wirtschaftlichen Bedeutung der Elektrolytbefüllung hat der Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau (VDMA) die Reduktion der Befüllungstaktzeit als eine der primären Herausforderungen der Herstellung großformatiger Batterien identifiziert (MAISER ET AL. 2016, S. 51). Prozessverständnis ist die Grundlage für die zielgerichtete Verbesserung des Befüllungsprozesses (KNOCHE & REINHART 2015). Es ist daher geboten, den Prozess der Elektrolytbefüllung

---

wissenschaftlich zu untersuchen.

### **1.3 Betrachtungsraum der Arbeit**

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Betrachtung des Systems der Elektrolytbefüllung von LIZ. Unter einem System wird eine „abgegrenzte Anordnung von Elementen, die miteinander in Beziehung stehen“ (VDI 3633, S. 19) verstanden. Die Hauptbestandteile des Systems „Elektrolytbefüllung“ sind das zu befüllende Produkt, der durchzuführende Prozess sowie die benötigte Anlagentechnik. Abbildung 1.1 zeigt den Betrachtungsraum dieser Arbeit. Nachdem eine LIZ mit Elektrolytflüssigkeit befüllt wurde, ist das poröse Volumen noch nicht homogen benetzt. Die vollständige Tränkung der Poren des Zellstapels wird durch den auf die Befüllung folgenden Prozessschritt der Durchfeuchtung sichergestellt, der im Fachjargon als „Wetting“ bezeichnet wird. Die Systemgrenze zeigt, dass das Wetting nicht betrachtet wird. Dies ist auch der Tatsache geschuldet, dass sich noch keine elektrochemischen und materialwissenschaftlichen Methoden zur Charakterisierung des Wettings, die im Produktionsumfeld eingesetzt werden könnten, etablieren konnten. Befüllung und Wetting sind in der Literatur weder trennscharf noch einheitlich voneinander abgegrenzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden unter Befüllung alle Prozessschritte verstanden, die innerhalb der Befüllungsanlage durchgeführt werden. Zur Definition der Prozessschritte der Befüllung sowie der Abgrenzung gegenüber des Wettings wird auf Unterabschnitt 2.1.8 verwiesen.

Die Elektrolytbefüllung wird mit zunehmender Größe der Zelle technisch anspruchsvoller. Da zylindrische Zellen (siehe Abbildung 2.3) aus thermischen Gründen für großformatige Anwendungen mit hohen Leistungsanforderungen weniger gut geeignet sind (KAMPKER 2014, S. 55 f.), konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf prismatische Bauformen.

### **1.4 Allgemeine Zielsetzung**

Die bisherigen Ausführungen zeigen, dass das Prozessverständnis über die Elektrolytbefüllung von prismatischen LIZ erweitert werden muss. Dies ist

# 1 Einleitung

---

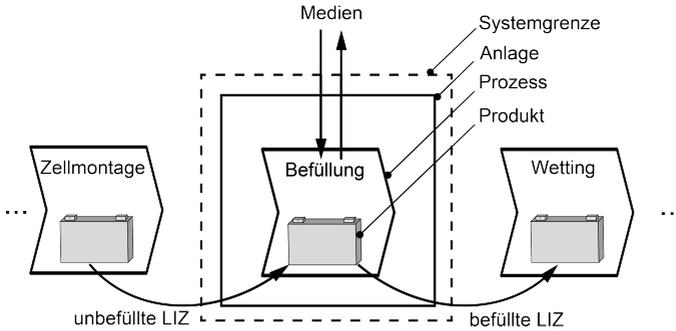


Abbildung 1.1: Das System Elektrolytbefüllung als Betrachtungsraum dieser Arbeit

die Voraussetzung für die technologische und wirtschaftliche Verbesserung dieses Fertigungsprozesses. Die vorliegende Arbeit soll daher einen Beitrag zur Erhöhung des Prozessverständnisses der Elektrolytbefüllung leisten. Diese allgemeine Zielsetzung wird in Kapitel 4 konkretisiert.

## 1.5 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 erläutert die Grundlagen, die für das Verständnis der in dieser Arbeit dargestellten Materie nötig sind. Kapitel 3 stellt den Stand der Erkenntnisse dar. In Kapitel 4 wird der Forschungsbedarf herausgearbeitet und die allgemeine Zielsetzung konkretisiert. Kapitel 5 schildert die erarbeitete Methode zur Visualisierung des Befüllungsprozesses und präsentiert die hiermit erzielten experimentellen Ergebnisse. In Kapitel 6 wird ein Modellierungsansatz erarbeitet, um das in der Literatur beschriebene Prozesswissen und die mittels Prozessvisualisierung erzielten Erkenntnisse methodisch abzubilden. Die Struktur des Systems Elektrolytbefüllung stellt Kapitel 7 dar. Darauf basierend wird in Kapitel 8 eine Methodik zur Auslegung des Befüllungsprozesses vorgestellt, an drei Fallbeispielen angewendet und technologisch sowie wirtschaftlich bewertet.

## 2 Grundlagen

Zum Verständnis der vorliegenden Arbeit sind Kenntnisse über die Funktionsweise und den Aufbau von LIZ, die Benetzungseigenschaften poröser Werkstoffe, die Handhabung von Flüssigkeiten und die Modellierung von Systemen nötig. Kapitel 2 beschreibt die entsprechenden Grundlagen, um Lesern, die mit den Themen nicht vertraut sind, den Einstieg zu ermöglichen. Für detaillierte Informationen wird auf die zitierten Werke verwiesen.

### 2.1 Lithium-Ionen-Technologie

#### 2.1.1 Vom Batteriesystem zur Batteriezelle

Der Aufbau eines Batteriesystems ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Grundsätzlich bestehen Batteriesysteme aus dem Batterie-Management-System (BMS) und einem oder mehreren Batteriemodulen (KAMPKER 2014, S.19). Das BMS steuert die Aufnahme und Abgabe elektrischer Leistung der Batteriemodule, die Temperierung der Module und die Kommunikation mit der übergeordneten Steuerung des Fahrzeugs oder des Stationärspeichers (KÖHLER 2013). Die Batteriemodule bestehen aus mechanisch und elektrisch miteinander verbundenen Batteriezellen (BIRKE & SCHIEMANN 2013). In vielen Fällen dient die Bodenplatte eines Moduls nicht nur der mechanischen Fixierung, sondern auch der Temperierung der einzelnen Batteriezellen. In der Regel verfügen Batteriemodule über keine eigene Steuerungslogik, stattdessen aber über Schnittstellen zum BMS. Eine Zelle stellt die kleinste funktionsfähige Einheit einer Batterie dar. Unter einer Zelle wird, wie von REDDY & LINDEN (2011, S. 1.3) definiert, ein Verbund aus Elektroden, Separatoren, Elektrolyt, Gehäuse und Polen verstanden. Eine Zelle weist keine Steuerungslogik auf. Ihre einzige Aufgabe ist die reversible elektrochemische Aufnahme, Speicherung und Abgabe elektrischer Energie. Die Zelle als elementarer Bestandteil eines jeden Batteriesystems steht im Zentrum dieser Arbeit. Die Begriffe Batteriezelle und Zelle werden synonym verwendet.

## 2 Grundlagen

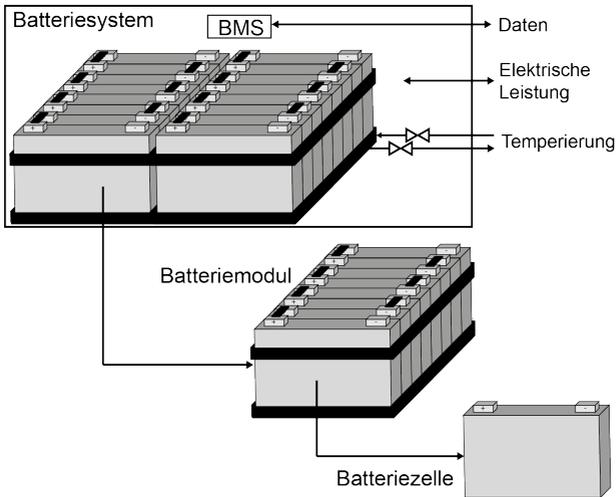


Abbildung 2.1: Aufbau einer Batterie nach VÄRYNEN & SALMINEN (2012)

### 2.1.2 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle

Die Funktionsweise einer LIZ folgt dem Grundprinzip einer elektrochemischen Zelle: Zwei Elektroden mit unterschiedlichem elektrochemischem Potenzial werden durch einen Ionenleiter, den Elektrolyten, miteinander in Verbindung gebracht. Dabei sind die beiden Elektroden meistens geometrisch durch einen Separator getrennt. Werden die Elektroden über einen äußeren Laststromkreis verbunden, wird das Aktivmaterial<sup>1</sup> der Anode unter Abgabe von Elektronen in den externen Stromkreis oxidiert, während das Aktivmaterial der Kathode unter Aufnahme von Elektronen reduziert wird (WINTER & BRODD 2004). Die Ionen fließen durch den Elektrolyten. In Primärzellen ist nur der beschriebene Entladevorgang möglich. Sekundärzellen können durch Umkehrung der Vorgänge in der Zelle auch geladen werden. (JOSSEN & WEYDANZ 2006)

Abbildung 2.2 veranschaulicht den Aufbau und die Funktionsweise einer LIZ. Zwischen den auf Metallelektroden aufgetragenen Aktivmaterialien der Elektro-

<sup>1</sup>Unter Aktivmaterial oder Aktivmasse wird ein Material verstanden, das innerhalb einer Batteriezelle mittels chemischer Reaktionen einen elektrischen Strom erzeugen kann (WINTER & BRODD 2004).

den befindet sich eine Lage des Separators. Der Separator stellt eine physikalische Barriere zur Vermeidung von Kurzschlüssen zwischen den Elektroden dar, muss aber für Ionen durchlässig sein. Die Abbildung zeigt Aufnahmen der Aktivmaterialschichten, die mittels Rasterelektronenmikroskopie erzielt wurden. Sowohl die Aktivmassen als auch der Separator sind porös und vom flüssigen Elektrolyten (nicht dargestellt) durchtränkt. Während des Entladevorgangs werden Lithiumatome am Aktivmaterial der Anode in Lithium-Ionen ( $\text{Li}^+$ ) und Elektronen ( $e^-$ ) getrennt. Während die Elektronen über den äußeren Stromkreis wandern, fließen die Lithium-Ionen durch den Elektrolyten zur Kathode. Dies ist in der Abbildung mithilfe der durchgezogenen Pfeile symbolisiert. Dort reagieren die Lithium-Ionen und die Elektronen zu neutralen Lithiumatomen und werden im Wirtsgitter gespeichert. Beim Ladevorgang kehren sich die beschriebenen Vorgänge um. Dies ist durch die unterbrochenen Pfeile dargestellt.

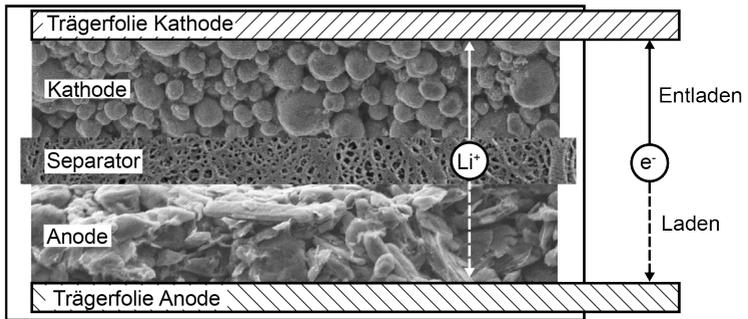


Abbildung 2.2: Prinzipdarstellung einer LIZ. Abbildung des Separators mit freundlicher Genehmigung der Brückner Maschinenbau GmbH

Das am weitesten verbreitete Anodenmaterial in LIZ ist Kohlenstoff (WURM ET AL. 2013). Der Entladevorgang lässt sich an der Anode daher mit



formulieren. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt in allgemeiner Form den Entladevorgang an der Kathode für die in LIZ eingesetzten Lithium-Metalloxide  $\text{LiMO}_z$  ( $z$  typischerweise gleich 2 oder 4). Der Platzhalter  $M$  kann unter Beachtung der Stöchiometrie an das tatsächlich eingesetzte Aktivma-

## 2 Grundlagen

---

material, auf das in Unterabschnitt 2.1.3 eingegangen wird, angepasst werden. Beim Laden kehren sich die Reaktionsgleichungen um. (SCROSATI & GARCHE 2010)



Zur Charakterisierung von LIZ existiert eine Vielzahl an Kennwerten. Die am weitesten verbreiteten Kennzahlen werden im Folgenden in Anlehnung an GOODENOUGH (2013) und JOSSEN & WEYDANZ (2006) definiert.

- Die **Kapazität** (Einheit:  $Ah$ ) beschreibt die Menge elektrischer Ladung, die von einer Zelle abgegeben werden kann. Die Kapazität hängt von den Betriebsbedingungen (u.a. Entladestrom, Entladeschlussspannung und Temperatur) sowie der Art und Menge der Aktivmaterialien ab. Wird die Kapazität auf die Masse bezogen, spricht man von „spezifischer Kapazität“.
- Die **Zellspannung** (Einheit:  $V$ ) bezeichnet die Klemmenspannung, die an den Polen der Zelle abgegriffen wird. Sie steigt in der Regel mit zunehmendem Ladezustand der Zelle und ist von Betriebsfaktoren wie Temperatur sowie Stromstärke abhängig. Typischerweise liegt die untere Spannungsgrenze von LIZ – abhängig vom eingesetzten Aktivmaterial und der Betriebsstrategie – zwischen 2,2 und 2,7 V, die obere Spannungsgrenze hingegen zwischen 3,7 und 4,2 V. Materialien mit höheren Spannungen (bis zu 5 V) gelten als Hochvolt-Systeme. Die Zellspannung bei einem Ladezustand von 50 % wird als mittlere Spannung bezeichnet.
- Die **Energie** (Einheit:  $Wh$ ) ist das Produkt aus Kapazität und mittlerer Spannung.
- Die **C-Rate** ist der per Definition einheitslose Quotient aus Strom und Kapazität einer Batterie. Wird beispielsweise eine Batterie mit der Kapazität von 5 Ah mit einem Strom der Stärke 10 A beaufschlagt, entspricht dies einer C-Rate von 2. Der Begriff „Ratenfestigkeit“ beschreibt, wie stark die nutzbare Kapazität einer LIZ durch hohe C-Raten eingeschränkt wird.
- Der **Innenwiderstand** (Einheit:  $\Omega$ ) einer Zelle ist keine fixierte Größe, sondern aufgrund des dynamischen Verhaltens der Zelle von deren Betrieb und zugleich von den jeweils angewandten Messmethoden abhängig. Messungen des Gleichstrom- bzw. Wechselstromwiderstandes können das dynamische Verhalten einer Zelle in der Regel nur unzureichend

---

abbilden. Im Gegensatz dazu liefert die Impedanzspektroskopie ein differenziertes Bild des Zellinnenwiderstands (JOSSEN & WEYDANZ 2006).

### 2.1.3 Elektrodenmaterialien einer Lithium-Ionen-Zelle

Das Standardmaterial für das Aktivmaterial der **Anode** ist Graphit. Die Lithium-Ionen werden zwischen den einzelnen Graphitlagen eingelagert (Interkalation). Graphit zeichnet sich durch eine hohe kalendarische sowie zyklische Stabilität aus. Die für Graphit typische plättchenartige Struktur zeigt Abbildung 2.2. Lithium-Titanat ist stabiler als Graphit, weist jedoch eine geringe spezifische Kapazität auf. Andere Materialien wie beispielsweise Lithium-Metall, Lithium-Legierungen sowie Lithium-Metalloxide sind vor allem aufgrund ihrer höheren spezifischen Kapazität attraktiv, bieten aber bisher nicht das gleiche Maß an Sicherheit und Stabilität (WURM ET AL. 2013). Anoden, die vollständig oder teilweise aus Silizium bestehen, stellen potenzielle Alternativen zum etablierten Graphit dar. (SU ET AL. 2014)

Bei der **Kathode** stehen mehr Aktivmaterialien zur Verfügung als bei der Anode. Es werden diverse Lithium-Metalloxide wie z.B. Lithiumcobaltoxid ( $LiCoO_2$ ), Lithiumnickeloxid ( $LiNiO_2$ ), Lithiumeisenphosphat ( $LiFePO_4$ ) oder das sogenannte Manganspinell ( $LiMn_2O_4$ ) eingesetzt. Zudem können wie bei  $Li(Ni, Mn, Co)O_2$  (NMC) auch mehrere Metalloxide kombiniert werden, um deren positive Eigenschaften in einem Material zu bündeln. Abbildung 2.2 zeigt die typische Struktur einer NMC-Kathode. Alle Materialien haben individuelle Stärken, Schwächen und strukturelle Eigenschaften. ANDRE ET AL. (2015) führen auf, welche Kathodenmaterialien in zukünftigen Zellgenerationen eingesetzt werden könnten.

Die pulverförmigen Edukte der Aktivmaterialien werden mit Leitzusätzen, Bindern und flüssigen Lösungsmitteln zu Pasten verarbeitet. Die Pasten werden auf dünne Metallfolien aufgetragen, die gleichzeitig als Trägermaterial und Stromableiter dienen. Aufgrund der Potenziallagen der Aktivmaterialien wird im Regelfall Kupfer für die Anode und Aluminium für die Kathode verwendet. Als Alternativen kommen weitere leitfähige, nicht reaktive Materialien sowie andere Materialstrukturen wie beispielsweise Streckmetalle infrage (JOSSEN & WEYDANZ 2006). Nach Verdampfung der Lösungsmittel verbleibt eine

## 2 Grundlagen

---

poröse Schichtstruktur, die die Durchdringung mit Elektrolyt und damit den Ionentransport ermöglicht.

### 2.1.4 Separatoren in Lithium-Ionen-Zellen

Der **Separator** hat die Funktion, elektrisch zu isolieren und muss für Lithium-Ionen durchlässig sein. Aus diesem Grund weisen Separatorfolien eine mikro-poröse Struktur auf: Sie erlaubt es, die Elektroden geometrisch und aufgrund der isolierenden Eigenschaften der Separatormaterialien auch elektrisch zu trennen. Gleichzeitig können die Poren des Separators mit Elektrolyt getränkt werden, wodurch ein Fluss von Lithium-Ionen zwischen den Elektroden ermöglicht wird. Die Sicherstellung dauerhafter elektrischer Isolation stellt hohe Anforderungen an die mechanische und chemische Stabilität der Separatoren. Zugleich soll durch eine geringe Dicke, eine geeignete Porenstruktur und eine hohe Elektrolytaufnahme eine hohe Durchlässigkeit für Lithium-Ionen erreicht werden (WEBER & ROTH 2013). Die am weitesten verbreiteten Materialien für Separatoren sind Polyolefine wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), die auch mehrlagig (PP-PE-PP) eingesetzt werden. Zudem werden sogenannte „keramische“ Separatoren eingesetzt. Diese bestehen aus einer Trägerschicht in Form eines Vlies, das in der Regel beidseitig dicht mit keramischen Partikeln beschichtet ist. Für Details zu den in LIZ eingesetzten Separatoren wird auf HUANG (2011) und ZHANG (2007) verwiesen.

### 2.1.5 Flüssigelektrolyte von Lithium-Ionen-Zellen

Ein Elektrolyt ist ein Stoff, der in wässriger oder nichtwässriger Lösung Ionen bildet (MORTIMER & MÜLLER 2001, S. 698; CZESLIK ET AL. 2010, S. 215). Das Lösungsmittel mit darin dissoziierten Ionen des Elektrolyten wird als Elektrolytlösung bezeichnet. Anstelle dieses Begriffs werden in der Fachliteratur zur Batterietechnik – so auch in der vorliegenden Arbeit – vereinfachend Elektrolyt oder Elektrolytflüssigkeit verwendet. Die primäre Aufgabe von Elektrolyten besteht im Ladungstransport in Form von Ionenbewegung (BROWN 2014). In LIZ handelt es sich bei den Ionen um Lithium-Kationen ( $Li^+$ ). Nicht-wässrige Flüssigelektrolyte sind in LIZ am weitesten verbreitet (UE ET AL. 2014, S. 94).

---

Diese sind in der Regel Mehrstoffgemische, die aus einem oder mehreren Lösungsmitteln, Additiven und Leitsalzen bestehen. Die Zusammensetzung wird dabei auf Ziele und Anwendungsbereiche der Zelle abgestimmt (XU 2004). Das **Lösungsmittel** dient als das Transportmedium der Ladungsträger. Die Elektrolytflüssigkeit muss überall in der Zelle über die gleichen Eigenschaften verfügen. Die einzelnen Bestandteile dürfen daher keine eigenen Phasen bilden und müssen homogen verteilt sein. Somit liegt die Hauptaufgabe der Lösungsmittel in der Solvation der (Lithium-)Salze: Das Leitsalz soll in seinen Ionen dissoziiert und in der Lösung stabilisiert vorliegen, um eine Rekombination zu verhindern (BROWN 2014). Um die Ionen in hoher Konzentration lösen zu können, muss das Lösungsmittel ein hohes Dipolmoment aufweisen. Um den Ionen transports zu ermöglichen und um die Zelllagen benetzen zu können, muss die Elektrolytflüssigkeit zudem eine niedrige Viskosität aufweisen (HARTNIG & SCHMIDT 2013). Aufgrund dieser und weiterer Anforderungen, die in der zitierten Literatur detailliert beschrieben werden, haben sich in LIZ organische Ester und Diester der Carbonsäure, so genannte Carbonate, durchgesetzt. Nach UE ET AL. (2014) sind die am weitesten verbreiteten Lösungsmittel Ethylencarbonat  $C_3H_4O_3$  (EC), Ethylmethylcarbonat  $C_4H_8O_3$  (EMC), Dimethylcarbonat  $C_3H_6O_3$  (DMC), Propylencarbonat  $C_4H_6O_3$  (PC) und Diethylcarbonat  $C_5H_{10}O_3$  (DEC). Üblicherweise werden zyklische Carbonate (EC, PC), die sich durch ein hohes Dipolmoment bei moderater Viskosität auszeichnen, mit offenkettigen Carbonaten (EMC, DMC, DEC) kombiniert, die moderate Dipolmomente bei niedriger Viskosität aufweisen (HARTNIG & SCHMIDT 2013, S. 64). Tabelle 2.1 zeigt die Strukturformeln der genannten Lösungsmittel mit ihren spezifischen Schmelz- und Siedepunkten sowie der Viskosität nach HU ET AL. (2015, S. 233) und REDDY & LINDEN (2011, S. 26.32).

Die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten wird vorrangig durch die **Leitsalze** sichergestellt. Salze sind ionische Verbindungen aus Nichtmetallen und Metallen, die „in Kristallgittern negativ geladene Anionen und positiv geladene Kationen enthalten“ (HOINKIS & LINDNER 2007, S. 33). Zum Aufbrechen der Ionenbindung, der Dissoziation, wird Energie benötigt. Nach Trennung kommt es im Lösungsmittel zur Solvation der Ionen (BROWN 2014). Das in LIZ am häufigsten eingesetzte Leitsalz ist Lithium-Hexafluorophosphat ( $LiPF_6$ ) (HENDERSON 2014). Nachteilige Eigenschaften von  $LiPF_6$  sind die sicherheits-

## 2 Grundlagen

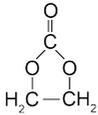
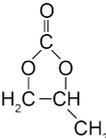
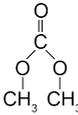
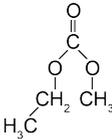
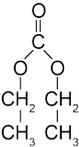
						
	Einheit	EC	PC	DMC	EMC	DEC
$T_b$	°C	248	242	90	109	126
$T_m$	°C	39	-48	4	-55	-43
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	1,41	1,21	1,07	1,0	0,97
$\eta$	mPa·s	1,86	2,5	0,59	0,65	0,75

Tabelle 2.1: Strukturformel, Siedetemperatur  $T_b$ , Schmelztemperatur  $T_m$ , Dichte  $\rho$  und Viskosität  $\eta$  ausgewählter Carbonate nach HU ET AL. (2015) und REDDY & LINDEN (2011).

kritische Instabilität bei hohen Temperaturen sowie die Wasserempfindlichkeit: Bereits in Kontakt mit Spuren von Wasser bildet sich hochkorrosiver Fluorwasserstoff (Flusssäure,  $HF$ ) (HARTNIG & SCHMIDT 2013). Fluorwasserstoff ist ein starkes Kontaktgift, sodass der Umgang mit dem Stoff besondere Sicherheitsvorkehrungen erfordert. Zudem darf  $HF$  nicht mit den Zellkomponenten reagieren. Die Reaktion mit Wasser muss durch geeignete technische und organisatorische Maßnahmen in der Zellproduktion ausgeschlossen werden. Trotz dieser kritischen Eigenschaften wird in kommerziell erhältlichen LIZ heute fast ausschließlich  $LiPF_6$  verwendet (ARAVINDAN ET AL. 2011).

Die dritte Substanzklasse bilden **Additive**, die zur gezielten Einstellung der Elektrolyteigenschaften eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Verbesserung der Leitfähigkeit, die Reduzierung der Viskosität oder das Binden von Verunreinigungen. Ferner dient der Einsatz von Additiven der gezielten Steuerung der funktionsrelevanten Deckschicht zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten, dem sogenannten „Solid-Electrolyte-Interface (SEI)“. Darüber hinaus werden Additive eingesetzt, um sicherheitskritisches Verhalten bei Über- oder Tiefentladung der Zelle zu verhindern. (ABE 2014)

Als **Alternativen zu den konventionellen Flüssigelektrolyten** können Polymerelektrolyte, Gel-Polymer-Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden. Polymerelektrolyte lösen das Leitsalz mittels langkettiger Polymere und haben den Vorteil einer höheren Stabilität. Das Risiko nadelförmiger Ab-

---

scheidung metallischen Lithiums (Dendritenbildung) wird vermindert, und beim Zellaufbau werden weder Separator noch Lösungsmittel benötigt (ZAREM & GRAPE 2014). Nachteilig ist die im Vergleich zum Flüssigelektrolyt geringere Ionenleitfähigkeit. In Gel-Polymer-Elektrolyten dienen die Polymere als mechanische Matrix für flüssige Elektrolytlösungen. Das so gelierte Elektrolyt zeichnet sich durch eine geringere Flüchtigkeit aus, wodurch die Entzündungsgefahr reduziert wird. Allerdings erhöht der Geliervorgang die Kosten, und die mit dem Einsatz von  $LiPF_6$  verbundenen Probleme bestehen weiterhin (HARTNIG & SCHMIDT 2013). Geringe Bedeutung haben reine Ionenflüssigkeiten. Hierunter werden bei Raumtemperatur flüssige Salze verstanden (ARMAND ET AL. 2009). Aufgrund der geringen Entflammbarkeit wird ihr Einsatz in LIZ intensiv untersucht. Jedoch sind die Leistungsparameter von Zellen mit ionischen Flüssigkeiten nicht vergleichbar mit herkömmlichen Flüssigelektrolyt-Zellen (MATSUMOTO 2014). Aus diesem Grund sind ionische Flüssigkeiten nicht weit verbreitet und werden im Folgenden nicht betrachtet. Auch LIZ mit Elektrolyten auf Festkörperbasis werden aufgrund der geringen Technologiereife hier nicht vertieft.

### **2.1.6 Aufbau großformatiger Lithium-Ionen-Zellen**

Die Kapazität einer Zelle ist primär abhängig von der Masse des eingesetzten Aktivmaterials von Anode und Kathode. Da die diffusive Mobilität der Lithium-Ionen innerhalb des Aktivmaterials mit zunehmender Schichtdicke abnimmt (ZHENG ET AL. 2012), können die Substratfolien nicht beliebig dick beschichtet werden. Um dennoch die angestrebten Kapazitäten zu erreichen, werden mehrere Elektrodenlagen wechselweise zu einem Zellstapel oder Zellwickel angeordnet. Die üblichsten Ausführungsformen von Zellkörpern und deren Herstellungsverfahren zeigt Abbildung 2.3. Verbreitete Verfahren sind das Rund- oder Flachwickeln kontinuierlicher Elektrodenbänder mit zwischenliegenden Separatoren und das Stapeln vorher vereinzelter Elektroden- und Separatorblätter. Eine weitere Möglichkeit der Stapelbildung stellt das Z-Stapeln dar. Hierbei werden die Elektrodenblätter ebenfalls einzeln aufeinander abgelegt, jedoch wird der kontinuierliche Separator nach jeder Elektrodenlage umgelenkt. Abhängig vom eingesetzten Separator, kann in einem zusätzlichen, optionalen

## 2 Grundlagen

Schritt durch Wärme- oder Druckapplikation der Separator auf die Elektroden laminiert werden. Weitere Varianten von Zellkörpern sind bei PETTINGER (2013, S. 226) erläutert. Um den Zellstapel mechanisch zu fixieren und elektrisch gegen das Zellgehäuse zu isolieren, werden oftmals Isolationsfolien um den fertigen Zellkörper gewickelt. Den verschiedenen Zellkörpern stehen drei Hauptbauformen von Zellgehäusen gegenüber. Aus dem Consumer-Bereich ist die Rundzelle bekannt. Hinzu kommen die prismatische Hardcasezelle und die prismatische Pouchzelle (auch als Folienzelle bezeichnet). In Elektrofahrzeugen sind alle genannten Ausführungsformen vorzufinden. Jede Ausführungsform bringt spezifische Vor- und Nachteile mit sich, auf welche beispielsweise von VAN SCHALKWIJK & SCROSATI (2002) und KAMPKER (2014) eingegangen wird. Während rund gewickelte Zellkörper nur in Rundzellen eingesetzt werden, können die weiteren Zellkörper fast beliebig mit den Ausführungen der Gehäusetypen variiert werden. Welche Kombinationen am weitesten verbreitet sind, zeigen die dick gezeichneten Pfeile in Abbildung 2.3. So werden in großformatigen Hardcasezellen am häufigsten flache Zellwickel gefunden, in Pouchzellen typischerweise Einzelblattstapel (KAMPKER 2014). Die Batterieproduktionslinie am Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*) der Technischen Universität München (TUM) fertigt Z-Stapel an, die anschließend entweder zu Pouch- oder Hardcasezellen montiert werden (WESTERMEIER & KNOCH 2014).

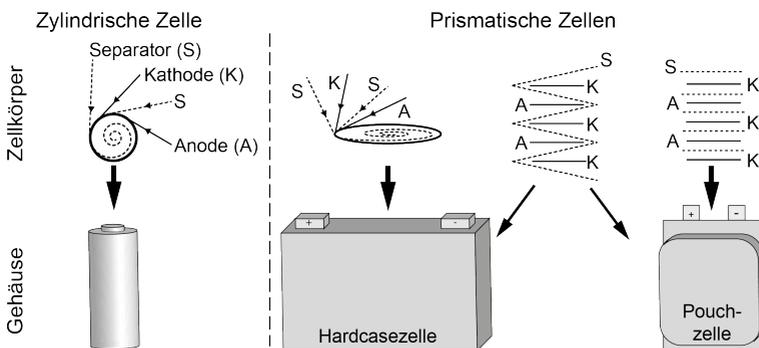


Abbildung 2.3: Stapelbildung und Zellbauformen. Darstellung der Wickelverfahren (von links: Rundwickeln, Flachwickeln, Z-Falten, Einzelblattstapeln) nach PETTINGER (2013)

---

### 2.1.7 Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen

Die Herstellung von LIZ lässt sich in die drei aufeinanderfolgenden Phasen der Elektrodenproduktion, der Zellmontage und der Formierung aufteilen (KAMPKER 2014, S. 20).

Die **Elektrodenherstellung** ist durch verfahrenstechnische Schritte gekennzeichnet. Die pulverförmigen Komponenten der jeweiligen Elektrode werden mit einem Lösungsmittel vermischt. Die pastöse Masse wird anschließend ein- oder beidseitig auf die Substratfolien aufgetragen. Beim darauf folgenden Trocknen wird das Lösungsmittel verdampft, sodass eine trockene, feste Schicht mit definierter Porosität und Dicke auf der Trägerfolie verbleibt. Nach der Trocknung wird die Elektrodenfolie kalandriert. Durch die Ausübung hoher Linien- oder Flächenlasten wird das Aktivmaterial komprimiert und so die finale Schichtstruktur erreicht. Zu Beginn der **Zellmontage** wird der Zellkörper erstellt. Auf die Verfahren und Bauformen wurde bereits in Abbildung 2.3 eingegangen. Der Zellkörper wird anschließend an die Zelleiter kontaktiert. Hierfür ist das Ultraschallschweißen das am weitesten verbreitete Verfahren (KAMPKER ET AL. 2013, S. 242). Der kontaktierte Zellstapel wird daraufhin in das Gehäuse verpackt. Das Gehäuse wird im Falle einer Pouchzelle versiegelt, im Falle einer Hardcasezelle verschweißt. Es verbleibt jedoch eine Befüllöffnung, über welche im nächsten Schritt die Elektrolytflüssigkeit in die Zelle dosiert wird. Der Ablauf des Befüllungsprozesses wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Zuletzt wird die Zelle versiegelt. Die genaue Durchführung der hier grob skizzierten Schritte ist in höchstem Maße abhängig vom Produktdesign. Tiefer gehende Informationen finden sich beispielsweise bei TAGAWA & BRODD (2009), KAMPKER (2014, S. 60 ff.) oder REDDY & LINDEN (2011, S. 26.41 ff.). Nach Abschluss der Montage weisen LIZ typischerweise Spannungen um 0 V auf. Erst durch die **Formierung** wird die Zelle auf Betriebsspannung gebracht. Als Formierung werden die ersten Lade- und Entladezyklen bezeichnet, während derer sich mit dem SEI eine passivierende Schicht auf der Anode ausbildet, die für die spätere Funktionalität der Zelle von großer Bedeutung ist. (TAGAWA & BRODD 2009, S. 192 f.)

### 2.1.8 Definition des Befüllungsprozesses

Um den Befüllungsprozess und seine Unterprozesse systematisch betrachten zu können, ist es zunächst notwendig, die Befüllung vom anschließenden Wetting abzugrenzen. In der Faserverbundtechnik werden Fließvorgänge mittels der Fließgeschwindigkeit unterschieden. Ein Makrofluss liegt bei hoher, ein Mikrofluss bei niedriger Fließgeschwindigkeit vor (HEIDER & GILLESPIE 2008). Wird diese Einteilung auf die Elektrolytbefüllung übertragen, so wird der Fluss der Elektrolytflüssigkeit im Totvolumen (nicht vom Zellkörper eingenommenes Volumen innerhalb des Gehäuses) der Zelle als Makrofluss bezeichnet. Der Elektrolyt wird mittels kapillarer Kräfte zwischen und in die Zelllagen aufgesogen. Dies erfolgt langsamer als der Fluss im Totvolumen und wird daher als Mesofluss bezeichnet. Insbesondere geschlossene Poren (vgl. Abschnitt 2.2) werden durch den Mesofluss nicht erreicht, sodass Gas im Zellkörper verbleibt. Gemäß WEDERSHOVEN (2010) sind Meso- und Makrofluss von viskosem Stofftransport geprägt. Die durch den Mesofluss nicht benetzten Bereiche werden durch den Mikrofluss getränkt, der auf Diffusion beruht und aufgrund der Konzentrationsgradienten über Phasengrenzflächen hinweg langsam verläuft. In dieser Arbeit ist die **Abgrenzung zwischen Befüllung und Wetting** in Anlehnung an obige Einteilung der Flussgeschwindigkeiten sowie an KNOCHE & REINHART (2015) wie folgt definiert:

- Die Elektrolytbefüllung hat zur Aufgabe, das erforderliche Elektrolytvolumen in die Zelle zu dosieren. Wenn das Totvolumen nicht groß genug ist, um das gesamte Elektrolytvolumen auf einmal aufzunehmen, muss die Zelle in mehreren Dosierschritten befüllt werden. Diese Dosierschritte werden durch Prozessschritte zur Stimulation der Benetzung unterbrochen, während derer die Elektrolytflüssigkeit vom Zellkörper zumindest teilweise aufgesaugt wird. Diese Unterschritte sind Bestandteil der Befüllung, da sie nötig sind, um das Elektrolytvolumen vollständig in die Zelle füllen zu können. Diese optionalen Iterationen sind in Abbildung 2.4 grafisch dargestellt. Da bei Pouchzellen der Versiegelungsschritt unter Vakuum durchgeführt wird und durch die Druckdifferenz die Elektrolytflüssigkeit zum Zellstapel gepresst wird, gilt auch dieser als Teilprozess der Befüllung. Es dominieren Makro- und Mesofluss.

- 
- Ist das benötigte Elektrolytvolumen in die Zelle dosiert und diese, wenn nötig, versiegelt, beginnt das Wetting. Ziel des Wettings ist es, die Elektrolytflüssigkeit homogen im Zellstapel zu verteilen, sodass jede Pore benetzt ist. Dies beruht auf diffusiven Vorgängen und wird daher als Mikrofluss klassifiziert.

Die Elektrolytbefüllung kann in mehrere **Unterprozesse** aufgegliedert werden. Diese sind in Abbildung 2.4 in Anlehnung an KNOCHE & REINHART (2015) dargestellt. Die Unterprozesse werden sequentiell mit optionalen Iterationen durchlaufen.

- Vorbereitung der Befüllung: Hierunter fallen alle Schritte, die vor der Dosierung durchlaufen werden. Beispielsweise wird die Vakuumkammer mit einem Inertgas geflutet, um unerwünschte Reaktionen der Elektrolytflüssigkeit mit dem Umgebungssauerstoff zu verhindern. Ebenso wird der Kammerdruck, bei dem die Flüssigkeit in die Zelle dosiert wird, eingestellt.
- Befüllen: Die Elektrolytflüssigkeit wird in die Zelle dosiert.
- Stimulation nach Befüllung: Hierunter fallen alle Maßnahmen, die die Aufnahme der Flüssigkeit in die Porenstruktur unterstützen. Dazu zählen beispielsweise Druckprofile, Wärmeeinbringung und im einfachsten Fall die Wartezeit, die benötigt wird, bis ein weiteres Teilvolumen dosiert werden kann.

Die folgenden Unterprozesse werden nur bei Pouchzellen durchgeführt.

- Vorbereitung der Siegelung: Der für die Siegelung benötigte Druck wird eingestellt und der Siegelbalken auf die benötigte Temperatur erwärmt.
- Siegelung: Die offene Seite des Pouchzelle wird durch Einbringung von Wärme unter mechanischem Druck versiegelt. Dies erfolgt in der Regel bei Unterdruck. Anschließend wird die Vakuumkammer belüftet.
- Stimulation nach Siegelung: In verschiedenen Patenten ist beschrieben, dass Druckwechselzyklen nach der Versiegelung die Absorption der Elektrolytflüssigkeit verbessern.

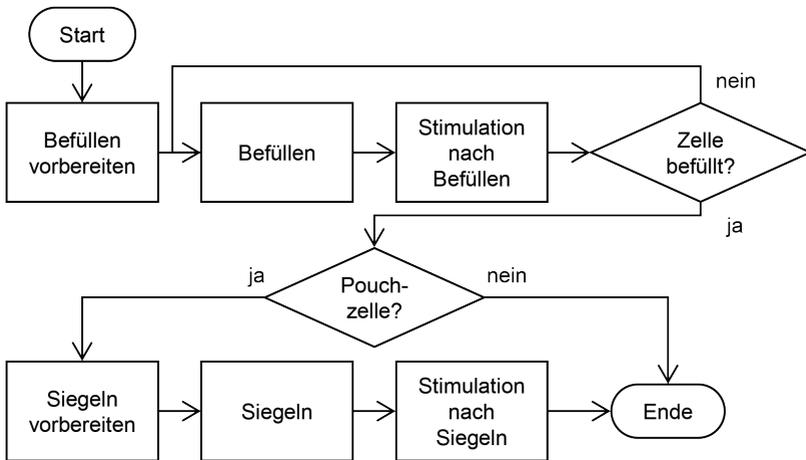


Abbildung 2.4: Die Unterprozesse der Befüllung in Anlehnung an KNOCHE & REINHART (2015) dargestellt als Programmablaufplan nach DIN 66 001

## 2.2 Eigenschaften poröser Werkstoffe

Ein poröses Medium besteht aus einer Festkörperphase und einer oder mehreren Fluidphasen, welche die Hohlräume der festen Phase einnehmen (VAFAI 2005). In LIZ besteht die Festkörperphase aus dem Aktivmaterial von Anode und Kathode mit Leitruß und Binder sowie dem Separator. Bei den Fluidphasen im Zellkörper handelt es sich um Gas, das im Verlauf der Befüllung und des Wettings sukzessive durch den flüssigen Elektrolyten verdrängt wird.

### 2.2.1 Geometrische Eigenschaften poröser Medien

Die Hohlräume eines porösen Werkstoffes werden, wie Abbildung 2.5 zeigt, in offene und geschlossene Poren unterteilt. GÖRNER & HÜBNER (1999) unterscheiden anhand des Porendurchmessers zwischen Mikroporen (Durchmesser < 2 nm), Mesoporen (2 nm bis 50 nm) und Makroporen (ab 50 nm).

Der Volumenanteil der Hohlräume am porösen Medium wird als Porosität bezeichnet. Die Gesamtporosität ist nach HOLZBECHER (1996, S. 27) das Verhältnis

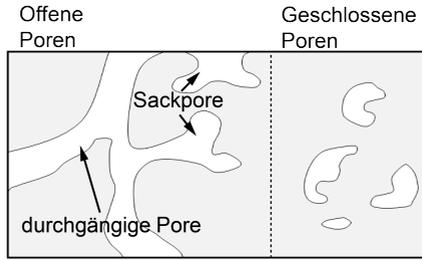


Abbildung 2.5: Porenarten nach WEDERSHOVEN (2010, S. 10)

von Porenvolumen zum Gesamtvolumen. Die effektive oder auch nutzbare Porosität  $\Phi$  beschreibt den Anteil eines porösen Mediums, der von einer Flüssigkeit tatsächlich eingenommen wird. Geschlossene Poren, die nicht getränkt werden können, werden hier nicht eingerechnet (MCKIBBIN 2005, S. 542 ff.). Im Parallelporenmodell, gezeigt in Abbildung 2.6, werden die Poren eines Körpers vereinfacht als Kapillaren mit unterschiedlichen Radien modelliert. Die Kapillaren liegen in gewundener Form vor und sind parallel zueinander angeordnet (MÜCKE 2008). Ist eine Pore gewunden, verlängert sich der Flusspfad  $L_f$  der Flüssigkeit zwischen zwei Punkten gegenüber der direkten Verbindung  $L_s$  (CAI & YU 2011). Das Verhältnis dieser zwei Größen wird als Tortuosität  $\tau$  bezeichnet:

$$\tau = \frac{L_f}{L_s} \quad (2.3)$$

Im Fall  $\tau = 1$  liegt ein ideal poröses Medium mit parallel angeordneten, geraden Poren vor, während poröse Medien mit  $\tau > 1$  einen erhöhten Flusswiderstand aufweisen (CAI & YU 2011; BEAR 1972).

Die effektive Porosität  $\Phi$  eines dreidimensionalen Mediums lässt sich mit

$$\Phi = \frac{V_p}{V_{ges}} = \frac{\tau \cdot \pi}{A_G} \sum_{i=1}^n r_i^2 \quad (2.4)$$

berechnen, wobei  $V_p$  das Porenvolumen,  $V_{ges}$  das Gesamtvolumen mit einer Grundfläche  $A_G$ ,  $r_i$  den Radius einer Pore  $i$  und  $n$  die Anzahl der Kapillaren bezeichnet (CAI & YU 2011, S. 258).

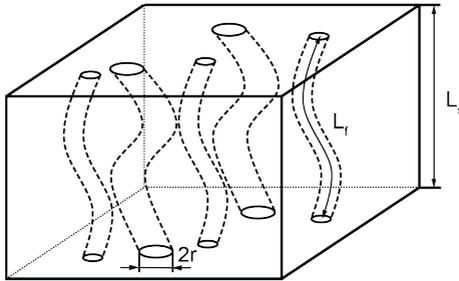


Abbildung 2.6: Parallelporenmodell mit gewundenen Kapillaren unterschiedlicher Durchmesser nach WEDERSHOVEN (2010, S. 10)

### 2.2.2 Benetzung von Oberflächen

Bei einem Benetzungsvorgang wird ein Flüssigkeitstropfen mit einer Festkörperoberfläche in Kontakt gebracht. Infolgedessen kommen zwischen den Phasen fest, flüssig und gasförmig die drei Grenzflächen fest-gasförmig (SG), flüssig-fest (LS) und flüssig-gasförmig (LG) zustande. Jede dieser Grenzflächen weist eine Grenzflächenspannung  $\sigma$  auf, die eine tangentielle Kraft zur Grenzflächenminimierung bewirkt. Die Grenzflächenspannung  $\sigma_{LG}$  wird auch als Oberflächenspannung bezeichnet. Die Güte der Benetzung kann anhand des Kontaktwinkels  $\theta$  zwischen dem Festkörper und dem applizierten Flüssigkeitstropfen, gezeigt in Abbildung 2.7, bewertet werden. Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto besser ist die Benetzung. Die Youngsche Gleichung

$$\sigma_{SG} = \sigma_{LS} + \sigma_{LG} \cdot \cos\theta \quad (2.5)$$

bringt die Grenzflächenspannungen an den jeweiligen Phasenübergängen und den Kontaktwinkel  $\theta$  in Relation. (CZESLIK ET AL. 2010, S. 201).

### 2.2.3 Tränkung poröser Medien

In porösen Werkstoffen bewirken die zuvor geschilderten Benetzungsvorgänge, dass Flüssigkeiten aufgesogen werden können. Dies ist der Kapillareffekt. Wird die untere Öffnung einer vertikalen Kapillare mit der Oberfläche einer benetzenden Flüssigkeit der Dichte  $\rho_L$  in Kontakt gebracht, bildet sich als Resultat

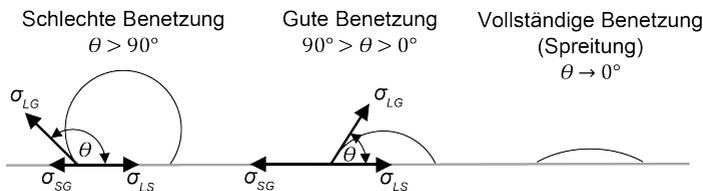


Abbildung 2.7: Unterschiedliche Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat nach GENNES ET AL. (2010)

der Wechselwirkung der Grenzflächenspannungen zwischen Flüssigkeit und dem Material der Kapillare eine Flüssigkeitssäule aus, die über das Flüssigkeitsniveau hinaus bis zur kapillaren Steighöhe  $h$  vordringt (STROPPE 2015, S. 120). Die Flüssigkeitssäule benetzt dabei die Innenfläche der Kapillare. Gegenüber dem Luftdruck der Umgebung bildet sich in der Kapillare ein Unterdruck, der das Emporsteigen der Flüssigkeit entlang der Innenwand unter Bildung eines konkaven Meniskus bewirkt (CZESLIK ET AL. 2010, S.201). Diese Erscheinung wird als Kapillaraszension bezeichnet und ist der Grund für den Anstieg von Flüssigkeiten in porösen Medien. Im Gegensatz dazu unterschreitet bei der Kapillardepresion eine nicht benetzende Flüssigkeit ( $\theta > 90^\circ$ ) das anfängliche Flüssigkeitsniveau, sodass ein konvexer Meniskus vorliegt. Der kapillare Fluss kommt zum Erliegen, wenn der Kapillardruck dem hydrostatischen Druck entspricht. Die aufgrund der Schwerkraft beschränkte kapillare Steighöhe  $h$  bei Umgebungsdruck lässt sich anhand der Gleichung

$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{LG} \cdot \cos\theta}{\rho_L \cdot g \cdot r} \quad (2.6)$$

mit der Erdbeschleunigung  $g$  berechnen (STROPPE 2015, S. 120). Ab dieser Höhe muss zur weiteren Tränkung ein zusätzlicher Druckgradient auf die Flüssigkeitssäule wirken.

### Anstieg einer Flüssigkeitssäule

Da in Gleichung 2.6 zeitunabhängige Größen verwendet werden, lässt sich damit nur der Endzustand kapillarer Tränkung in Form der kapillaren Steighöhe

## 2 Grundlagen

---

$h$  berechnen. Für den zeitlichen Verlauf des kapillaren Flüssigkeitsanstiegs, der zur Berechnung des Fortschritts der Elektrolytfront in der Zelle benötigt wird, muss deshalb die Impulsbilanz an einer Flüssigkeitssäule innerhalb einer Kapillare betrachtet werden. Nach FRIES & DREYER (2008, S. 260) werden dafür folgende Annahmen getroffen:

- Der Fluss innerhalb einer Kapillare ist eindimensional.
- Das aus der Kapillare verdrängte Luftvolumen verursacht keine Reibungs- und Trägheitseffekte.
- Es treten keine Trägheits- und Eintrittseffekte innerhalb des Flüssigkeitsreservoirs auf.
- Bei laminaren Strömungen kann der viskose Druckverlust innerhalb eines Röhrchens sowohl durch das Gesetz nach Hagen-Poiseuille als auch durch das Gesetz nach Darcy berechnet werden.
- Der Kapillardruck wird als konstant angenommen. Infolgedessen muss auch der Kontaktwinkel konstant sein.

Die Gleichung

$$\frac{2 \cdot \sigma_{LG} \cdot \cos\theta}{r} = \rho_L \cdot g \cdot h \cdot \sin\psi + \frac{8 \cdot \eta \cdot h \cdot \frac{dh}{dt}}{r^2} + \rho_L \frac{d(h \cdot \frac{dh}{dt})}{dt} \quad (2.7)$$

zeigt die Impulsbilanz an einer um den Winkel  $\psi$  geneigten Kapillare. Gleichung 2.7 besteht, von links nach rechts gelesen, aus einem Term für den Kapillardruck, einem Gravitationsterm, einem Druckverlustterm mit der dynamischen Viskosität  $\eta$  nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille sowie einem Trägheitsterm. Soll der Fluss innerhalb eines porösen Mediums statt in einem kapillaren Röhrchen berechnet werden, kann anstelle des viskosen Druckverlustterms nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille auch das Gesetz nach Darcy äquivalent in Gleichung 2.7 verwendet werden (FRIES & DREYER 2008).

LUCAS (1918) und WASHBURN (1921) beschreiben eine analytische Lösung der Gleichung 2.7. Bei dieser können Trägheits- und Gravitationsterm vernachlässigt werden, wenn sich die Kapillare in der Horizontalen befindet oder nur der initiale Anstieg der Flüssigkeitssäule analysiert wird. WASHBURN (1921) geht dabei von dem in Unterabschnitt 2.2.1 vorgestellten Porenmodell aus. Es werden jedoch parallele Kapillaren, die jeweils den gleichen Radius besit-

---

zen, angenommen. Gleichung 2.8 ist als „Lucas-Washburn-Gleichung“ bekannt. Mit

$$h(t) = h_0 + \sqrt{\frac{\sigma_{LG} \cdot r \cdot \cos\theta \cdot t}{2 \cdot \eta}} = h_0 + K \cdot t^{0,5} \quad (2.8)$$

kann der zeitliche Verlauf kapillarer Tränkung mit der Anfangssteighöhe  $h_0$  berechnet werden. Der Faktor  $K$  beschreibt die Permeabilität einer Flüssigkeit in einem porösen Medium. Je höher die Permeabilität ist, desto schneller verläuft der Fluss innerhalb des porösen Mediums (GENNES ET AL. 2010). Der auch experimentell feststellbare, initial sehr rasche Fortschritt der Flüssigkeitssäule wird mit Gleichung 2.8 wiedergegeben. Die Lucas-Washburn-Gleichung wird in den Veröffentlichungen, die die Benetzbarkeit von Zelllagen thematisieren, verwendet (siehe Abschnitt 3.2) und hierfür durch die Annahme von  $h_0 = 0$  weiter vereinfacht.

### Präzisierung der Lucas-Washburn-Gleichung

Die klassische Lucas-Washburn-Gleichung in der Form

$$h(t) = h_0 + K \cdot t^k \quad (2.9)$$

mit dem Zeitexponenten  $k = 0,5$  ist eine starke Vereinfachung der Kapillaritätseffekte in porösen Werkstoffen (CAI & YU 2011). Es wurden jedoch zahlreiche Ansätze veröffentlicht, die das komplexe Phänomen der Flüssigkeitsaufnahme in poröse Strukturen physikalisch und mathematisch korrekt beschreiben sollen (GENNES ET AL. 2010). Kapillaren liegen in porösen Medien in der Regel nicht als zylindrische Röhren mit gleichen Durchmessern vor, sondern in gewundener Form mit ungleichmäßigen Durchmessern. Dies beeinflusst den Tränkprozess von porösen Medien entscheidend. BENAVENTE ET AL. (2002) adaptieren die Lucas-Washburn-Gleichung durch die Einführung von Formfaktoren so, dass die Mikrostruktur der porösen Medien Beachtung findet. CAI & YU (2011) thematisieren die anhand von Experimenten mit unterschiedlichen Medien nachgewiesene Abweichung des Exponenten  $k$  vom ursprünglichen Wert aus der Lucas-Washburn-Gleichung und geben eine Tabelle mit Werten von  $k$  für verschiedene poröse Medien an. FRIES & DREYER (2008) zeigen, dass die Lucas-Washburn-Gleichung mit einem Fehler von bis zu 3,7% behaftet

## 2 Grundlagen

---

ist, wenn vertikale Flüssigkeitssäulen betrachtet werden, deren Steighöhe bis zu 10 % der maximal erreichbaren Flüssigkeitssäulenhöhe beträgt. Basierend auf Arbeiten von ZHMUD ET AL. (2000) stellen FRIES & DREYER (2008) eine erweiterte analytische Lösung vor, welche Trägheits- und Gravitationsterme berücksichtigt. Die Gleichung

$$h(t) = \frac{a}{b} \cdot (1 - e^{-b^2 \cdot \frac{t}{a}}) \quad (2.10)$$

mit a und b definiert als

$$a = \frac{\sigma_{LG} \cdot r \cdot \cos\theta}{4 \cdot \eta} \quad (2.11)$$

$$b = \frac{\rho_L \cdot g \cdot r^2 \cdot \sin\psi}{8 \cdot \eta} \quad (2.12)$$

beschreibt den Verlauf des Flüssigkeitsanstiegs für größere Zeitintervalle.

### Fraktale Grenzflächen zwischen Fluiden unterschiedlicher Viskosität

Beim Anstieg der Flüssigkeit im Zellkörper wird ein Fluid (Gas) durch ein zweites Fluid (Elektrolytflüssigkeit) verdrängt. An der Grenzfläche zwischen Fluiden unterschiedlicher Viskosität wird durch ein Ungleichgewicht zwischen den Kräften, die aufgrund der Viskosität und des Kapillareffektes entstehen, die sogenannte „Saffman-Taylor-Instabilität“ hervorgerufen (SAFFMAN & TAYLOR 1958). Diese Instabilität bewirkt eine fraktale Struktur der Grenzfläche zwischen sich ausbreitendem und verdrängtem Fluid. Die Saffman-Taylor-Instabilität wird in dünnen Spalten wie beispielsweise der Hele-Shaw-Zelle beobachtet und zudem auch als Modell für die Strömung in porösen Medien herangezogen (LINDNER ET AL. 2000, S. A477).

Ein Sonderfall der Saffman-Taylor-Instabilität ist das „Viscous Fingering“, bei dem die Grenzfläche charakteristische, Finger-förmige Strukturen ausbildet (SAFFMAN 1986). Manche in Kapitel 5 gezeigte Abbildungen, wie beispielsweise Abbildung 5.14 (rechts) mögen entfernt an Viscous Fingering erinnern. Voraussetzung für das Auftreten der Saffman-Taylor-Instabilität ist, dass die verdrängende Flüssigkeit eine niedrigere Viskosität aufweist als die verdrängte (SAFFMAN & TAYLOR 1958). Bei der Elektrolytbefüllung liegt jedoch der

---

umgekehrte Fall vor. Die Saffman-Taylor-Instabilität wird daher als irrelevant betrachtet und hier nicht weiter vorgestellt.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf dem Anstieg der Flüssigkeit im Zellstapel. Die Strömung des Fluids im getränkten porösen Medium oder zwischen zwei ebenen Platten mit sehr kleinem Abstand – beides beispielsweise von SPURK & AKSEL (2010, S. 278 ff.) beschrieben – ist für den weiteren Verlauf nicht von Belang und wird daher hier nicht vertieft.

## **2.3 Abfüllen von Flüssigkeiten**

In diesem Abschnitt werden die relevanten Begriffe für die Handhabung flüssiger Produkte definiert. Es wird erläutert, welche Effekte während des Befüllungsprozesses auf die Flüssigkeit wirken. Einen Überblick über Dosier- und Abfüllverfahren für allgemeine technische Anwendungen geben VETTER (2002) und DRECHSEL & VETTER (2008). Auf Abfüllprozesse der Getränkeindustrie gehen beispielsweise BLÜML & FISCHER (2009) ein.

### **2.3.1 Begriffsdefinitionen**

Füllen ist in der Norm DIN 8593-2 als Fügeprozess klassifiziert und unter Ordnungsnummer 4.2 definiert als „Sammelbenennung für das Einbringen von (...) Stoffen (...) in hohle oder poröse Körper“. Präzisierend wird der Begriff Einfüllen unter Ordnungsnummer 4.2.1 als das „Einbringen von gas- bzw. dampfförmigem, flüssigem oder festem Stoff in hohle Körper“ definiert. Der Begriff Tränken ist unter Ordnungsnummer 4.2.2 als das „Ausfüllen eines porenhaltigen oder eines aus faserigem Stoff bestehenden Körpers mit einem flüssigen Stoff“ definiert (DIN 8593-2). Die Elektrolytbefüllung ist also gekennzeichnet durch Einfüllen und simultan stattfindendes Tränken.

Nach VETTER (2002, S. 2 ff.) fasst der Begriff „Dosieren“ die Abgrenzung der zu dosierenden Komponente aus einem Vorrat, das Fördern des Dosierguts und das Regeln (bzw. das Einstellen) des Sollwertes anhand einer externen Messgröße zusammen. Dieses Begriffsverständnis wird dem weiteren Verlauf der Arbeit zugrunde gelegt.

### 2.3.2 Beeinflussung der Flüssigkeit durch die Verarbeitung

In Unterabschnitt 2.2.3 wurde gezeigt, dass die Tränkung des Zellstapels maßgeblich von der Viskosität und der Oberflächenspannung der Elektrolytflüssigkeit beeinflusst wird. Neben dem Mengenverhältnis von offenkettigen zu zyklischen Carbonaten ist die Viskosität  $\eta$  der Elektrolytflüssigkeit von ihrer Temperatur  $T$  abhängig, was von der Andrade-Arrhenius-Beziehung

$$\eta(T) = C \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (2.13)$$

mit der molaren Aktivierungsenergie  $E_A$ , einer Materialkonstante  $C$  und der universellen Gaskonstante  $R$  beschrieben wird (SCHENK ET AL. 2014, S. 106). Mit zunehmender Temperatur nimmt die Viskosität ab, wodurch die Kriechenschaften des Elektrolyten positiv beeinflusst werden. Da der Elektrolyt im Befüllungsprozess unterschiedlichen Kammerdrücken ausgesetzt sein kann, ist die Druckabhängigkeit der Viskosität zu betrachten. Steigt der Druck  $p$  auf eine Flüssigkeit an, erhöht sich ihre ursprüngliche Viskosität  $\eta_0$  auf

$$\eta(p) = \eta_0 \cdot e^{\alpha \cdot p} \quad (2.14)$$

mit dem materialabhängigen Druckkoeffizienten  $\alpha$ . Die Druckabhängigkeit der Viskosität von Elektrolyten für LIZ wurde noch nicht untersucht. Zyklische und ringförmige Kohlenwasserstoffe mit Einfachbindungen (Alkane und Zyklo-Alkane) weisen Druckkoeffizienten zwischen 0,0017 und 0,0035 1/bar auf, weshalb die Viskosität erst bei hohen Drücken signifikant ansteigt (WATTER 2015, S. 13 f.). Die Elektrolytflüssigkeit wird zumeist im Unterdruck abgefüllt. Zudem können in LIZ nicht zuletzt wegen des Berstventils im Gehäusedeckel von Hardcasezellen oder der mechanisch instabilen Folienverpackungen keine Drücke auftreten, die oberhalb von etwa 10 bar liegen (KRITZER & NAHRWOLD 2013, S. 124 f.). Die Druckabhängigkeit der Viskosität wird daher im Folgenden vernachlässigt. Neben der Viskosität  $\eta$  ändert sich auch die Oberflächenspannung  $\sigma_{LG}$  des Elektrolyten, wenn die Elektrolyttemperatur variiert wird. Diesen Zusammenhang beschreibt die Eötvös-Gleichung

$$\sigma_{LG} \cdot V_M^{2/3} = K_E \cdot (T_k - T) \quad (2.15)$$

---

mit dem molaren Volumen  $V_M$ , der kritischen Temperatur  $T_k$  und der Eötvös-Konstante  $K_E$  (SCHENK ET AL. 2014, S. 92). Mit sinkender Temperatur steigt die Oberflächenspannung des Elektrolyten, wodurch sich seine Benetzungseigenschaften verschlechtern.

### 2.3.3 Phasenumwandlungen

Bei der Befüllung wird die Flüssigkeit einer Umgebung aus Inertgas oder Umgebungsluft ausgesetzt. Es liegt also ein Mehrstoffsystem vor. In einem Mehrstoffsystem ist die Flüssigkeit bestrebt, das Gasvolumen durch Verdunstung mit ihrem Dampf zu sättigen, bis der Sättigungsdampfdruck erreicht ist. In isobaren Systemen erhöht Wärmezufuhr die Verdunstungsgeschwindigkeit. Wird die Flüssigkeit über ihre Siedetemperatur erhitzt, startet im gesamten Flüssigkeitsvolumen der Verdampfungsprozess. Die Siedetemperatur  $T_s(p)$  eines Stoffes steigt mit wachsendem Druck an, während der dazugehörige Sättigungsdampfdruck  $p_s(T)$  mit steigender Temperatur sinkt (BAEHR & KABELAC 2012, S. 181 ff.). Ist für den Phasenübergang die Grenzfläche zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase nicht ausreichend, bilden sich im Inneren des Flüssigkeitsvolumens Dampfblasen, die den Phasenübergang durch weitere Phasengrenzflächen unterstützen. DÖRING ET AL. (2012, S. 113) bezeichnet das Sieden einer Flüssigkeit auch als „Blasenverdampfung“. Da der Verdunstungsprozess an der Flüssigkeitsoberfläche diffusionsgesteuert ist, läuft er im Vergleich zum Sieden langsam ab. Kondensation ist die Umkehrung des Siedens; Tauen die Umkehrung des Verdunstens. Bei der Kondensation und beim Tauen erhöht sich ab dem Eintritt in das Nassdampfgebiet der Flüssigkeitsanteil unter Bildung von Flüssigkeitströpfchen (DÖRING ET AL. 2012, S. 114).

Die Bildung von Gasblasen während des Siedens ist eine thermodynamische Form der Blasenbildung. Ein weiterer Mechanismus der Blasenbildung beruht auf der Abnahme der Gaslöslichkeit in der Flüssigkeit. Elektrolytflüssigkeiten werden typischerweise unter Inertgasatmosphäre produziert und gelagert (BASF 2015). Die umgebenden Gase werden dabei in der Flüssigkeit gelöst.

## 2 Grundlagen

---

Die Absorption von Gasen in einer ideal verdünnten Lösung wird durch das Henrysche Löslichkeitsgesetz beschrieben:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot H_{i,LM}^{xp}(T, p_i) \quad (2.16)$$

Das Produkt aus Molenbruch  $y_i$  des Gases  $i$  im Gasgemisch oberhalb der Flüssigkeit und dem Druck  $p$  ist der Partialdruck des Gases. Dieser Ausdruck entspricht im Gleichgewichtszustand dem Produkt aus dem Stoffmengenanteil  $x_i$  des Gases  $i$  in der Flüssigkeit und dem Henry-Koeffizienten  $H_{i,LM}^{xp}(T, p_i)$ , der die Löslichkeit des Gases  $i$  in einem Lösungsmittel  $LM$  beschreibt. Der Henry-Koeffizient hängt von den betrachteten Stoffen, der Temperatur  $T$  und dem Partialdruck  $p_i$  des betrachteten Gases in der Umgebung des Lösungsmittels ab. Durch Druckerhöhung kann die Flüssigkeit bei konstanter Temperatur mit mehr Gasmolekülen gesättigt werden. Durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck nimmt die Löslichkeit dagegen ab. (LUCKAS & KRISSMANN 2013, S. 28 ff.)

Sinkt während der Evakuierung des Zellinnenraums der Partialdruck  $p_i$  eines im Elektrolyten gelösten Gases in der Umgebung, nimmt auch die Löslichkeit der Gasmoleküle innerhalb der Flüssigkeit ab und es bilden sich Blasen.

### 2.3.4 Blasen in Flüssigkeiten

In Kapitel 5 wird gezeigt, dass während der Elektrolytbefüllung Gasblasen im Zellkörper entstehen. Die Grundlagen zu den dort beobachteten Effekten werden im Folgenden erläutert.

Blasen steigen in Flüssigkeiten durch den Unterschied zwischen den Dichten der Flüssigkeit  $\rho_L$  und des Gases  $\rho_G$  auf. Der Dichteunterschied bewirkt die Auftriebskraft

$$F_A = \frac{4 \cdot r_B^3 \cdot \pi}{3} (\rho_L - \rho_G) g \quad (2.17)$$

mit dem Blasenradius  $r_B$ . Der Auftriebskraft wirkt durch die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit nach dem Stokes'schen Gesetz eine Widerstandskraft

$$F_W = 6 \cdot \pi \cdot r_B \cdot \eta \cdot w_B \quad (2.18)$$

---

entgegen. Die stationäre Aufstiegs­geschwindigkeit einer Blase in einer ruhen­den Flüssigkeit  $w_B$  kann mit

$$w_B = \frac{2 \cdot r_B^2 \cdot g}{9\eta} (\rho_L - \rho_G) \quad (2.19)$$

für kugelförmige, kleine Blasen und Blasenreynoldszahlen  $Re < 1$  nach Gleichung 2.20 angenähert werden.

$$Re = \frac{2 \cdot \rho_G \cdot w_B \cdot r_B}{\eta} \quad (2.20)$$

Für weitere Informationen zu Zweiphasenströmungen und Modelle mit anderen Gültigkeitsbereichen wird auf GAUDLITZ (2008) und BRAUER (1971) verwiesen.

Neben ihrer Tendenz, zur Oberfläche aufzusteigen, zeichnen sich Blasen dadurch aus, dass sie sich durch Koaleszenz oder Disproportionierung in der Flüssigkeit zusammenschließen. Die **Koaleszenz** beschreibt das Verschmelzen von zwei oder mehreren Blasen zu einer Einheit, deren Gesamtoberfläche kleiner ist als die Summe der einzelnen Blasenoberflächen (DROGARIS 1983). Die Koaleszenz beruht auf der Ausdünnung einer Flüssigkeitslamelle zwischen zwei Gasblasen und wird in drei Phasen unterteilt (SCHRAMM 2014, S. 18):

1. Unter dem Einfluss von äußeren Kräften bewegen sich zwei Blasen aufeinander zu und bilden zwischen ihnen eine dünne Flüssigkeitslamelle aus, welche den direkten Kontakt der beiden Gasblasen verhindert.
2. Gravitations- und Kapillarkräfte lassen die Flüssigkeit aus der Lamelle abfließen und die Lamelle ausdünnen.
3. Bei Unterschreitung einer kritischen Lamellendicke reißt der Flüssigkeitsfilm und die beiden Gasblasen verschmelzen.

Nach LEE & FAN (2002, S. 165) wird die Geschwindigkeit der Koaleszenz vornehmlich durch die zweite Phase bestimmt und kann mit der Abflussrate  $ds/dt$  aus einer Flüssigkeitslamelle der Dicke  $s$  nach

$$\frac{ds}{dt} = \frac{8 \cdot \pi \cdot F \cdot s^3}{2 \cdot A_k^2 \cdot \eta} \quad (2.21)$$

## 2 Grundlagen

---

mit der auf die Lamelle wirkenden Kraft  $F$  und der Kontaktfläche  $A_k$  approximiert werden. Die Lamelle bildet sich über die Kontaktfläche mit vereinfachend als homogen angenommener Dicke aus, siehe Abbildung 2.8.

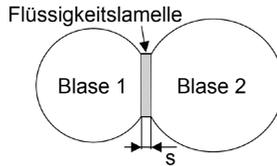


Abbildung 2.8: Flüssigkeitslamelle der Dicke  $s$  über die Kontaktfläche  $A_k$  zweier Gasblasen in einem flüssigen Medium nach KRALCHEVSKY ET AL. (2009)

Die **Disproportionierung** beschreibt das durch Diffusion hervorgerufene Anwachsen einer Blase. Der Innendruck einer Blase ist größer als der Druck der Umgebung. Die Druckdifferenz zwischen Innendruck und Umgebung  $\Delta p$  berechnet sich nach der Laplace-Gleichung:

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma_{LG}}{2 \cdot r_B} \quad (2.22)$$

In kleinen Blasen ist der Druck demzufolge höher als in größeren Blasen. Da die Löslichkeit von Gas in Flüssigkeit nach Gleichung 2.16 druckabhängig ist, besteht zwischen großen und kleinen Blasen ein Konzentrationsgradient, der die Diffusion von Gasmolekülen initiiert. Infolgedessen wächst das Volumen der großen Blase auf Kosten der kleinen Blase an. (FISCHER 2001)

### 2.4 Modellierung von Systemen

In Kapitel 6 wird ein Modell der Ursache-Wirkungs-Beziehungen der Elektrolytbefüllung, und in Kapitel 7 ein Systemmodell der Elektrolytbefüllung vorgestellt. Bei ersterem liegt der Schwerpunkt auf der Abbildung des dynamischen Verhaltens der Prozesseffekte, die während der Befüllung auftreten. Hierfür wird die Methode „System Dynamics“ angewendet. Das Systemmodell hingegen beschreibt in erster Linie den Aufbau des gesamten Systems der Elektrolytbefüllung und das Verhalten der einzelnen Systemkomponenten. Die

---

Systems Modeling Language (SysML) ist eine etablierte Methode zur Beschreibung von Systemen und wird daher auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet. Die folgenden Unterabschnitte führen in die Grundlagen der beiden genannten Modellierungsmethoden ein.

### 2.4.1 Begriffsdefinitionen

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) definiert den Begriff **Modell** in der Richtlinie VDI 3633 als die „vereinfachte Nachbildung eines geplanten oder existierenden Systems mit seinen Prozessen in einem anderen begrifflichen oder gegenständlichen System.“ Eine **Simulation** ist definiert als ein „Verfahren zur Nachbildung eines Systems mit seinen dynamischen Prozessen in einem experimentierbaren Modell, um zu Erkenntnissen zu gelangen, die auf die Wirklichkeit übertragbar sind“. (VDI 3633, S. 11 ff.)

LINDEMANN (2009) erweitert die in Abschnitt 1.3 aufgeführte Definition des Begriffs **System** aus der Richtlinie VDI 3633 um Eingangs- und Ausgangsgrößen, die ein System mit seiner Umwelt verbinden. BOSSEL (2004) führt zwei weitere Aspekte an: Ein System muss einen erkennbaren Zweck erfüllen (Systemzweck). Werden Elemente des Systems entfernt, kann das System die Funktionen zur Erfüllung des Zwecks nicht mehr erfüllen (Systemintegrität).

Die geistige Auseinandersetzung mit Systemen wird als **Systemdenken** bezeichnet. Hierunter wird ein „interdisziplinäres Erkenntnismodell (verstanden), in dem Systeme zur Beschreibung und Erklärung unterschiedlich komplexer Phänomene herangezogen werden; (die) Analyse von Strukturen und Funktionen erlaubt Vorhersagen über das Systemverhalten.“ (LINDEMANN 2009, S. 334). BOSSEL (2004, S. 16) unterscheidet zwei prinzipiell verschiedene Herangehensweisen, um das Verhalten von Systemen darzustellen. Abbildung 2.9 illustriert die zwei Ansätze. Erstens kann durch Beobachtung des Verhaltens des realen Systems eine umfassende Verhaltensbeschreibung abgeleitet werden. Das System wird dabei als Black Box betrachtet und seine Reaktion (Output) auf äußere Einflüsse (Input) durch geeignete mathematische Funktionen beschrieben. Hierfür ist eine Vielzahl quantitativer Daten erforderlich. Die für das Verhalten relevanten Funktionen und Einzelheiten – also die Geschehnisse im Inneren der Black Box – werden nicht durchdrungen. Dieser Ansatz, in Abbildung 2.9 links

## 2 Grundlagen

unten dargestellt, wird als „system- oder verhaltensbeschreibend“ bezeichnet. Zweitens kann das reale System durch die Nachbildung seiner Wirkungsweise modelliert werden. Dieser Ansatz wird als „system- oder verhaltensklärend“ bezeichnet (BOSSEL 2004, S. 21). Das System wird von einer undurchsichtigen Black Box zu einer „Glass Box“, deren Elemente und Prozesse erkennbar sind. Hierfür muss ein Modell entwickelt werden, das die Wirkungsstrukturen des betrachteten Systems darstellt – gezeigt in Abbildung 2.9 unten rechts. Dieser Ansatz setzt voraus, dass die Funktionsweise des Systems deutlich besser verstanden wird als es beim Black-Box-Ansatz nötig ist. Im Gegenzug werden weniger quantitative Informationen benötigt, sodass der Mess- und Datenaufwand zur Erstellung des Modells geringer ist als beim Black-Box-Ansatz. Obwohl in die Modellierung eines Systems als Glass Box weniger quantitative Informationen über das Systemverhalten einfließen als bei der Black Box, wird durch die Beschreibung der Struktur des Systems ein höheres Maß an Gültigkeit erreicht.

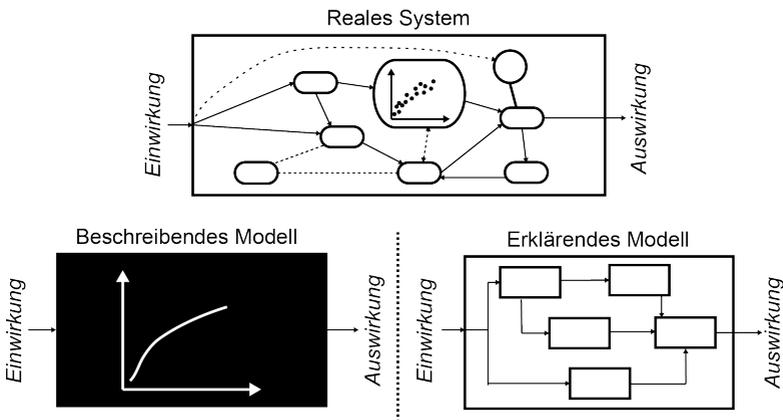


Abbildung 2.9: Herangehensweisen der Systemdarstellung nach BOSSEL (2004)

### 2.4.2 Systems Modeling Language

Die SysML ist eine standardisierte grafische Sprache zur Modellierung von Systemen (HABERFELLNER 2015). Sie entstammt der Methodik des „Model-

---

Based System Engineering“ und basiert auf der „Unified Modeling Language“. SysML wird eingesetzt, um Systeme zu gestalten, zu analysieren und zu testen (HOLT & PERRY 2013, S. 83 f.). Veröffentlicht wird die SysML von der Object Management Group (OMG). In der vorliegenden Arbeit wird die zum Zeitpunkt des Verfassens aktuelle Version (OMG SysML 1.4) genutzt. Ein System gilt im Sinne der SysML als beschrieben, wenn Architektur, Anforderungen und Verhalten definiert sind (ALT 2012). Die Systemarchitektur beschreibt, aus welchen Komponenten das System besteht und über welche internen und externen Schnittstellen die Komponenten Daten, Medien oder Energie austauschen. Wird SysML zur Entwicklung eines neuen Systems eingesetzt, definieren die Anforderungen, was das System leisten muss. Es wird zwischen funktionalen Anforderungen, die das Systemverhalten textuell spezifizieren, und nichtfunktionalen Anforderungen unterschieden. Letztere beschreiben die „geforderte Qualität der Funktionen“ (WEILKIENS 2014, S. 66). Das Systemverhalten definiert, wie die Komponenten des Systems untereinander und mit der Umgebung agieren. Im Gegensatz zu den funktionalen Anforderungen wird das Systemverhalten hierbei formalisiert durch entsprechende Diagramme und Semantik beschrieben. Die SysML sieht die nachfolgend aufgeführten Diagrammtypen vor.

1. Strukturelle Diagramme: *Paketdiagramm* (pkg), *Blockdefinitionsdiagramm* (bdd), *internes Blockdiagramm* (ibd), *Zusicherungsdiagramm* (par)
2. Sonstiges: *Anforderungsdiagramm* (req)<sup>2</sup>
3. Verhaltensdiagramme: *Anwendungsfalldiagramm* (uc), *Aktivitätsdiagramm* (act), *Zustandsdiagramm* (stm), *Sequenzdiagramm* (sd)

In Klammern ist die Benennung des Diagrammtyps nach der Semantik der SysML angegeben. Die kursiv hervorgehobenen Diagrammtypen werden im weiteren Verlauf der Arbeit genutzt und daher kurz beschrieben.

---

<sup>2</sup>HOLT & PERRY (2013) rechnen das Anforderungsdiagramm den strukturellen Diagrammen zu.

### Strukturelle Diagramme

Das in Abbildung 2.10 gezeigte Paketdiagramm (pkg) gruppiert Modellelemente und andere Diagramme in so genannten Paketen, bildet ihre Beziehungen untereinander ab und unterstützt damit die Strukturierung des Systems. Der Kreis mit Kreuz stellt eine sogenannte Nesting-Beziehung mit der Bedeutung „(Unter-) Paket ist enthalten in“ dar.

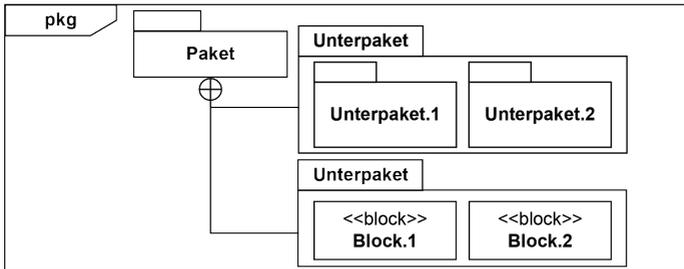


Abbildung 2.10: Darstellung eines pkg

Das Blockdefinitionsdiagramm (bdd) bildet die Struktur eines Systems in Form von mehreren Blöcken und deren Beziehungen ab. Ein Block beschreibt einen Teil einer Systemstruktur und kann sowohl ein logisches als auch ein physisches Element eines Systems sein. In der obersten Abteilung (compartment) eines Blocks befindet sich der Blockname mit der Stereotypbezeichnung «block». In den Abteilungen darunter werden die zugehörigen Eigenschaften dokumentiert. Blöcke enthalten Informationen, referenzieren andere Blöcke, mit denen sie verknüpft sind, und können Aktionen ausführen. Blöcke werden benötigt, da mit dem System verknüpfte Modelle Instanzen dieser Blöcke verwenden. Als Instanzen werden Systemelemente mit gleichen Eigenschaften und gleicher Semantik bezeichnet. Die Blöcke des bdd bilden somit eine abstrakte Bibliothek, die für die Modellierung eines konkreten Systems genutzt werden kann. Wie auf der linken Seite von Abbildung 2.11 illustriert, charakterisieren die Eigenschaften Werte (values), Beschränkungen (constraints), Komponenten (parts), Referenzen (references, nicht dargestellt), und Operationen (operations, nicht dargestellt) einen Block. Mit der Zuteilungsbeziehung (allocate) lassen sich Elemente unterschiedlicher Modelle eines Systems miteinander verknüpfen.

Die Zuteilungsbeziehung ist auf mehrere Arten darstellbar. In dieser Arbeit wird die Zuteilungsbeziehung in die Abteilungen der entsprechenden Blöcke geschrieben (allocate to / from). Die rechte Seite von Abbildung 2.11 zeigt, wie Beziehungen zwischen Blöcken dargestellt werden. Allgemeine Beziehungen werden mit nicht spezifizierten Assoziationen dargestellt. Darüber hinaus können Beziehungen zwischen Modellelementen mit Hilfe der Aggregation und Komposition modelliert werden. Die Beziehung der Aggregation ist als eine Ganzes-Teil-Hierarchie definiert. Die Komposition erweitert die Aggregation um die Bedingung, dass das als Verbund bezeichnete Assoziationsende für seine Teile existenziell verantwortlich ist. Die Generalisierung oder Vererbung wird die Beziehung von einem speziellen zu einem allgemeinen Block bezeichnet. Mit ihr werden Eigenschaften eines Blocks an einen oder mehrere Blöcke vererbt. Alle Beziehungen können mit Multiplizitäten versehen werden, um ein Intervall für die jeweilige Anzahl an Instanzen des Blocks zu definieren. Innerhalb des bdd können auch Schnittstellen von Systemkomponenten definiert werden. Mit der Enumeration kann über eine Schnittstelle einer Systemkomponenten eine definierte Anzahl diskreter Werte oder Zustände an eine Instanz übergeben werden. (WEILKIENS 2014)

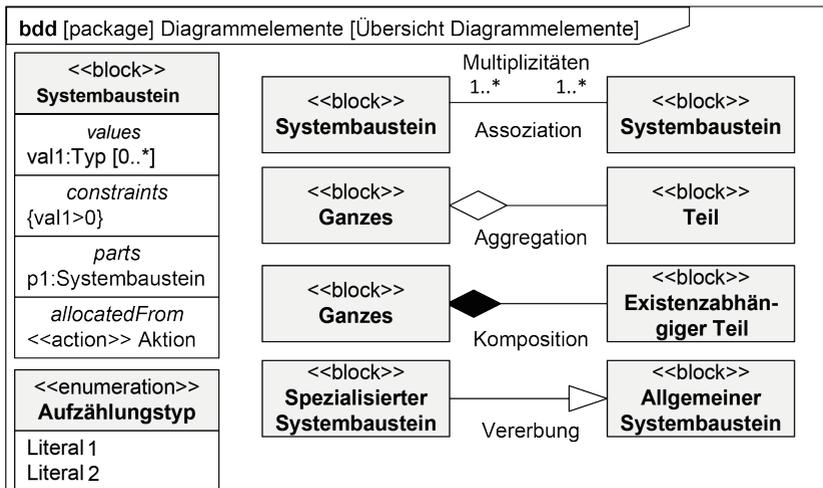


Abbildung 2.11: Darstellung der in bdd verwendeten Diagrammelemente

## 2 Grundlagen

Ein bdd ermöglicht somit die abstrakte Abbildung einer Systemarchitektur. Ein Internes Blockdiagramm (ibd) ermöglicht hingegen die konkrete Darstellung einer Systemarchitektur. Wie Abbildung 2.12 zeigt, werden die Blöcke in spezifisch instanziierten Rollen verwendet, deren Parameter mit Werten belegt werden können. (WEILKIENS 2014)

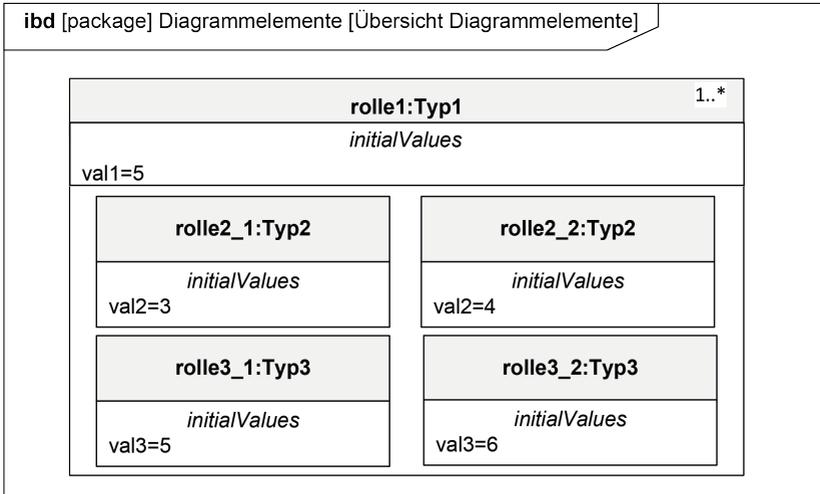


Abbildung 2.12: Darstellung der Elemente eines ibd nach WEILKIENS (2014)

### Aktivitätsdiagramm

Das Aktivitätsdiagramm (act) zeigt, welche Aktivitäten das System in welcher Reihenfolge durchführt. Abbildung 2.13 stellt die in dieser Arbeit genutzten Elemente dieses Diagrammtyps dar. Der Ablauf wird durch das Token-Prinzip gesteuert. Jeder Startknoten generiert einen Token. Der Token wird über die Kanten zu einer Aktion geleitet. Beim Eintreffen eines Token wird die Aktion begonnen und der Token aus dem System entfernt. Ist die Aktion abgeschlossen, wird ein neuer Token erzeugt und auf die ausgehende Kante gesetzt. Einen Sonderfall stellt Aktion 2 dar, deren Ausgang mit „stream“ gekennzeichnet ist. In diesem Fall wird direkt bei Start der Aktion 2 ein neuer Token auf den Ausgang gesetzt. Demnach kann Aktion 3 bereits vor Abschluss der Aktion 2

beginnen. Der Endknoten entfernt sämtliche eintreffenden Token aus dem System. Splitting vervielfacht den Token auf die Anzahl der ausgehenden Kanten, damit mehrere Token gleichzeitig im System sind. Trifft ein Token auf eine Synchronisation, wird er nicht automatisch weitergeleitet. Erst wenn die Token aller Eingangskanten zur Synchronisation gelangt sind, wird ein neuer Token auf die Ausgangskante gesetzt. Nach Aktion 4 ist zu entscheiden, ob der Token entweder zum Endknoten oder über eine Zusammenführung erneut zu Aktion 4 geleitet wird. Das Rechensymbol bei Aktion 3 zeigt an, dass diese Aktion andere Aktionen aufruft. Dies bedeutet, dass es ein eigenes Aktivitätsdiagramm geben muss, in dem die innere Struktur von Aktion 3 mit Hilfe weiterer Aktionen genauer beschrieben wird. Aktionen können, wie bei Aktion 1 und Aktion 4 gezeigt, über Zuteilungsbefehle mit der Systemarchitektur verknüpft werden. (ALT 2012, S. 46 ff.)

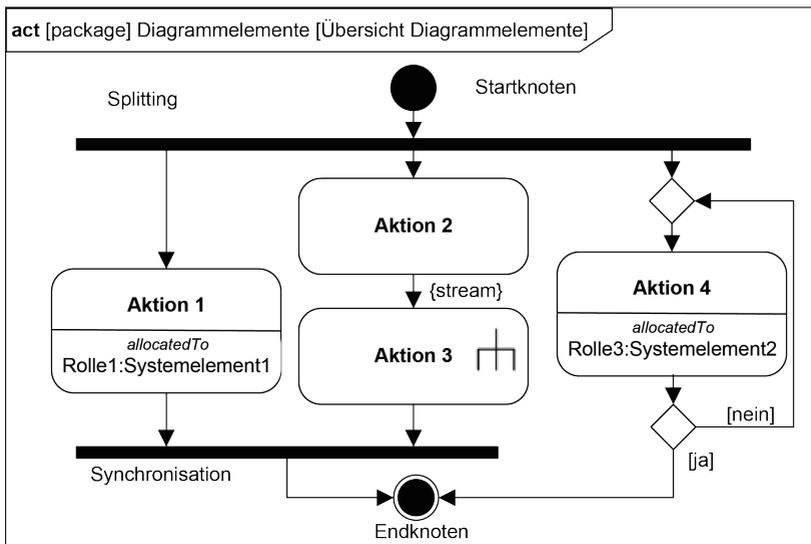


Abbildung 2.13: Darstellung der in act verwendeten Diagrammelemente

Abbildung 2.14 zeigt, wie Aktivitäten mit Kompositionen und Generalisierungen hierarchisiert werden können. Aktivitätsblöcke werden mit dem Stereotyp «activity» gekennzeichnet. Aggregationen entsprechen dem Rechensymbol. (FRIEDENTHAL ET AL. 2015, S. 236 ff.)

## 2 Grundlagen

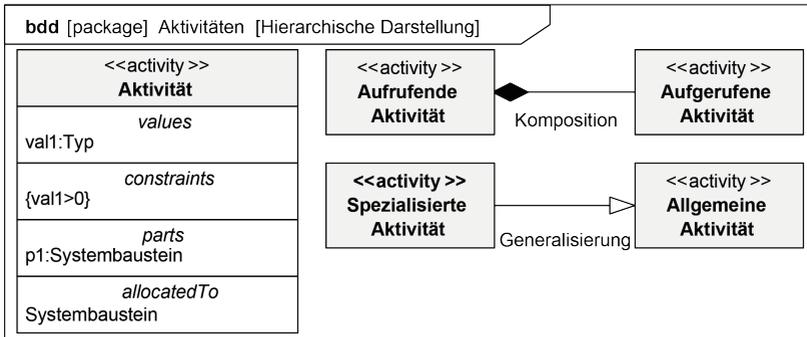


Abbildung 2.14: Hierarchische Darstellung von Aktivitäten im bdd

Zusätzlich ermöglicht die SysML die Darstellung von Matrizen und Tabellen in eigenen Diagrammen. Damit können beispielsweise Verknüpfungen zwischen Elementen detailliert beschrieben werden. Die aktuelle Spezifikation sieht keine standardisierte Darstellungsform dieser Elemente vor (OMG SysML 1.4, S. 192). Die besonderen Vorzüge der SysML liegen in der Darstellung der Systemarchitektur. Um das dynamische Verhalten komplexer Systeme oder Prozesse besser darzustellen, können weitere Modellierungsmethoden in SysML integriert werden (ALT 2012, S. 15). So werden im weiteren Verlauf der Arbeit die Ursache-Wirkungs-Ketten hinter den Prozessphänomenen der Elektrolytbe- füllung mit der Methode „System Dynamics“ beschrieben.

### 2.4.3 System Dynamics

System Dynamics ist eine Methode, mit der das Verhalten dynamischer Systeme modelliert und simuliert werden kann. Ein dynamisches System ist durch Rückkopplungen in den Wirkungsbeziehungen zwischen seinen Systemelementen gekennzeichnet. Während statische Systeme mit strikt aufeinander folgenden, linearen Abläufen einfach verstanden werden können, ist das Verhalten von Systemen, deren Wirkungsbeziehungen Iterationen und Rückkopplungen aufweisen, nicht intuitiv verständlich. System Dynamics unterstützt dabei, das Verhalten von dynamischen Systemen besser zu verstehen. (STERMAN 2000) Ein Kernelement von System Dynamics ist die Modellierung eines Sys-

---

tems durch die grafische Darstellung seiner Wirkungsstruktur mit kausalen Rückkopplungs-Diagrammen (Causal Loop Diagram). BOSSEL (2004, S. 26) schlägt folgende Schritte zur Entwicklung eines solchen Modells vor:

1. Definition der Problemstellung und des Modellzwecks
2. Definition der Systemgrenzen
3. Systemkonzept und Wortmodell
4. Entwicklung der Wirkungsstruktur
5. Qualitative Analyse der Wirkungsstruktur

Bevor das Systemkonzept und das Wortmodell entwickelt werden können, müssen die Problemstellung und der Modellzweck definiert und die Systemgrenze beschrieben sein. Abhängig von der Lage zur Systemgrenze werden Variablen des zu untersuchenden Systems in exogene und endogene Variablen eingeteilt. Das dynamische Verhalten eines eingegrenzten Systems ergibt sich überwiegend aus den endogenen Variablen, die sich innerhalb der Systemgrenze befinden und miteinander gekoppelt sind. Exogene Variablen befinden sich außerhalb der Systemgrenze. Zwischen endo- und exogenen Variablen bestehen nur Ursache-Wirkungs-Beziehungen geringen Ausmaßes. Im Wortmodell werden Zusammenhänge des Systems verbal formuliert sowie das vorhandene Wissen über die Systemstruktur und die Systemfunktionen dokumentiert (BOSSEL 2004, S. 26). Im nächsten Schritt kann die Wirkungsstruktur mit zwei Arten von kausalen Rückkopplungsdiagrammen dargestellt werden. Zunächst wird ein Feedbackloop-Diagramm (FD) erarbeitet. Kausale Beziehungen zwischen den Elementen, die für die Nachbildung der Systemstruktur als relevant erachtet wurden, werden durch Pfeile abgebildet. Die in FD verwendeten Symbole zeigt Abbildung 2.15. FD bestehen zur Beschreibung einer Systemstruktur aus Ursache-Wirkungs-Beziehungen, die zu einem Ursache-Wirkungs-Netz verknüpft sind. Die gleich- (+) oder entgegengerichtete (-) Änderung eines Elementes B bei Änderung des Elementes A soll damit qualitativ erfasst werden. Das Netz kann auch so genannte Feedback-Schleifen enthalten, wie die Schleifen A-B-A oder B-C-B. Wird ein Element von mehreren Elementen beeinflusst (A von D und B), liegt ein multikausaler Zusammenhang vor. Zudem kann die Wirkung einer Ursache verzögert werden, was durch zwei Striche orthogonal zum Pfeil dargestellt wird. (STROHHECKER 2008, S. 74 ff.)

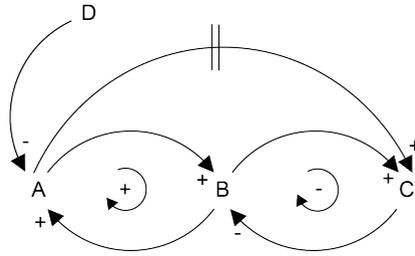


Abbildung 2.15: In FD verwendete Symbole nach STROHHECKER (2008, S. 81 f.)

Ein FD wird durch die Einführung von Bestands- und Flussgrößen weiter konkretisiert. Das sogenannte Bestands- und Flussgrößendiagramm (BFD) ermöglicht es, die Dynamik des Systems genauer zu untersuchen. Bei der Erstellung der BFD wird der Fokus auf die physische und informationelle Systemstruktur gerichtet. BFD bilden deshalb Flüsse sowie Akkumulationen physischer Größen wie Informationen und Material ab. Die Variablen der FD werden im BFD in Bestands-, Fluss-, Hilfs- oder Vorgabegrößen kategorisiert. Die verwendeten Symbole zeigt Abbildung 2.16 in Anlehnung an STERMAN (2000), BOSSEL (2004) und STROHHECKER (2008). Bestandsgrößen geben den Systemzustand zu einem bestimmten Zeitpunkt wieder und werden daher auch als Zustandsgrößen bezeichnet. Sie sind im BFD durch einen Rahmen gekennzeichnet. Flussgrößen beschreiben die Veränderung einer Bestandsgröße in Abhängigkeit der Zeit (STROHHECKER 2008, S. 46 f.). Sie werden als Pfeil mit Ventil-Symbol dargestellt. Vorgabegrößen sind Systemparameter mit konstantem Wert, Anfangswerte der Zustandsgrößen oder exogene Einwirkungen aus der Umgebung des Systems. Auf sie hat das System keinen Einfluss, weshalb von ihnen kausale Beziehungen nur ausgehen können. Sie werden im BFD mit Großbuchstaben geschrieben. Hilfsgrößen werden auch als Zwischengrößen bezeichnet und mittels mathematischer oder logischer Zusammenhänge aus Vorgabe-, Zustands- und weiteren Zwischengrößen berechnet. Hilfsgrößen werden mit normaler Groß- und Kleinschreibung geschrieben und ohne weitere Kennzeichnung im BFD dargestellt. Auf Hilfsgrößen kann prinzipiell verzichtet werden. Jedoch wird ein Modell durch sie verständlicher, da mit ihnen Zusammenhänge kleinschrittig dargestellt werden (STROHHECKER 2008, S. 111).

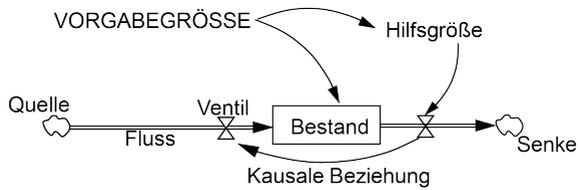


Abbildung 2.16: In BFD verwendete Symbole

Abschließend kann die Wirkungsstruktur diversen qualitativen Tests unterzogen werden. Sie berücksichtigt nach dem beschriebenen Vorgehen ausschließlich qualitative Wechselwirkungen zwischen den Elementen. Um ein quantifiziertes Modell als Grundlage für eine Simulation zu erhalten, müssen alle Wirkungsbeziehung und Flussgrößen berechenbar funktionalisiert werden.



## **3 Stand der Erkenntnisse**

Kapitel 3 beschreibt zunächst den Stand der Technik ausgehend von Fachliteratur und Patenten. Anschließend werden die bisherigen wissenschaftlichen Publikationen zur Elektrolytbefüllung zusammengefasst.

### **3.1 Stand der Technik**

#### **3.1.1 Elektrolytbefüllung in der Fachliteratur**

Die Angaben zur Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit in der Fachliteratur sind sehr vage. Keine der nachfolgend aufgeführten Quellen beschreibt detailliert Prozessführungen. Allerdings vertreten alle Autoren die Ansicht, dass sich Unterdruck vorteilhaft auf die Benetzung der porösen Komponenten auswirkt.

TAGAWA & BRODD (2009) heben hervor, dass die LIZ vor der Befüllung getrocknet werden muss. Die Elektrolytflüssigkeit wird im Vakuum mithilfe von Präzisionspumpen dosiert (TAGAWA & BRODD 2009, S. 186). PETTINGER (2013, S. 230) betont, dass der Befüllungsprozess vom Baumuster der LIZ und den Eigenschaften der eingesetzten Materialien abhängt. Die Elektrolytflüssigkeit müsse langsam oder in mehreren Teilschritten in die Zelle dosiert werden. KAMPKER ET AL. (2013, S. 242 f.) führen an, dass eine Befüllung bei Atmosphärendruck eine längere Zeitdauer bis zur vollständigen Benetzung der Zelle als eine Befüllung bei Unterdruckbedingungen zur Folge habe. In einer weiteren Veröffentlichung wird betont, dass Zellen unter Inertgas-Atmosphäre bei reduziertem Druck befüllt werden und die Dosierung der Elektrolytflüssigkeit in mehreren Schritten erfolge (KAMPKER 2014, S. 74). Diese Quelle führt auch auf, dass infolge der Prozessführung im Unterdruck Bestandteile der Elektrolytflüssigkeit verdunsten und aus der Zelle austreten.

#### 3.1.2 Patente zur Elektrolytbefüllung

Die Patentschriften zur Elektrolytbefüllung lassen sich in drei Kategorien einteilen: Verfahren, Füllvorrichtungen und Zelldesign. In Patenten der Kategorie **Verfahren** werden zur Befüllung der Zelle mit Elektrolyt notwendige Prozessschritte beschrieben. Neben den Prozessschritten gehen die Patentschriften oftmals auch auf den Aufbau der für die Prozessdurchführung erforderlichen Anlagen ein. Die Patente der Kategorie **Füllvorrichtungen** befassen sich schwerpunktmäßig mit speziellen Ausführungen der Befüllanlage. Die Beschreibung der Prozessschritte beschränkt sich hierbei in der Regel auf oberflächliche oder allgemeingültige Aussagen zur eigentlichen Befüllung. Schließlich beschreiben Patentschriften der Kategorie **Zelldesign** einen speziellen Aufbau von LIZ mit dem Zwecke einer vereinfachten Elektrolytbefüllung. Die Patente gehen auch auf den Prozessablauf ein; dieser ist allerdings an den jeweiligen patentierten Aufbau der Zelle gebunden. Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht der Befüllungsprozess. Deshalb werden im Folgenden lediglich Patente, die der Kategorie Verfahren zugeordnet wurden, vorgestellt. Die Patente der weiteren Kategorien sind in Abschnitt A.1 aufgeführt.

Allen nachfolgend vorgestellten Patenten ist gemeinsam, dass elektrochemische Zellen, vornehmlich LIZ, mit einem flüssigen Elektrolyt befüllt werden sollen. Die Befüllung soll stets so ablaufen, dass eine vollständige Durchdringung des Zellkörpers in einer möglichst kurzen Zeit erreicht wird. Zudem soll die Kontamination der Zellhülle und der Anlage mit dem Elektrolyt vermieden werden.

SCHUTZRECHT DE 11911800 C1, SCHUTZRECHT US 5738690 und SCHUTZRECHT US 2003/0064280 A1 beschreiben Verfahren für die Befüllung von prismatischen oder zylindrischen Hardcase-Zellen und sind einander ähnlich. In allen Verfahren wird ein dichter Anschluss zwischen dem Zellgehäuse und Vorrichtungen zur Druckänderung und Elektrolytzuführung hergestellt. Über die dichte Verbindung wird die Zelle evakuiert. Alle drei Patente betonen, dass im Zellinneren vorhandene Gase entfernt werden müssen, geben aber nicht an, welche Druckniveaus hierfür als ausreichend erachtet werden. In einem nächsten Schritt wird die Elektrolytflüssigkeit über die Verbindung in die Zelle dosiert. Bedingt durch die Dichtheit des Anschlusses und den Unterdruck in der Zelle herrscht eine Druckdifferenz vor. Der Elektrolyt wird

---

dadurch in die Zelle gesogen, was die Tränkung des Zellkörpers beschleunigt. Schließlich wird das Druckniveau der Zelle dem Umgebungsdruck angeglichen. Das SCHUTZRECHT DE 11911800 C1 bezieht sich auf elektrochemische Zellen, bei denen mindestens eines der Lösungsmittel des Elektrolyten bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck gasförmig ist. Dies ist bei Elektrolyten für LIZ nicht der Regelfall und stellt deshalb eine spezielle Ausprägung dar. Die Besonderheit von SCHUTZRECHT US 2003/0064280 A1 ist, dass der Elektrolyt während der Befüllung mit einem Überdruck beaufschlagt wird. So wird die durch das Vakuum in der Zelle hervorgerufene Druckdifferenz verstärkt und die Tränkung des Zellstapels beschleunigt. Um eine mechanische Schädigung der Zellhülle zu vermeiden, wird die Ausübung eines Gegendrucks auf die Zelle vorgeschlagen. SCHUTZRECHT US 8047241 B2 erweitert das Prinzip der bisher genannten Verfahren um Zyklen der Druckalternierung (als „Druckwechselzyklen“ bezeichnet) nach der Dosierung des Elektrolyten. Wie die zuvor genannten Verfahren bezieht sich das Patent auf Hardcase-Zellen und beinhaltet die Prozessschritte der Herstellung eines dichten Anschlusses, der Zellevakuiert und der Dosierung der Flüssigkeit unter Wirkung einer Druckdifferenz. Im Anschluss an die Dosierung der Elektrolytflüssigkeit, welche sich zumindest teilweise noch in dem Füllanschluss befinden kann, wird die Flüssigkeit alternierend mit einem Überdruck und dem Umgebungsdruck bzw. einem leichten Unterdruck beaufschlagt. Durch diese Druckwechselzyklen sollen Restgase aus der Zelle entfernt und die Durchdringung des Zellstapels mit Elektrolyt beschleunigt werden. Ähnlich wie bei SCHUTZRECHT US 2003/0064280 A1 wird die Zellhülle über eine Vorrichtung, die einen Gegendruck auf das Gehäuse ausübt, vor Deformationen geschützt. Auch SCHUTZRECHT US 4529020 beschreibt die Ausübung eines Überdrucks auf das noch nicht absorbierte Elektrolytvolumen. Verglichen mit SCHUTZRECHT US 8047241 B2 wird der Druck jedoch nicht zwischen zwei verschiedenen Niveaus alterniert, sondern konstant gehalten. Weiterhin wird der dichte Anschluss im Gegensatz zu allen vorher beschriebenen Verfahren erst für die Ausübung des Überdrucks hergestellt und die Elektrolytflüssigkeit vorher mittels einer Injektionsnadel ohne Abdichtung der Zelle zugeführt. Um ein Überlaufen der Zelle zu vermeiden, muss das Gehäuse ausreichend Elektrolyt oberhalb des Zellkörpers aufnehmen können. Auch SCHUTZRECHT DE 10 2011 110479 A1 hat zur

### 3 Stand der Erkenntnisse

---

Aufgabe, Gaseinschlüsse im Zellstapel einer formfesten Zelle zu vermeiden. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren wird die von Druckdifferenzen oder Druckwechselzyklen ausgehende Wirkung nicht genutzt. Den Kern der Erfindung bildet vielmehr, dass der Füllstand der Flüssigkeit im Zellgehäuse zu keinem Zeitpunkt die Oberkante des Zellkörpers übersteigt. Dadurch können Gase, die durch die in die porösen Schichten eindringende Flüssigkeit verdrängt werden, an der Oberseite des Zellkörpers entweichen und behindern die Tränkung nicht. Um das sicherzustellen, wird die Zelle während der Befüllung nicht senkrecht positioniert. Die Evakuierung des Zellgehäuses wird ebenfalls vorgeschlagen. Es wird jedoch kein dichter Anschluss hergestellt, damit die Gase durch die freibleibende Öffnung entweichen können. Die Tränkung des Zellkörpers kann somit nicht durch eine Druckdifferenz stimuliert werden. Der Zellstapel soll entgegen der Gravitationskraft von der Unterseite aus benetzt werden. Das Patent wurde für Blei-Säure-Batterien entwickelt. Das Prinzip einer kontinuierlichen Entgasung des Zellstapels durch dessen Oberseite kann aber auch auf die Befüllung von LIZ übertragen werden.

Die in SCHUTZRECHT US 2005/0244705 A1, SCHUTZRECHT WO 2012/069100 A1 sowie SCHUTZRECHT DE 10 2012 109032 A1 beschriebenen Verfahren beschränken sich auf Pouch-Zellen und sind, wie die meisten Verfahren für Hardcase-Zellen, durch einen dichten Anschluss zwischen Zelle und Dosiervorrichtung, die Evakuierung der Zelle und eine Druckdifferenz auf den Elektrolyten gekennzeichnet. Die Besonderheit von SCHUTZRECHT US 2005/0244705 A1 ist, dass der dichte Anschluss der Pouch-Folie nach der Elektrolytbefüllung nur vorübergehend versiegelt wird. Nach der Formierung der Zelle kann dieser geöffnet werden, um freigesetzte Gase abzusaugen. Erst dann wird die LIZ endgültig verschlossen. SCHUTZRECHT WO 2012/069100 A1 beschreibt, dass die Tränkung des Zellstapels durch Zyklen der Druckalternierung beschleunigt wird. Im Gegensatz zu SCHUTZRECHT US 8047241 B2 wird der Druck jedoch nicht in der abgedichteten Füllvorrichtung, sondern in der die Pouch-Zelle umgebenden Druckkammer variiert. Die Durchdringung des Zellstapels wird demnach durch das abwechselnde Zusammenziehen und Expandieren der flexiblen Pouch-Folie stimuliert. Von SCHUTZRECHT DE 10 2012 109032 A1 wird im Gegensatz zu den anderen Verfahren eine Druckreduktion in der die Zelle umgebenden Kammer während der Befüllung vorgeschlagen. Aufgrund der dadurch verringerten

---

Druckdifferenz zwischen dem Zellinneren und der Kammer wird verhindert, dass die Pouch-Folie zu stark komprimiert wird. Dadurch werden die Zelllagen mit weniger Druck aufeinander gepresst, und die Elektrolytflüssigkeit kann den Zellstapel besser durchdringen. Darüber hinaus beschreibt das Patent eine Spülung der Zelle vor der eigentlichen Zellevakuierung. Unter einem Spülvorgang werden das Evakuieren der Zelle und das anschließende Fluten mit Inertgas verstanden. Diese Schritte sollen eine optimale Trocknung der LIZ sicherstellen und können mehrfach durchgeführt werden.

Es wird deutlich, dass die Verfahren zur Elektrolytbefüllung von Hardcasezellen und Pouchzellen einige Gemeinsamkeiten aufweisen. Dennoch eröffnet die Formlabilität der Pouch-Folie besondere Möglichkeiten, die Aufnahme der Elektrolytflüssigkeit in den Zellkörper zu stimulieren.

In SCHUTZRECHT US 6371996 B1 wird weder für die Zellevakuierung noch für die Elektrolytdosierung eine dichte Verbindung zum Zellinneren hergestellt. Stattdessen wird die gesamte Druckkammer samt dem Zellinneren evakuiert und die Elektrolytflüssigkeit anschließend über eine Injektionsnadel der LIZ zugeführt. Die Pouch-Folie ist an ihrer Oberseite überdimensioniert und bietet damit ein Zwischenreservoir für den Elektrolyten. Auf diese Weise wird erreicht, dass das gesamte Elektrolytvolumen in einem Schritt dosiert werden kann, ohne dass die Flüssigkeit überläuft und Zell- bzw. Anlagenbestandteile kontaminiert. Der überschüssige Folienteil wird anschließend abgetrennt. SCHUTZRECHT US 2013/0029186 A1 betont, dass Gaseinschlüsse innerhalb und zwischen den Zelllagen nicht nur durch verbliebene Umgebungsluft, sondern auch durch die Verdunstung der Elektrolytflüssigkeit hervorgerufen werden können. Es erweitert das SCHUTZRECHT US 6371996 B1 um eine gezielte Entgasung der Elektrolytflüssigkeit in der Druckkammer, bevor diese der LIZ zugeführt wird. Damit soll neben dem Verdampfen von flüchtigen Bestandteilen des Elektrolyten während der Dosierung auch das Risiko des Aufschäumens und damit des Überlaufens minimiert werden. Dies wird durch ein offenes Behältnis in der Druckkammer erreicht, in das der Elektrolyt in einem Zwischenschritt gefüllt und das anschließend durch die Erzeugung eines Unterdrucks in der Kammer evakuiert wird. Alternativ durchläuft die Elektrolytflüssigkeit ein Entgasungsmodul mit einer semipermeablen Membran. Das Patent beschränkt sich ausdrücklich nicht nur auf Pouch-Zellen, sondern lässt auch formfeste Gehäuse zu.

Den bisher vorgestellten Patentschriften ist das Grundprinzip gemeinsam, dass das erforderliche Elektrolytvolumen der Zelle über eine Kanüle oder Injektionsnadel zugeführt wird. Die Anzahl der Patente deutet darauf hin, dass dieses Prinzip im industriellen Einsatz vorherrscht. Zudem kann festgestellt werden, dass ein Großteil der Patente einen dichten Anschluss der Zelle an die Vorrichtungen zur Elektrolytbefüllung und Druckänderung aufweist, die Zelle evakuiert wird und die Elektrolytaufnahme durch eine Druckdifferenz stimuliert wird. Von dem genannten Prinzip weichen die folgenden Patente ab: SCHUTZRECHT US 4061163 und SCHUTZRECHT US 6706440 B1 schlagen Verfahren für Hardcase-Zellen vor, bei denen eine Füllöffnung an der Unterseite der Zellen von einem überschüssigen Elektrolytbad bedeckt wird. Die Elektrolytflüssigkeit wird der Gravitationskraft entgegen in den Zellkörper gesogen. Beide Verfahren stimulieren die Flüssigkeitsaufnahme mit dem Aufbau von Druckdifferenzen. In SCHUTZRECHT US 4061163 wird die Zelle in einer Druckkammer mit der Füllöffnung nach unten positioniert. Nach einer Spülung der Kammer wird ein Druck oberhalb des Siedepunktes des Elektrolyten eingestellt. Nun wird so viel Elektrolyt in die Kammer dosiert, dass die Füllöffnung der Zelle bedeckt ist. Der Druck in der Kammer wird auf Umgebungs- und anschließend auf ein Überdruckniveau erhöht. Zuletzt wird überschüssige Flüssigkeit aus der Kammer entfernt. SCHUTZRECHT US 6706440 B1 verfolgt die vollständige Austreibung von Restgasen. Im Gegensatz zu SCHUTZRECHT US 4061163 wird die Füllöffnung der Zelle in ein Elektrolytbad eingetaucht und der Druck in der Kammer anschließend mehrfach zwischen einem Unterdruck und zumindest atmosphärischem Druck alterniert. SCHUTZRECHT DE 10 2012 211153 A1 beschreibt ein Verfahren für Hardcase- oder Pouch-Zellen, bei welchem das der Zelle zugeführte Elektrolytvolumen individuell variiert wird. Das Patent geht davon aus, dass das freie Volumen im Zellkörper fertigungsbedingt schwankt. Im ersten Schritt des Verfahrens wird zu viel Elektrolyt in die Zelle dosiert. Die nach einer gewissen Zeit nicht vom Zellstapel aufgenommene Elektrolytflüssigkeit wird entfernt. Schließlich wird ein weiteres Mal Elektrolyt in die Zelle dosiert, um Verluste beim Entfernen des nicht absorbierten Elektrolyten auszugleichen oder um bewusst zu viel Elektrolyt in die Zelle zu dosieren. Eine Variante sieht vor, dass der Zellstapel vor Prozessbeginn in die Zellhülle eingesetzt wird. Es werden zwei alternative Verfahrensvarianten vorgeschlagen, in denen entweder

---

nur der Zellstapel oder die gesamte Zelle in ein Elektrolytbad eingetaucht werden. SCHUTZRECHT DE 10 2012 208222 A1 stellt einen weiteren Sonderfall dar, da lediglich ein modellbasiertes Verfahren zur Bestimmung der optimalen Elektrolytmenge, aber kein Prozess zur Durchführung der Elektrolytbefüllung vorgestellt wird. Grundlage des Verfahrens ist die empirische Ermittlung des freien Volumens des Zellkörpers als Funktion der Dicken und der Massen der porösen Zellkomponenten oder alternativ des gesamten Zellstapels. Werden die Zellkomponenten einer Zelle im Produktionsprozess vermessen, kann daraus das freie Volumen bestimmt werden. Dies entspricht der zu dosierenden Elektrolytmenge, wobei gegebenenfalls eine Überschussmenge addiert wird.

### **3.2 Stand der Forschung**

Der Prozess der Elektrolytbefüllung wurde wissenschaftlich bisher nur wenig betrachtet. Grundlegend ist die Veröffentlichung von WU ET AL. (2004). Dort wird gezeigt, dass die Befüllung im Unterdruck die Zeit bis zur vollständigen Benetzung der Elektroden verringert. Die Benetzung wird mittels Impedanzspektroskopie bewertet. Bei Umgebungsdruck befüllte Rundzellen vom Typ 18650 benötigten 72 h bis zur vollständigen Benetzung, während bei 80 mbar befüllte Zellen 12 h benötigten. Weitere Angaben zum Befüllvorgang sind der Veröffentlichung nicht zu entnehmen. Die Autoren argumentieren, dass durch die verringerte Menge an Gas in den porösen Materialien die Benetzung schneller ablaufen kann. Dennoch benetzen die Elektroden langsamer, als die Autoren es nach nicht geschilderten theoretischen Überlegungen erwarten. Dies wird auf das verbliebene Gas und auf im Unterdruck verdampfendes Lösungsmittel zurückgeführt, welches nach der Befüllung im Zellkörper entsteht und die Poren besetzt. Neben der verkürzten Wettingzeit zeichneten sich die bei Unterdruck befüllten Zellen auch durch eine bessere Ratenfestigkeit aus.

Die folgenden Veröffentlichungen befassen sich mit der Benetzbarkeit von Zelllagen. Auf den Befüllungsprozess gehen sie nicht ein.

Die Verbesserung der Benetzbarkeit von Elektroden durch Laserstrukturierung steht im Vordergrund der Veröffentlichung von KLOTZBACH ET AL. (2014). Es wird gezeigt, dass sich die Elektrolytaufnahme durch in das Aktivmaterial

eingebraachte Mikro-Kanäle verbessern lässt, was zu einer erheblichen Beschleunigung des Wettings führe. Auf die Dauer des Wettings wird jedoch nicht weiter eingegangen. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen PRÖLL ET AL. (2015) bei Separatoren. Durch die Einbringung von Löchern mit Durchmessern zwischen 40 und 50  $\mu\text{m}$  und Kanälen von 500 nm Breite wird die Elektrolytaufnahme verbessert. Die Benetzbarkeit wird lediglich mittels Kontaktwinkelmessungen bewertet. SHENG ET AL. (2014) kalandrierten Graphit-Anoden auf verschiedene Porositäten und bewerteten gravimetrisch die Elektrolytaufnahme. Nach Gleichung 2.6 ist die Steighöhe einer Flüssigkeit in einem porösen Medium reziprok zum Porenradius. Dennoch wurde die höchste Permeabilität bei einer Porosität von 44,9 % erzielt, da bei stärker komprimierten Elektroden der Verschluss einzelner Kapillaren eine schlechtere Flüssigkeitsaufnahme bewirkt. Über den Aspekt der Porosität hinaus geht SHENG (2015) detailliert darauf ein, wie das Benetzungsverhalten von Graphit-Anoden durch die Anteile der Leitzusätze sowie der Bindemittel der Elektrode und durch die Lösungsmittel des Elektrolyten beeinflusst wird. XIE ET AL. (2016) untersuchen die Benetzbarkeit von Separatoren aus Polyethylen in Abhängigkeit variierender Zusammensetzungen der Elektrolytflüssigkeit. Die Benetzbarkeit wird gravimetrisch sowie mittels Kontaktwinkelmessungen beurteilt. Rückschlüsse auf den Befüllungsprozess oder das Wetting werden nicht präsentiert. LEE & JEON (2014) simulieren numerisch die Elektrolytaufnahme unterschiedlich stark kalandrierter Elektroden in einlagigen Zellen. Da es jedoch an Möglichkeiten der in situ Visualisierung der Elektrolytströmung mangelt, werden die Modelle nicht verifiziert. Zudem wird nicht angegeben, mit welchen Umgebungsbedingungen die Befüllung simuliert wird.

In den oben aufgeführten Veröffentlichungen werden stets konventionelle, auf Carbonatlösungen basierte Elektrolytflüssigkeiten verwendet. Erweitert man den Betrachtungsraum auf ionische Flüssigkeiten, sind weitere Veröffentlichungen relevant. STEFAN ET AL. (2009) evaluieren die Benetzbarkeit diverser Separatoren und Elektroden und berichten, dass die schlechte Benetzbarkeit des Separators kritisch beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten ist. KÜHNEL ET AL. (2013) führen die schlechte Benetzung von Zellkomponenten durch ionische Flüssigkeiten auf die hohe Viskosität und niedrige Oberflächenspannung der untersuchten ionischen Flüssigkeiten zurück. Dies führt bis zu einer um den

---

Faktor 20 längeren Dauer des Wettings. Durch die Beimischung eines zyklischen Carbonates lässt sich die Wettingdauer senken. WENNIG (2015) bestimmt die Kontaktwinkel einer ionischen Flüssigkeit auf verschiedenen Elektroden und Separatoren.

### **3.3 Fazit**

Die Beschreibung der Patente in Unterabschnitt 3.1.2 zeigt, dass die im Stand der Technik vorgeschlagenen Lösungen erheblich divergieren. Dies deutet darauf hin, dass der Prozess und die Phänomene, die das Prozessergebnis beeinflussen, noch nicht grundlegend verstanden wurden (KNOCHE ET AL. 2016a). Dafür spricht auch die geringe Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Elektrolytbefüllung. Die Benetzbarkeit als Materialeigenschaft der einzelnen Zellen wird an verschiedenen Veröffentlichungen vorrangig aus Sicht der elektrochemischen Funktionalität der LIZ thematisiert. Jedoch wird die Durchführung des Befüllungsprozesses an diesen Stellen nicht betrachtet. Da der Prozess noch nicht visualisiert wurde, wurden die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge, die die Elektrolytbefüllung bestimmen, noch nicht beschrieben. Daher liegen außer wenigen vagen Angaben auch keine Anhaltspunkte für die Auslegung des Prozesses vor.

Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass das Prozesswissen über die Elektrolytbefüllung nur geringfügig ausgeprägt ist.



## 4 Spezifische Zielsetzung und Vorgehensweise

### 4.1 Handlungsbedarf

Dem spärlich vorhandenen Prozesswissen steht die hohe Bedeutung des Befüllungsprozesses für die Kosten und die Qualität des Produktes gegenüber. Daraus lassen sich folgende Handlungsfelder für die vorliegende Arbeit ableiten.

1. **Prozessauslegung:** Die Durchführung des Befüllungsprozesses ist stark von der Konstruktion und den in der Zelle verwendeten Materialien abhängig. Aus dem Grund muss der Befüllungsprozess für jeden Zelltyp einzeln ausgelegt werden (PETTINGER 2013, S. 230). Es gibt jedoch keine veröffentlichten Richtlinien oder Vorgehensweisen zur Prozessauslegung. Es ist daher davon auszugehen, dass die Elektrolytbefüllung bisher auf Basis von empirischem Expertenwissen oder umfangreichen Versuchsreihen gestaltet wurde. Angesichts der Bedeutung der Elektrolytbefüllung für Kosten und Qualität einer Zelle ist die methodische Auslegung des Befüllungsprozesses geboten. Hierfür müssen auch analytische Beschreibungen der Elektrolytaufnahme in den Zellkörper erarbeitet werden.
2. **Systembeschreibung:** Um die Methodik zur Prozessauslegung ableiten zu können, müssen die Abhängigkeiten zwischen den Eigenschaften der Zelle, der Anlagentechnik und dem Befüllungsprozess ermittelt werden. Es ist also notwendig, das System der Elektrolytbefüllung, das in Abbildung 1.1 bereits gezeigt wurde, zu beschreiben. Es gibt hierzu keine Vorarbeiten in der Literatur.
3. **Wirkungsstruktur:** Die methodische Auslegung des Befüllungsprozesses ist nur möglich, wenn die Vorgänge, die während der Befüllung im Inneren der Zelle das Prozessergebnis beeinflussen, sowie ihre Einflussgrößen bekannt, verstanden und im Sinne eines verhaltenserklärenden Modellierungsansatzes dokumentiert sind. Zur Wirkungsstruktur der Elektrolytbefüllung gibt es bislang in der Literatur keine Informationen.
4. **Visualisierung:** Die Wirkungsstruktur der Elektrolytbefüllung kann anhand der spärlichen Angaben in der Literatur nicht ermittelt werden. Es

## 4 Spezifische Zielsetzung und Vorgehensweise

---

sind daher umfangreiche Experimente nötig, um zu untersuchen, welche Effekte während der Befüllung im Inneren der Zelle auftreten. Für das Verständnis der Effekte, für die analytische Beschreibung des Prozesses und für die Entwicklung einer Verhaltensbeschreibung ist die Visualisierung des Prozesses unabdingbar. Der mit Elektrolytflüssigkeit zu tränkende Zellstapel befindet sich jedoch in einem undurchsichtigen Gehäuse innerhalb einer Vakuumkammer. Die Vorgänge zwischen den Zelllagen während der Befüllung konnten daher bislang nicht beobachtet werden. Aus dem Grund gibt es auch keine validierten Simulationen der Elektrolytbefüllung. Auch die in mehreren Veröffentlichungen eingesetzte Impedanzspektroskopie lässt es nicht zu, direkte Schlüsse auf die Prozessphänomene zu ziehen. Folglich besteht die Notwendigkeit, eine Visualisierungsmethode zu entwickeln und anzuwenden.

### 4.2 Konkretisierung der Zielsetzung

Aus den oben geschilderten Handlungsfeldern werden die folgenden Teilziele abgeleitet, die die in Abschnitt 1.4 beschriebene, übergeordnete Zielsetzung des Aufbaus von Prozessverständnis konkretisieren.

1. Erarbeitung einer Visualisierungsmethode
2. Analytische Beschreibung der Elektrolytaufnahme in den Zellkörper
3. Modellierung der Ursache-Wirkungs-Beziehungen der Elektrolytbefüllung
4. Erstellung eines Systemmodells
5. Ableitung einer Prozessauslegungsmethodik

### 4.3 Vorgehen

Abbildung 4.1 illustriert das Vorgehen und den resultierenden Aufbau der Arbeit sowie die Schnittstellen der inhaltlichen Kernkapitel.

Die Teilziele 1 und 2 werden in Kapitel 5 bearbeitet. Es wird eine Visualisierungsmethode entwickelt, mit der Experimente durchgeführt werden, um Erkenntnisse über den Befüllungsprozess zu erarbeiten und diese modellbasiert

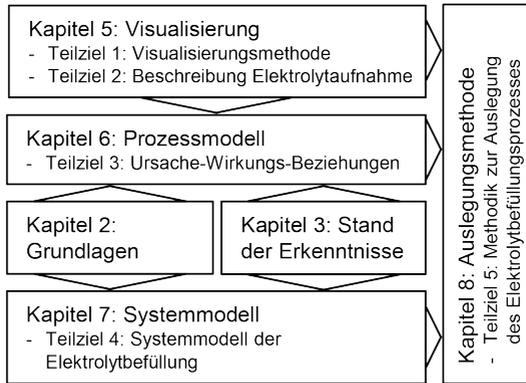


Abbildung 4.1: Vorgehen und Aufbau der Arbeit

in allgemeiner Form zu beschreiben. Um das zweite Teilziel zu erreichen, wird also ein induktiv-empirischer Ansatz<sup>1</sup> gewählt. Kapitel 6 befasst sich mit Teilziel 3. Hier werden die induktiv-empirisch erzielten Erkenntnisse aus Kapitel 5 mit den in den Kapiteln 2 und 3 geschilderten, grundlegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten verknüpft, um die Ursache-Wirkungs-Beziehungen der Elektrolytbefüllung zu modellieren. Hierfür wird die Methode „System Dynamics“ angewendet. Teilziel 4 steht im Mittelpunkt von Kapitel 7. Zur Erstellung einer allgemeinen Systembeschreibung wird die Methode „SysML“ angewendet. Teilziel 5 wird in Kapitel 8 behandelt. Hier wird eine Methodik erarbeitet, mit der die allgemeine Systemmodellierung, die induktiv-empirisch ermittelten Erkenntnisse und die entsprechenden Grundlagen auf konkrete Fallbeispiele übertragen werden können. Das Vorgehen umfasst daher sowohl induktive, als auch deduktive Aspekte.

<sup>1</sup>Zur Erläuterung der wissenschaftstheoretischen Begriffe wird auf weiterführende Literatur, beispielsweise KÜHNE (1999) und ANDERSEN & HEPBURN (2015), verwiesen.



## **5 Visualisierung des Befüllungsprozesses**

In Kapitel 5 wird ein Verfahren zur in situ Visualisierung der Elektrolytbefüllung vorgestellt (Teilziel 1). Mithilfe des Verfahrens werden experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um eine Verhaltensbeschreibung der Befüllung abzuleiten (Teilziel 2). In Abschnitt 5.1 wird das Verfahren ausgewählt und in Abschnitt 5.2 näher erläutert. Die Forschungsfragen, die den experimentellen Untersuchungen zugrunde liegen, werden in Abschnitt 5.3 formuliert. Die durchgeführten Versuche und die erzielten Ergebnisse werden in den Abschnitten 5.4 bis 5.7 geschildert und diskutiert.

### **5.1 Visualisierungsverfahren**

#### **5.1.1 Anforderungen**

Aufgrund der Randbedingungen der Elektrolytbefüllung (u.a. undurchsichtiges Zellgehäuse, mehrlagiger Zellkörperaufbau und Vakuumprozess) ist die Visualisierung dieses Prozesses mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Folgende Anforderungen muss das zu identifizierende Bildgebungsverfahren erfüllen:

1. Die Elektrolytflüssigkeit muss in realen LIZ detektiert werden können. Es muss vermieden werden, dass aufgrund von Einschränkungen durch das Bildgebungsverfahren nicht die in realen LIZ genutzten Materialien eingesetzt werden können.
2. Das Verfahren muss in situ in einer Unterdruckumgebung einsetzbar sein. Dies impliziert, dass die zur Bildgebung benötigten Komponenten entweder in die Vakuumkammer integriert werden können oder die eingesetzte Strahlung durch die Kammer dringen kann.
3. Das Bildgebungsverfahren muss mit einer Aufnahme die gesamte Querschnittsfläche des Zellkörpers abbilden können. Dabei sollte es möglich sein, die Zellkomponenten voneinander zu unterscheiden. Hierfür ist eine örtliche Auflösung von mindestens 1 mm zu gewährleisten.

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

---

4. Es muss erkennbar sein, wie sich die Flüssigkeit sowohl innerhalb als auch außerhalb des Zellkörpers verteilt.
5. Da der Elektrolytbefüllungsprozess wenige Minuten dauert, sollten mehrere Bilder pro Minute aufgenommen werden können. Wie lange die Aufnahme eines Bildes dauern darf und welche Bildaufnahmefrequenz angemessen ist, kann vorab nicht exakt definiert werden.
6. Das Verfahren muss mit vertretbarem Aufwand durchführbar sein.

### 5.1.2 Verfahrensauswahl

Um die Anforderungen zu erfüllen, wurden zunächst Visualisierungsverfahren basierend auf elektromagnetischer Strahlung (z.B. Röntgen), Teilchenstrahlung (z.B. Neutronen), Thermo- und Sonografie in Erwägung gezogen.

Sonografische Verfahren wurden ausgeschlossen, da sie für die Anwendung in einer Unterdruck-Umgebung als nicht geeignet bewertet wurden und es zudem nicht möglich erscheint, den gesamten Zellkörperquerschnitt mit der geforderten lokalen Auflösung in einer Aufnahme abzubilden.

Die Detektion der Elektrolytflüssigkeit ist mit auf Röntgenstrahlung basierten Verfahren grundsätzlich möglich. Da aber die metallischen Komponenten der Zelle die Röntgenstrahlung zu stark absorbieren (HELLER & BRENIZER 2009), wurden derartige Verfahren ausgeschlossen.

Thermografische Methoden erscheinen zunächst vielversprechend, da HEID & BRÉGER (2014) einen mutmaßlich auf Lock-in-Thermographie (kontinuierliche, frequenzmodulierte thermische Anregung des Prüfobjektes und Auswertung des Wärmebildes) beruhenden Ansatz für die Visualisierung der Elektrolytflüssigkeit präsentieren. Das von HEID & BRÉGER (2014) eingesetzte Bildgebungsverfahren ist jedoch nicht detailliert genug beschrieben, um reproduziert werden zu können. In Vorversuchen mit Impulsthermografie (diskrete thermische Anregung des Prüfobjektes durch Wärmeimpulse und Auswertung des Wärmebildes) konnte die Elektrolytflüssigkeit in Hardcase-Zellen, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, bedingt detektiert werden, da die geringen Kontraste der Aufnahme weder eine ausreichend hohe Ortsauflösung noch eine Unterscheidung der Zellkomponenten zulassen. Das Verfahren ließ sich zudem nur

---

ex situ anwenden. Für weitere Informationen zu thermografischen Visualisierungsmethoden wird auf BAUER (2005) verwiesen. Bei Pouchzellen erwies sich die Anwendung der Impulsthermografie als nicht möglich, da die Folie einen zu geringen Anteil der Wärmestrahlung absorbiert.

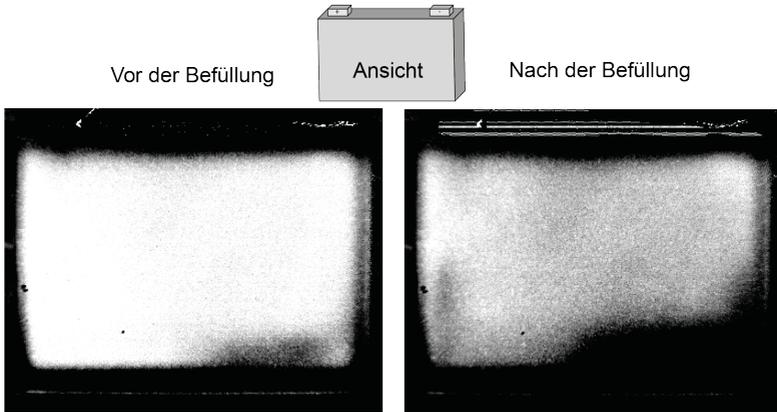


Abbildung 5.1: Thermografie-Aufnahmen einer HEV1-Hardcasezelle vor (links) und direkt nach der Befüllung (rechts). Die dunklen Regionen in der rechten unteren Ecke der nicht befüllten Zelle könnten auf eine nicht konstante Wandstärke des Gehäuses zurückzuführen sein.

Die Anwendung der Neutronenradiografie (NR) in LIZ lässt sich bis zu KAMATA ET AL. (1997) zurückverfolgen, die die Lithium-Verteilung in der Zelle visualisierten. Seitdem wurde dieses bildgebende Verfahren mehrfach in situ zur Visualisierung verschiedener Sachverhalte in LIZ eingesetzt. Einen Überblick geben KEARLEY & PETERSON (2015). Keine der bisher veröffentlichten Untersuchungen hat jedoch einen produktionstechnischen Kontext. Für die Visualisierung der Befüllung sind die folgenden Veröffentlichungen relevant. GOERS ET AL. (2004) zeigen die Gasbildung während Lade- und Entladezyklen in LIZ. Die Gasblasen lassen sich deutlich von der umliegenden Elektrolytflüssigkeit unterscheiden. MICHALAK ET AL. (2015) quantifizieren die Menge des während der Formierung gebildeten Gases. LANZ ET AL. (2001) zeigen, dass während der Formierung die freie Flüssigkeit im Zellgehäuse verbraucht wird und folgern daraus, dass NR zur Beobachtung des Wettings geeignet ist. Auch in Aufnahmen von ZINTH ET AL. (2016) kann der Stand der Elektrolytflüssigkeit

im Zellgehäuse erkannt werden.

Aufgrund der Hinweise in der Literatur wurde darauf geschlossen, dass die in situ Visualisierung der Befüllung einer LIZ mit Neutronenradiografie grundsätzlich möglich ist. Nachteilig sind bei diesem Verfahren jedoch die geringe Anzahl und die stark eingeschränkte Zugänglichkeit geeigneter Strahlquellen (ARAI & CRAWFORD 2009). Zudem ist der experimentelle Aufwand als sehr hoch einzustufen. Trotz dieser Einschränkungen wurde die Neutronenradiografie ausgewählt, da nur dieses Verfahren die Anforderungen 1 bis 5 vollständig erfüllt.

### 5.2 Grundlagen der Neutronenradiografie

Als Radiographie wird ein bildgebendes Verfahren bezeichnet, in welchem Strahlung  $I_0$  auf ein Objekt projiziert wird, um dessen interne Struktur zu visualisieren. Die Strahlung dringt durch das Objekt und wird abhängig von dessen Dämpfungskoeffizientem  $\mu$  abgeschwächt. Hinter dem Objekt registriert ein Sensor die Verteilung der Intensität  $I$  über den Querschnitt der Strahlung. Das resultierende Transmissionsbild repräsentiert also die lokal unterschiedlichen Dämpfungskoeffizienten  $\mu(x, y, z)$  des Objektes (HELLER & BRENNER 2009). Dieser Zusammenhang wird durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\int \mu(x,y,z) ds} \quad (5.1)$$

Das wohl bekannteste radiographische Verfahren ist das Röntgen (ANDERSON ET AL. 2009). Die beim Röntgen genutzten beschleunigten Photonen wechselwirken vorrangig mit der Elektronenhülle der Atome des Untersuchungsobjektes. Die Dämpfung der Strahlung steigt daher mit dem Molekulargewicht der Elemente an (HERWIG 2009). Neutronen tragen im Vergleich zu Elektronen keine Ladung und reagieren daher nicht mit der Elektronenhülle eines Elements, sondern mit dessen Atomkern. Dieser Unterschied im Wirkprinzip bedingt, dass mit NR andere Effekte als mit Röntgenstrahlung visualisiert werden können (ANDERSON ET AL. 2009). So wechselwirken Neutronen stark mit leichten Elementen wie Wasserstoff, Lithium oder Bor, während metallische Elemente wie Aluminium die Strahlung in vergleichsweise geringem Maße beeinflussen

---

(SEARS 1992). Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, besteht die Elektrolytflüssigkeit zu einem sehr großen Teil aus Kohlenwasserstoff-Gruppen, die einen deutlich höheren Dämpfungskoeffizienten aufweisen als die weiteren Werkstoffe der Zelle. Auf Neutronenradiographien von LIZ erscheint die Elektrolytflüssigkeit daher dunkel. Dieser Effekt ermöglicht die optische Abgrenzung der Elektrolytflüssigkeit von den weiteren Zellkomponenten und somit die Visualisierung des Befüllprozesses.

### 5.3 Eingrenzung des Untersuchungsraums

Im Rahmen der Versuche wird erstmalig die Elektrolytbefüllung visualisiert. Es liegen also keine Informationen aus der Literatur vor, die eine starke Fokussierung auf einzelne Elemente des Prozesses ermöglichen. Daraus ergibt sich ein sehr breiter Betrachtungsraum, um zunächst grundsätzliche Aspekte der Prozessphänomene zu untersuchen. Dennoch sind aus den Versuchen Erkenntnisse abzuleiten, die in der Prozessauslegung genutzt werden können. Auf welche Fragestellungen sich die experimentellen Untersuchungen aufgrund dieser Rahmenbedingungen konzentrieren, wird nachfolgend begründet.

1. Flusswege und Lufteinschlüsse: Es ist bisher nicht bekannt, wie sich die Elektrolytflüssigkeit in Gehäuse und Zellkörpern verteilt und auf welche Arten Lufteinschlüsse im Zellstapel entstehen. Die Untersuchung dieser Vorgänge ist für die Entwicklung der Wirkungsstruktur von Bedeutung.
2. Unterdruck: Die meisten Literaturstellen aus Kapitel 3 geben an, dass die Dosierung im Unterdruck erfolgen sollte. Der genaue Einfluss des Drucks auf die Elektrolytbefüllung hingegen ist in keiner Veröffentlichung beschrieben. Um diese Wissenslücke zu beheben, soll untersucht werden, welche Wirkung der Kammerdruck auf die Befüllung hat.
3. Druckwechselzyklen: In verschiedenen Patenten ist beschrieben, dass Druckwechselzyklen während oder zwischen den Dosierschritten sowie nach der Versiegelung der Zelle die Elektrolytverteilung positiv beeinflussen. Welche Effekte während der Druckwechselzyklen auftreten, ist jedoch nicht bekannt und soll daher untersucht werden.
4. Versiegelung: Werden Pouchzellen im Unterdruck versiegelt und die Vakuumkammer belüftet, wird die Verpackungsfolie um den Zellstapel

komprimiert. Dies führt dazu, dass das Totvolumen abnimmt und die Zelllagen aufeinander gepresst werden. Von beiden Effekten ist zu erwarten, dass sie die Verteilung der Elektrolytflüssigkeit beeinflussen. Die Versiegelung der Zelle muss bei der Prozessauslegung berücksichtigt und infolgedessen in den Experimenten untersucht werden.

5. Modellierung: Es sollen analytische Modelle der Aufnahme des Elektrolyten in den Zellstapel abgeleitet werden, die in der Prozessauslegung herangezogen werden können.
6. Separator: Der Separator beeinflusst laut diverser Quellen maßgeblich die Elektrolytaufnahme, siehe hierzu beispielsweise JUNG ET AL. (2012) und ZHANG (2007). Es gibt aber keine gesicherten Erkenntnisse, die über die Benetzbarkeit als Materialeigenschaft hinausgehen. Es soll daher das Benetzungsverhalten verschiedener Separatoren betrachtet werden.
7. Mehrfachdosierung: Wenn das Totvolumen im Zellgehäuse kleiner ist als das abzufüllende Flüssigkeitsvolumen, muss eine LIZ in mehreren Schritten befüllt werden. Es ist daher zu untersuchen, wie sich die Flüssigkeit bei einer solchen Prozessführung in der Zelle verteilt.

Die Einbringung von Wärme wurde nicht betrachtet, da zu erwarten ist, dass die grundlegenden Vorgänge in der Zelle auf verschiedenen Temperaturniveaus in ihren prinzipiellen Wirkungsweisen vergleichbar sind. Zudem ist der Temperatureinfluss auf die Eigenschaften von Flüssigkeiten bereits in der Theorie detailliert beschrieben. Darüber hinaus werden Zellen in erster Linie beim Wetting erwärmt, was aber außerhalb des Betrachtungsraums ist.

### 5.4 Experiment

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Anträge auf Strahlzeit an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) gestellt. Beiden Anträgen wurde eine Messzeit von jeweils 72 h zugeteilt. Mit der ersten Messreihe sollte die Visualisierungsmethode erarbeitet werden. Aus den Ergebnissen sollten grundlegende Erkenntnisse über die Benetzungsvorgänge in LIZ abgeleitet werden, um die oben aufgeführten Punkte 1 bis 5 zu untersuchen. Hierfür wurden die Prozessparameter in breiten Intervallen variiert. Die Ergebnisse der ersten Messreihe wurden in KNOCHE ET AL. (2016b) veröffentlicht. Die folgenden

---

Ausführungen zur ersten Versuchsreihe beruhen auf dieser Veröffentlichung. Die zweite Messreihe vertiefte ausgewählte Aspekte der zuvor erarbeiteten Erkenntnisse. Zudem wurden verschiedene Separatoren sowie die Dosierung in mehreren Schritten untersucht (Punkte 6 und 7).

### 5.4.1 Versuchsaufbau und Untersuchungsobjekte

Die Experimente wurden am Messinstrument „Antares“ des FRM II bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C und einem Umgebungsdruck von etwa 950 mbar durchgeführt. Für weitere Details zu Antares wird auf CALZADA ET AL. (2009) und HEINZ MAIER-LEIBNITZ ZENTRUM (2015) verwiesen.

Das zentrale Element des Versuchsaufbaus ist eine direkt vor dem Detektor positionierte **Vakuumkammer** mit integrierten Vorrichtungen zum Dosieren der Flüssigkeit und zum Verschließen der LIZ. Die Kammer ist eine Eigenanfertigung aus der Aluminiumlegierung EN AW-5019. Über die Flanschverbindungen an der Oberseite der Kammer werden der Innendruck geregelt und die Flüssigkeit sowie die Druckluft für die Pneumatikzylinder der Verschlussvorrichtung zugeführt. Abbildung 5.2 zeigt eine schematische Darstellung und eine Fotografie des Versuchszustandes. Der Kammerdruck wird durch eine PC-gesteuerte Vakuumpumpe geregelt. Hiermit ist es möglich, die Druckprofile im Rahmen der maximalen Druckwechselraten der Pumpe (etwa 30 mbar/s bei Druckabsenkung; 6 mbar/s bei Druckerhöhung) beliebig einzustellen.

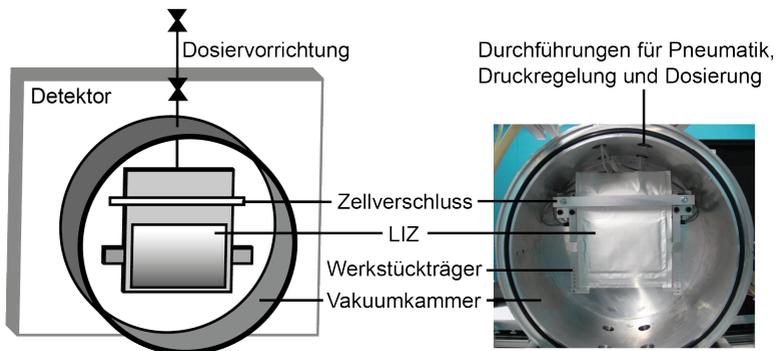


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung (l.) und Fotografie (r.) des Versuchszustandes

Die Zellen werden so positioniert, dass die Elektrodenoberflächen senkrecht zum Neutronenstrahl angeordnet sind. Hierfür ist die Kammer mit einem **Werkstückträger** ausgestattet. Die **Verschlussvorrichtung** besteht aus zwei Balken, die im geschlossenen Zustand über Pneumatikzylinder aufeinander gepresst werden. Die zwischen den Balken liegende Pouchzelle wird auf diese Art mechanisch verschlossen, aber nicht mittels Wärmeeintrag versiegelt. Daher verbleiben die Siegelbalken nach dem Schließen in verpresstem Zustand, bis das Experiment abgeschlossen ist. Eine Silikonschicht auf der Innenseite der Balken gewährleistet eine homogene Druckverteilung und den Ausgleich von Unebenheiten und kleinen Falten. Zur **Dosierung** der Flüssigkeit wird ein Schlauch über die Flanschverbindungen in die Kammer gelegt. Das Ende des Schlauchs wird in die obere Seite der Zelle eingeführt. Außerhalb der Kammer wird der Schlauch von einem elektromagnetischen Ventil unterbrochen. Die für einen Prüfling benötigte Flüssigkeit wird im weiteren Verlauf des Schlauchs vorgehalten. Am Ende des Schlauchs wird ein weiteres Ventil platziert. Zum Zeitpunkt der Dosierung werden beide Ventile für eine Sekunde geöffnet. Da der Schlauch vertikal ausgerichtet ist, wird die Flüssigkeit sowohl durch die Schwerkraft als auch durch die Druckdifferenz zwischen Kammer und Umgebung in die Zelle getrieben. Die Steuerung der Dosierung und der Verschlussvorrichtung sind in die Speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) von Antares integriert. Dadurch werden diese Funktionen stets synchronisiert mit der Bildakquisition aufgerufen. Nach den Erkenntnissen der ersten Versuchsreihe wurde für die **zweite Versuchsreihe** ein zusätzliches Ventil in die Kammer integriert. Durch gezielte Öffnung dieses Ventils kann die Kammer bei Versuchen mit Druckprofil D (siehe Abbildung 5.4) schneller auf Umgebungsdruck belüftet werden.

Für beide Versuchsreihen wurden Pouchzellen genutzt, die mit automatisierter Anlagentechnik am *iwv* gefertigt wurden. Tabelle 5.1 spezifiziert die verwendeten Zellen. Der Elektrolytflüssigkeit wurde in der ersten Versuchsreihe kein Leitsalz beigemischt, damit die Reaktion des Salzes mit Feuchtigkeit zu Flussssäure nicht auftritt. Die Zellen der ersten Versuchsreihe enthielten einen einlagigen PE-Separator (Brückner Evapore<sup>®</sup>). In der zweiten Versuchsreihe wurden ein keramischer Separator (Litarion Separion<sup>®</sup>) und ein dreilagiger Polyolefin-Separator

(PP-PE-PP), der im Folgenden als „Trilayer“ bezeichnet wird<sup>1</sup>, eingesetzt.

	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
Elektrolyt	EC:EMC; Massenverhältnis 3:7	Siehe Anhang A.3
Separator	Brückner Evapore <sup>®</sup>	Trilayer und Litarion Separion <sup>®</sup>
Anzahl LIZ	22	37
Anode	Graphit, ProLIZ-Spezifikation (siehe ZAGST ET AL. (2015))	
Kathode	NMC, ProLIZ-Spezifikation	
Pouchfolie	Kommerziell erhältliches Standard-Material	
Zellaufbau	Vier Kathoden, fünf Anoden, Separator z-gefaltet	

*Tabelle 5.1: Beschreibung der für die Neutronenradiographie genutzten Zellen*

## 5.4.2 Versuchsdurchführung

In der **ersten Versuchsreihe** standen die Aspekte 1 bis 5 aus Abschnitt 5.3 im Vordergrund. Da es sich um die erste methodische Untersuchung des Befüllungsprozesses handelte, war nicht bekannt, welche Einflussgrößen für das Benetzungsverhalten relevant sind. Es waren also zu wenig Informationen vorhanden, um einen effizienten teilfaktoriellen Versuchsplan entwickeln zu können. Ein vollfaktorieller Versuchsplan war aufgrund der hohen Anzahl an Einflussgrößen und der begrenzt zur Verfügung stehenden Strahlzeit ausgeschlossen. Im Sinne einer Screening-Versuchsplanung sollte durch die Versuche daher ein möglichst großer Parameterraum abgedeckt werden, um die relevanten Einflussgrößen zu identifizieren.

Es wurden zwei verschiedene Arten von Druckprofilen erarbeitet, die sich in den Druckwechselzyklen zwischen Dosierung und Zellverschluss unterscheiden. Exemplarische Druckverläufe beider Profilarten zeigt Abbildung 5.3. Die zu Grunde liegenden Druckwerte zeigt Tabelle 5.2. Zu Beginn des Experiments wurde der Kammerdruck in beiden Profilarten auf den ersten Plateauwert ( $p_d$ )

<sup>1</sup>Die Nennung des Produkt- und Markennamens wurde dem Autor nicht gestattet.

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

eingestellt. Nach Stabilisierung des Drucks wurde die Flüssigkeit in die Zelle dosiert. Anschließend wurde der Kammerdruck auf 900 mbar angehoben. In den Druckverläufen des Typs B schlossen sich dem Dosierzyklus zwei Druckwechselzyklen an. Der erste Druckwechselzyklus evakuierte die Kammer auf 400 mbar, der zweite auf 50 mbar. Im nächsten Schritt wurde die Zelle verschlossen. Hierfür wurde der Kammerdruck auf den dafür vorgesehenen Wert  $p_s$  eingestellt. Anschließend wurden die Siegelbalken verschlossen und der Kammerdruck wurde der Umgebung angeglichen. Zuletzt wurden die zuvor geschilderten Druckwechselzyklen auf die geschlossene Zelle angewendet. Da das Sieden sowie die übermäßige Verdunstung der eingesetzten Flüssigkeit vermieden werden sollten, wurde ein Kammerdruck von 50 mbar nicht unterschritten. Diese Untergrenze des Kammerdrucks wurde zuvor empirisch ermittelt. Die Dauer der Plateaus mit niedrigem Druck wurde so kurz wie möglich gehalten. Um die Druckverläufe untereinander vergleichen zu können, wurden die Zeitpunkte der Dosierung, des Zellverschlusses und der Druckwechselzyklen (DWZ) innerhalb der Profiltypen konstant gehalten. Aus den geschilderten Abläufen resultierten Versuchsdauern von 13 min für Profiltyp A und 20 min für Profiltyp B.

Profil	$p_d$	1. DWZ	2. DWZ	$p_s$	3. DWZ	4. DWZ
A	50/ 400/ 900	-	-	50/ 400/ 900	<b>400</b>	<b>50</b>
B	50/ <b>400</b> / 900	<b>400</b>	<b>50</b>	50/ <b>400</b> / 900	<b>400</b>	<b>50</b>

Tabelle 5.2: Werte des Kammerdrucks in der ersten Versuchsreihe. Die hervorgehobenen Werte wurden zur Erstellung der unten stehenden Druckprofile verwendet.

Auch der **zweiten Versuchsreihe** wurden zwei Druckprofile zu Grunde gelegt, um die Aspekte 1 bis 4 aus Abschnitt 5.3 detaillierter zu untersuchen. Die Druckprofile sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Nach den Erkenntnissen der ersten Versuchsreihe sollte der Kammerdruck zum Zeitpunkt der Befüllung, variiert in Profil C, und die Geschwindigkeit der Druckwechselzyklen, variiert durch Druckprofil D gegenüber Profil C, untersucht werden. Nach Ablauf des Druckprofils verblieb die Zelle bei Umgebungsdruck in der Kammer. Dies gestattete es, die Elektrolytaufnahme bis zum Ablauf einer Stunde ab Dosierung

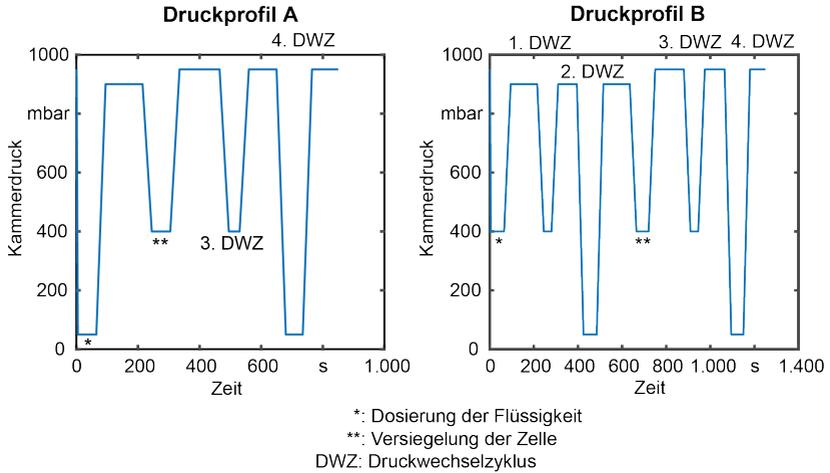


Abbildung 5.3: Exemplarische Druckprofile der ersten Versuchsreihe.

zu beobachten. Um die Wirkung der Druckwechselzyklen bei verschlossener Zelle besser beobachten zu können, musste die Dauer des Druckprofils verkürzt werden. Aus diesem Grund wurde auf die Druckwechselzyklen mit einem Zieldruck von 400 mbar verzichtet. Stattdessen wurde jede Zelle vor und nach ihrer Versiegelung mit einem Druckwechselzyklus mit 50 mbar Kammerdruck beaufschlagt.

### 5.4.3 Aufnahme und Verarbeitung der Bilddaten

Für die erste Versuchsreihe wurde ein Vorgehen zur Aufnahme und späteren Verarbeitung der Bilddaten erarbeitet, das auch im Rahmen der zweiten Versuchsreihe angewendet wurde. Die für die Bildverarbeitung erforderlichen Algorithmen wurden in Matlab<sup>®</sup> implementiert.

### Bildakquisition

Alle 15 s wurde eine quadratische Radiographie mit einer Kantenlänge von 2048 Pixeln aufgenommen. Bei der gegebenen Neutronenflussdichte von

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

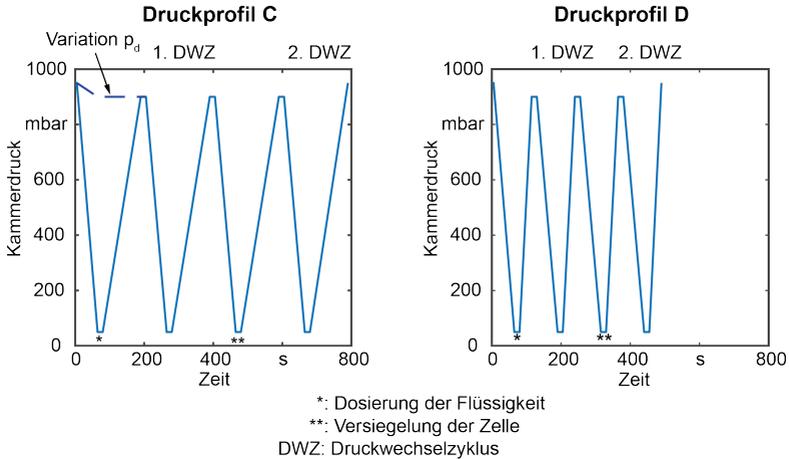


Abbildung 5.4: Druckprofile der zweiten Versuchsreihe. In Profil C wurde der Dosierdruck auf entweder 50 oder 900 mbar eingestellt.

$6,4 \cdot 10^7 \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s}$  musste die Belichtungszeit auf 3 s eingestellt werden, um eine ausreichende Strahlungsintensität auf dem Detektor zu gewährleisten. Die Belichtungsdauer ist im Vergleich zu den meisten optischen Verfahren lang. Da die Elektrolytflüssigkeit aber langsam vom Zellstapel aufgesogen wird, konnte Bewegungsunschärfe ausgeschlossen werden. Die Kantenlänge des beleuchteten Bereichs betrug etwa 150 mm. Daraus resultiert eine Pixelkantenlänge von  $73 \mu\text{m}$ .

In der zweiten Versuchsreihe wurde nach Ablauf des Druckprofils alle 5 min eine Radiographie aufgenommen, um auch den Beginn des Wettings beobachten zu können.

### Bilddaufbereitung

Aufgrund der hohen Anzahl der Aufnahmen ist es ausgeschlossen, die Bilddaten manuell auszuwerten. In den Rohdaten ist die Elektrolytflüssigkeit nur schwer zu erkennen, sodass eine automatisierte Erkennung der Benetzungsfrent nicht möglich ist. Hinzu kommen Artefakte und systematische Bildfehler.

---

Aus diesen Gründen müssen die Aufnahmen aufbereitet werden. Das erarbeitete Verfahren der Bildaufbereitung orientiert sich an dem von KAESTNER & SCHULZ (2015) vorgeschlagenem Vorgehen, welches in weiten Zügen auch von MICHALAK ET AL. (2015) angewendet wird. Zunächst werden die systematischen und statistischen Bildfehler korrigiert. Anschließend werden die Bilddaten kalibriert, damit alle nicht relevanten Bildinformationen ausgeblendet werden. Zuletzt werden die Bilddaten ausgewertet.

Die **Bildkorrektur** umfasst zwei Schritte: Die Entfernung so genannter „ $\gamma$ -Spots“ und die Korrektur des Sensorrauschens. Der erste Schritt ist notwendig, weil neben den Neutronen auch  $\gamma$ -Teilchen statistisch verteilt auf den Detektor treffen. Da  $\gamma$ -Strahlung hochenergetisch ist, wird der Detektor an dieser Stelle „überbelichtet“. Die betroffene Aufnahme weist also weiße Flecken von wenigen Pixeln Größe auf, die gegenüber der Bildumgebung scharf abgegrenzt sind. Zur automatisierten Korrektur der  $\gamma$ -Spots wurde der von HINDASYAH ET AL. (2015) vorgeschlagene Algorithmus in modifizierter Form angewendet. Hiermit werden  $\gamma$ -Spots erkannt und durch den gemittelten Grauwert der umgebenden Pixel ersetzt. Im zweiten Schritt der Bildkorrektur, der sogenannten „Dunkelfeldkorrektur“, wird das systematische Bildrauschen des Sensors von den Aufnahmen subtrahiert. Um die hierfür benötigte Dunkelfeldaufnahme  $I_{df}$  zu erhalten, wird das Detektorsignal bei geschlossenem Neutronenstrahl aufgezeichnet.

Bei der **Bildkalibrierung** wird jede Aufnahme des Versuchsaufbaus mit der befüllten Zelle auf eine Referenzaufnahme  $I_{ref}$  kalibriert, die den Versuchsaufbau direkt vor der Dosierung der Elektrolytflüssigkeit zeigt. Da sich die Dämpfungskoeffizienten der Materialien im Strahlengang multiplikativ verhalten, besteht der Schritt der Kalibrierung in einer Division der genannten Aufnahmen. Durch die Kalibrierung werden Transmissionsbilder  $T$  erzielt, die ausschließlich die Elektrolytflüssigkeit darstellen. Zudem werden systematische Bildfehler wie etwa die Vignettierung (lokal inhomogene Empfindlichkeit des Sensors) oder Verschmutzungen der Optik ausgeglichen. Die Korrektur des Signalrauschens und die Bildkalibrierung werden in Gleichung 5.2 zusammengefasst. Der Index „gsk“ zeigt an, dass etwaige  $\gamma$ -Spots korrigiert wurden.

$$T = \frac{I_{gsk} - I_{df}}{I_{ref,gsk} - I_{df}} \quad (5.2)$$

Das Vorgehen zur Bildaufbereitung ist in Abbildung 5.5 a) bis c) illustriert. Die resultierenden Transmissionsbilder wurden aneinandergereiht und in Filmdateien umgewandelt. Diese Zeitraffer-Videos gestatten die qualitative Beschreibung des Verlaufs der Elektrolytaufnahme in LIZ. Die Videos lassen jedoch Raum für die individuelle Interpretation der Bilddaten und gestatten daher keine quantitativen Aussagen.

### **Auswertung der Bilddaten**

Die Versuchsreihe zielt darauf ab, die Elektrolytaufnahme quantitativ beschreiben zu können. Dafür wird in jeder NR-Aufnahme der benetzte Anteil der Zellstapelprojektion ermittelt. Hierfür wird das Graustufenbild in ein binäres Schwarz-Weiß-Bild umgewandelt. Pixel mit einem Grauwert dunkler als ein Grenzwert werden in schwarze Pixel konvertiert, helle Grauwerte zu weiß. Der Grenzwert wird ermittelt, indem der durchschnittliche Grauwert zwischen einer benetzten Region am unteren Rand der Zelle und einer trockenen Region am oberen Rand der Zelle berechnet wird. Anschließend wird die Anzahl aller schwarzen Pixel im Bereich des Zellstapels gezählt und auf die Anzahl aller Pixel des Zellstapels bezogen. Der so berechnete Wert wird als „Benetzungsgrad“  $\xi$  bezeichnet. Das Vorgehen wird auf jede Aufnahme angewendet. Die Benetzungsgrade der Aufnahmen einer Versuchsreihe werden über die Dauer des Druckprofils angetragen. Die erzielten Benetzungsgraphen, symbolisch dargestellt in Abbildung 5.5 g), zeigen den typischen asymptotischen Verlauf von Kurven, die die Aufnahme von Flüssigkeiten in poröse Medien beschreiben (HAMRAOUI & NYLANDER 2002).

Abschnitt 5.5 erläutert, dass sich Elektrolytflüssigkeit in den Falten der Pouchfolie ansammelt. Diese Flüssigkeitssammlungen vor und hinter dem Zellstapel tragen nicht zum Benetzungsgrad bei, weisen aber Grauwerte dunkler als der Grenzwert auf und würden daher bei der Binärisierung fälschlicherweise als benetzt interpretiert werden. Diese Regionen müssen daher vor der Ermittlung der benetzten Fläche aus den Bilddaten entfernt werden. Hierfür werden die Bilder mittels einer digitalen Fourier-Transformation in den Frequenzbereich konvertiert. Kleinflächige Strukturen und scharfe Kanten stellen hochfrequente Bildanteile dar, die aus den Bilddaten herausgefiltert werden. Nach Rücktrans-

---

formation wirken die Bilder durch die Entfernung der Kanten und kleinen Bildstrukturen verschwommen, siehe Abbildung 5.5 d), können aber mit der zuvor beschriebenen Grenzwertmethode in binäre schwarz-weiß-Bilder umgewandelt werden. Die Darstellung der Grauwerte entlang der horizontalen Schnitte durch das kalibrierte und das gefilterte Bild in Abbildung 5.5 e) illustriert dieses Vorgehen. Für Details zu Filterung von Bilddaten im Frequenzbereich wird auf GONZALEZ ET AL. (2009) und RICHARDS (2013) verwiesen.

## 5.5 Ergebnisse und Diskussion der ersten Versuchsreihe

Nach der Darstellung der Versuchsmethodik werden im Folgenden die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe geschildert. Abbildung 5.6 zeigt drei exemplarische Aufnahmen<sup>2</sup> zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Grenze zwischen benetzten und nicht-benetzten Bereichen ist nicht trennscharf, aber optisch deutlich erkennbar. Der Großteil der Elektrolytflüssigkeit befindet sich im unteren Bereich der LIZ. Zudem lassen sich Luftblasen, ungebundene Flüssigkeit und Falten der Pouchfolie erkennen, in denen sich Flüssigkeit angesammelt hat.

### 5.5.1 Generelle Beschreibung der Prozessphänomene

Die folgende generelle Beschreibung der Benetzungsvorgänge beruht auf der visuellen Analyse der einzelnen Aufnahmen sowie der Prozessvideos. Für die Videos, die den Verlauf der Benetzung zeigen, wird auf das online-Zusatzmaterial von KNOCHE ET AL. (2016b) verwiesen.

**Flusswege der Elektrolytflüssigkeit:** Die Dosierung der Flüssigkeit konnte nicht aufgenommen werden, da die Ventile der Dosiervorrichtung nur eine Sekunde lang geöffnet wurden, eine Aufnahme jedoch drei Sekunden in Anspruch nimmt. Bereits beim ersten Kontakt der Flüssigkeit mit dem Zellstapel beginnt die Tränkung. Der Elektrolyt wird mit höheren Flussgeschwindigkeiten in die Zelle eingefüllt, als vom Zellstapel lokal an der Stelle der auftreffenden

---

<sup>2</sup>Kontrast und Helligkeit aller in dieser Arbeit gezeigten Radiographieaufnahmen wurden nach der Kalibrierung (siehe Gleichung 5.2) mit einer herkömmlichen Bildbearbeitungssoftware angepasst, um das Erkennen der relevanten Bildaussagen zu vereinfachen.

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

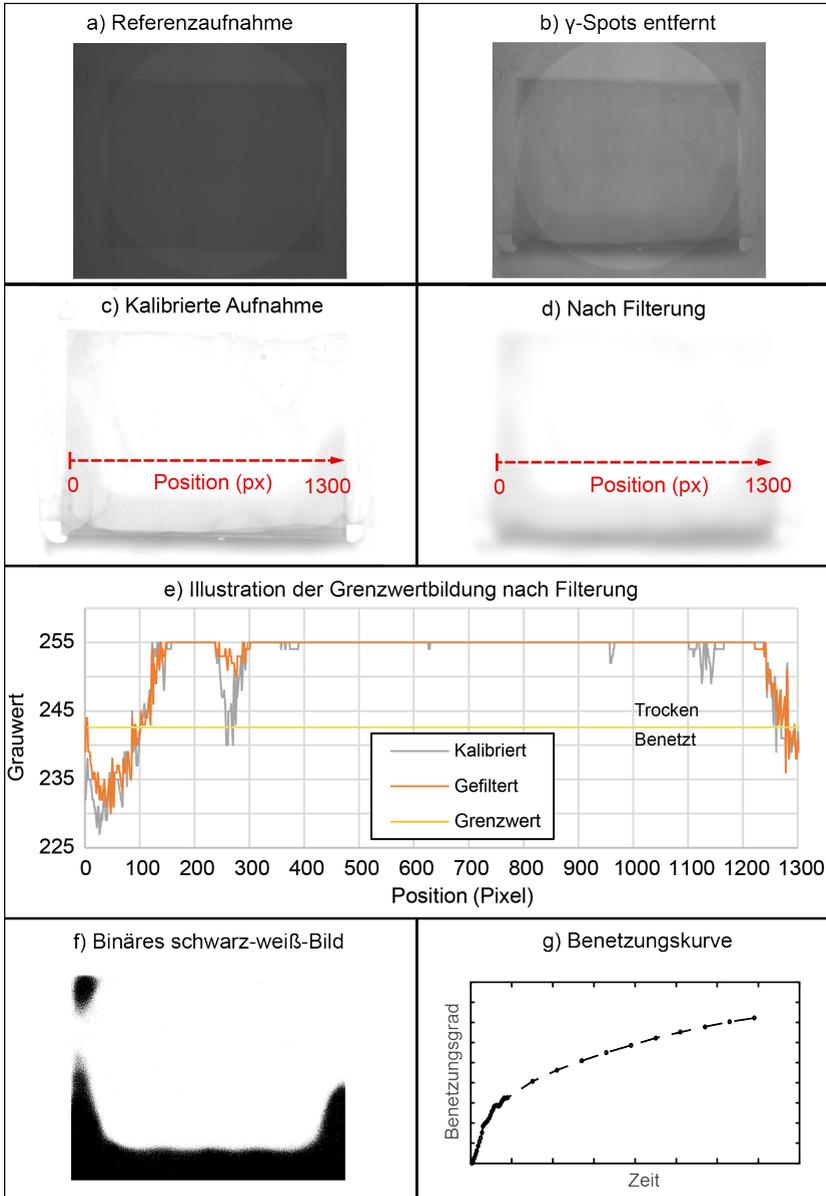


Abbildung 5.5: Die Aufbereitung und Auswertung der Bilddaten von der open-beam Aufnahme bis zur Benetzungskurve. Die Grauwerte in Teilabbildung e) entsprechen den horizontalen Schnitten durch Teilabbildung c) und d), symbolisiert durch die roten Pfeile.

---

Elektrolytfront aufgenommen werden kann. Der lokal aufgebaute Staudruck wird durch das seitliche Entweichen des Elektrolyten abgebaut. Daher verbleibt in der Regel nur ein kleiner Teil der Flüssigkeit auf der Oberseite des Zellstapels und benetzt von dort aus die LIZ. Der größte Teil der Flüssigkeit umfließt unter flächiger Ausbreitung den Zellkörper bis zur Unterseite der Zelle und wird von dort aus durch Kapillarkräfte aufgesogen. Beim Umfließen des Zellstapels benetzt Elektrolytflüssigkeit auch dessen seitliche Flächen. Der mittlere Abschnitt der Unterseite kommt zuletzt mit der Flüssigkeit in Kontakt, sodass sich im Zellstapel ein U-förmiges Flüssigkeitsprofil einstellt, wie es Abbildung 5.6 darstellt. Ein großer Anteil des Zellstapels ist bereits wenige Sekunden nach dem Dosieren getränkt. So beträgt der initiale Benetzungsgrad zwischen 19 und 32 %. Verbleibende Restmengen Elektrolyt sind zu Beginn der Versuche überall innerhalb der Zelle zu finden, vor allem in Falten der Pouchfolie. Im weiteren Verlauf der einzelnen Messung wird die Flüssigkeit in den meisten Fällen vollständig vom Zellstapel aufgenommen.

**Versiegelung:** Nach der Versiegelung der Zelle wird die Kammer auf Umgebungsdruck belüftet. Zur Vereinfachung werden beide Schritte im Folgenden unter dem Begriff Versiegelung zusammengefasst. Aufgrund des Druckunterschieds zwischen Zellinnenraum und Vakuumkammer wird die Pouchfolie verpresst. Dadurch wird nicht aufgenommene Flüssigkeit zum Zellstapel gefördert und dort vorhandene Flüssigkeit gleichmäßiger verteilt. Durch die Verpressung der Verpackung werden auch Falten geebnet. Durch die beschriebenen Vorgänge erscheint die Verteilung der Flüssigkeit im Zellstapel homogener. Der Unterschied zwischen einer offenen und einer versiegelten Zelle ist in Abbildung 5.6 b) und c) dargestellt. Vor der Versiegelung sind zum Teil deutliche Helligkeitsunterschiede zwischen Regionen mit einem Überschuss und benetzten Bereichen mit weniger Flüssigkeit sichtbar. Diese Kontraste sind nach dem Versiegeln und Belüften der Kammer deutlich geringer. Zudem kann beobachtet werden, dass durch die Verpressung des Zellstapels Gaseinschlüsse aus dem Inneren des Zellkörpers ausgetrieben werden. Das oben schon erwähnte U-förmige Profil der Benetzungsfront wird durch die Versiegelung verstärkt. Da durch die Kontraktion der Zellhülle überschüssige Flüssigkeit auch an die vertikalen Schmalseiten des Zellstapels gepresst wird, wird der Zellstapel nicht nur von unten, sondern auch von der Seite benetzt. Die Wirkung der Versiegelung

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

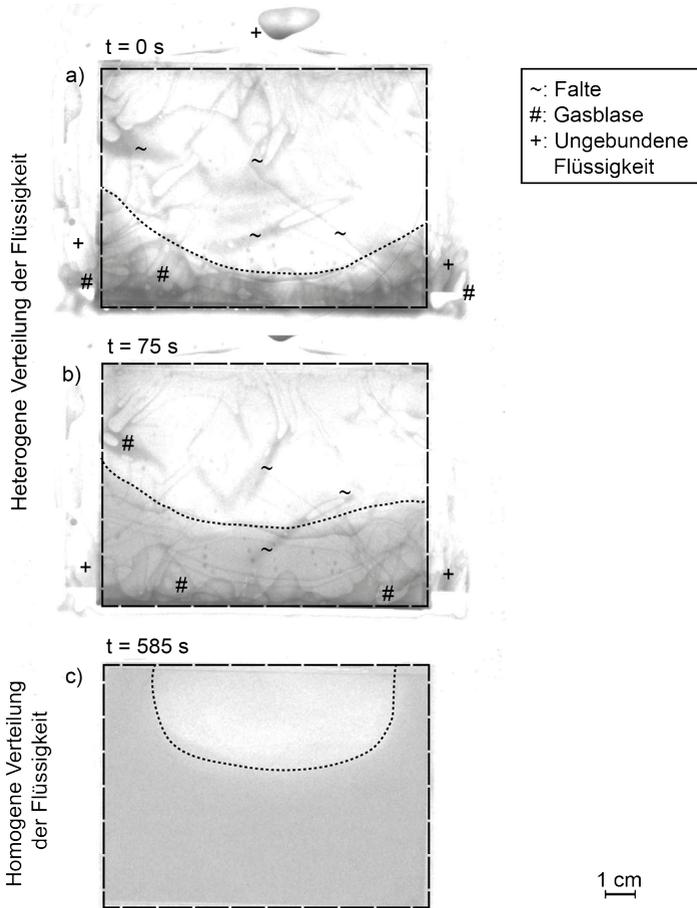


Abbildung 5.6: Kalibrierte Aufnahmen einer Zelle direkt (a)), 75 s (b)) und 585 s (c)) nach der Dosierung. Teilabbildung c) wurde nach der Versiegelung aufgenommen. Die unterbrochenen Linien zeigen die Position des Zellstapels. Die Punktlinien deuten den ungefähren Verlauf der U-förmigen Benetzungsfronten an.

---

der Zelle wird in Unterabschnitt 5.5.4 detailliert beschrieben.

**Koaleszenz:** Es wurde beobachtet, dass nebeneinander liegende, anwachsende Gasblasen zur Koaleszenz neigen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 5.7. Die Koaleszenz wird in Unterabschnitt 2.3.4 erläutert. Einen ähnlichen Effekt hat die Disproportionierung, die ebendort erläutert wird, in den Aufnahmen jedoch nicht zweifelsfrei beobachtet werden konnte.

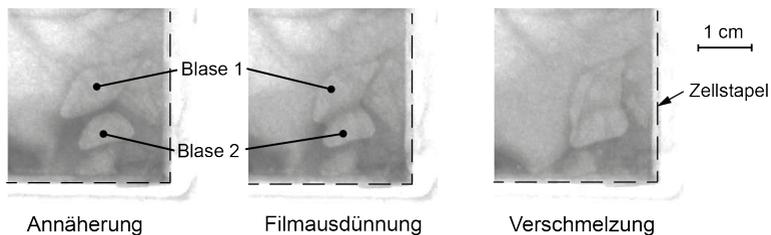


Abbildung 5.7: Koaleszenz zweier Gasblasen am unteren rechten Rand einer Zelle.

**Kondensation:** Weiterhin wurde beobachtet, dass sich im Inneren der Zelle Flüssigkeit in Form von Tropfen niederschlägt. Abbildung 5.8 zeigt Ausschnitte einer Zelle während der Belüftung der Kammer im vierten Druckwechselzyklus mit den Kammerdrücken  $p_a < p_b < p_c$ . In Teilabbildung a) sind noch keine Tropfen oberhalb des Zellstapels kondensiert. In Teilabbildung b) weisen Pfeile auf die vereinzelt kondensierten Tropfen hin. In Teilabbildung c) ist eine Vielzahl von kondensierten Tropfen deutlich zu erkennen. Dies setzt voraus, dass vorab Flüssigkeit in die Gasphase übergegangen ist. Auf die Verdunstung der Elektrolytflüssigkeit wird in Unterabschnitt 6.3.2 und Abschnitt A.3 vertieft eingegangen.

**Übergang zwischen benetzten und trockenen Bereichen:** Abbildung 5.9 zeigt mit Bildausschnitten dreier Zellen nach der Versiegelung, dass es keine offensichtliche Grenze zwischen benetzten und trockenen Bereichen gibt. Im Übergangsbereich liegen verschiedene Grauwerte vor, die bei niedrigen Siegedrücken  $p_s$  stufig und schärfer abgegrenzt scheinen als bei höheren Siegedrücken. Demzufolge absorbieren die verschiedenen Zelllagen die Flüssigkeiten unterschiedlich schnell. Da die Aufnahmen jedoch keine dreidimensionalen

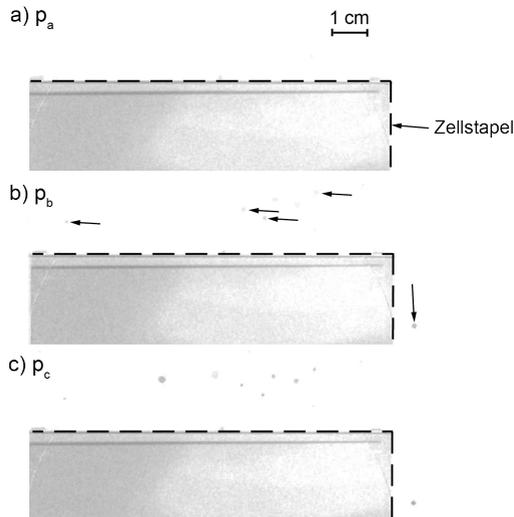


Abbildung 5.8: Verflüssigung dampfförmigen Elektrolyts mit zunehmendem Kammerdruck  $p_a < p_b < p_c$ , in der mittleren Abbildung durch Pfeile hervorgehoben.

Rückschlüsse zulassen, kann nicht ermittelt werden, welche Zelllage oder welche Berührfläche die Flüssigkeit schneller aufsaugt. Um dieser Frage nachzugehen, wurden mehrere Zellen direkt nach der Befüllung geöffnet, demontiert und unverzüglich optisch untersucht. Es wurde festgestellt, dass die gegenüberliegenden Elektrodenoberflächen eines Anode-Separator-Kathode-Verbunds ähnliche Benetzungsfrenten aufweisen. Dies ist nur möglich, wenn auch der Separator zwischen den Elektroden ein solches Benetzungsprofil aufweist. Daraus ist zu schließen, dass der stufenartige Übergang von benetzten zu unbenetzten Regionen von den verschiedenen Benetzungsfrenten in den jeweiligen Anode-Separator-Kathode-Verbänden des Zellstapels hervorgerufen wird. (KNOCH ET AL. 2016b)

**Benetzungsverlauf:** Abbildung 5.10 a) zeigt, in welchen Bereichen sich die regulären Benetzungskurven von Profil A (dunkelgrau) und B (hellgrau) und die jeweiligen Durchschnittskurven ohne Berücksichtigung der weiteren Prozessparameter bewegen. Die vertikalen unterbrochenen Linien zeigen die Zeitpunkte

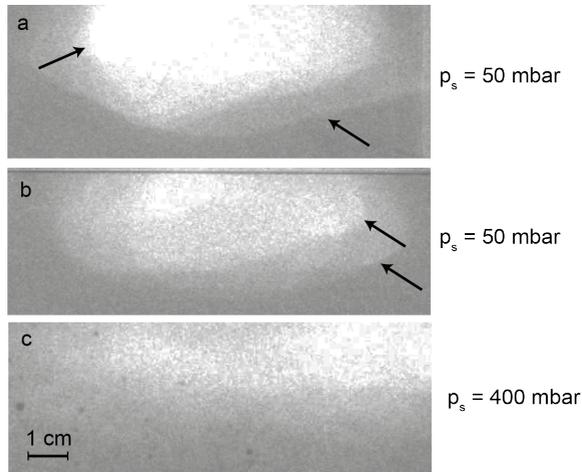


Abbildung 5.9: Detailansichten dreier Zellen nach der Versiegelung. Der Übergang zwischen benetzten und nicht benetzten Bereichen erscheint bei niedrigen Siegedrücken  $p_s$  schärfer abgegrenzt und stufig.

der Versiegelung. Die Benetzungskurven beider Druckprofile weisen einen steilen initialen Anstieg auf, der in einen asymptotischen Kurvenverlauf übergeht. Mit Druckprofil B werden bei größerer Streuung der Ergebnisse höhere Benetzungsgrade erreicht. Die Durchschnittskurven der zwei Druckprofile verlaufen bis zur Siegelung B annähernd deckungsgleich. Ab diesem Zeitpunkt steigt der Benetzungsverlauf von Profil B stärker an als bei Profil A. Die Wirkung der Druckwechselzyklen wird in Unterabschnitt 5.5.2 untersucht.

Bis zur vollständigen Benetzung einer LIZ können mehrere Stunden vergehen. Bei WOOD ET AL. (2015) wird der Zeitbedarf bis zur vollständigen Tränkung mit Tagen beziffert. Aufgrund der begrenzten Strahlzeit konnte keine Zelle bis zur vollständigen Tränkung beobachtet werden.

**Irreguläres Benetzungsverhalten:** Abbildung 5.10 b) zeigt die Messkurven von zwei Versuchen, deren Benetzungsverhalten deutlich von allen anderen Versuchen abweicht. In beiden Fällen wird die Aufnahme weiterer Flüssigkeit durch im Inneren der Zelle eingeschlossene Gase erschwert. Zunächst befindet sich ein großer Teil der Flüssigkeit im oberen Bereich des Zellstapels und fließt von dort in die Zelle ein. Weitere Flüssigkeit umfließt den Zellstapel seitlich und benetzt

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

die Seitenflächen. Am Boden der Zelle angekommen, wird die verbleibende Flüssigkeit durch die Kapillarkräfte in den Zellstapel aufgesogen. Das Gas in der Mitte des Zellstapels ist somit eingeschlossen und erschwert die Aufnahme weiterer Flüssigkeit, woraus ein niedriger Benetzungsgrad resultiert. In Abbildung 5.10 b) ist dieses irreguläre Benetzungsverhalten durch die Radiographie am oberen rechten Bildrand illustriert, die dem Verlauf von Zelle I zu Grunde liegende Elektrolytverteilung darstellt. Besonders anschaulich zeigt dies die bereits erwähnte Videosequenz von KNOCHE ET AL. (2016b).

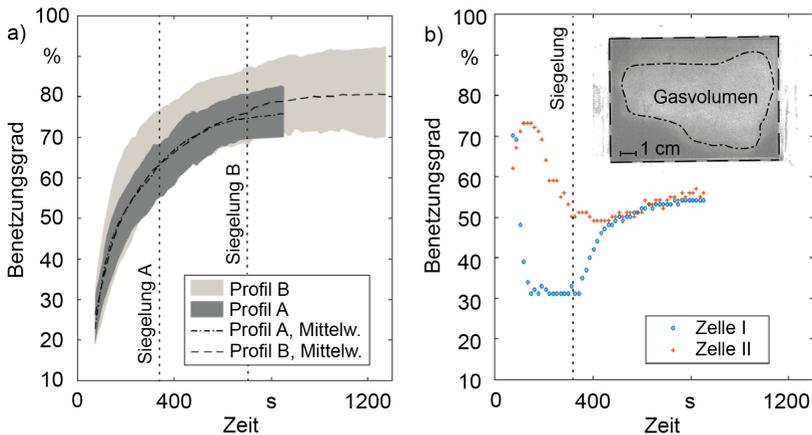


Abbildung 5.10: Die linke Grafik zeigt, in welchem Bereich die regulären Benetzungsgrade der Druckprofile A und B als Funktion der Zeit liegen. Die rechte Grafik zeigt den Benetzungsverlauf zweier Zellen mit irregulärem Verhalten.

### 5.5.2 Einfluss von Druckwechselzyklen

Zur Beantwortung der dritten in Abschnitt 5.3 formulierten Forschungsfrage wird nachfolgend die Wirkung von alternierenden Drücken auf das Benetzungsverhalten untersucht. Die Druckprofile enthielten, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, zwei bzw. vier Druckwechselzyklen.

In manchen Versuchen wurden Lufteinschlüsse gesichtet. Diese Gasblasen traten statistisch verteilt auf. Wird die Zelle mit einem Wettingzyklus beaufschlagt, nimmt die Größe der Lufteinschlüsse mit abnehmendem Druck zu. Sobald der

Kammerdruck erhöht wird, nimmt sie wieder ab. Abbildung 5.11 zeigt den unteren Bereich einer Zelle mit gehäuft auftretenden Lufteinschlüssen, deren Abmessungen sich zwischen Teilabbildung a) und b) durch Absenkung des Kammerdrucks vergrößern.

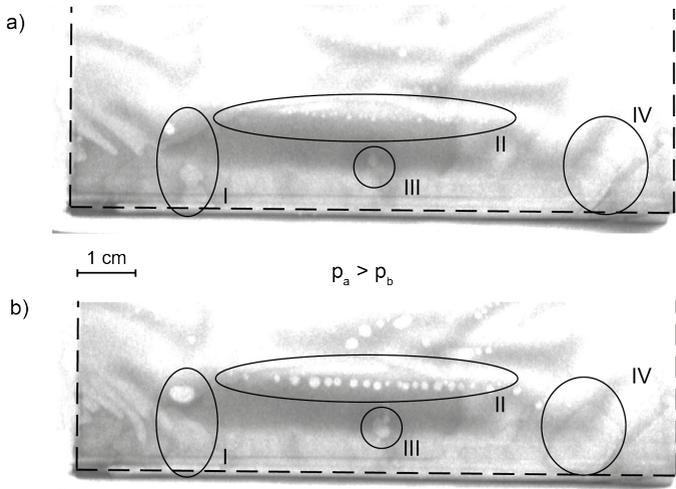


Abbildung 5.11: Die Abmessungen der Lufteinschlüsse, hervorgehoben durch die Markierungen I bis IV, nehmen mit abnehmendem Kammerdruck  $p$  zu.

Nimmt man an, dass der Abstand zwischen den nicht gasdurchlässigen Elektroden konstant ist, ändert sich die Größe der Lufteinschlüsse normal zur Bildebene nicht. Folglich entspricht die Änderung der Querschnittsfläche der Änderung des Volumens der Blase. Der reziproke Zusammenhang zwischen Druck und Volumen eines Gases ist im Gasgesetz beschrieben. Die zyklische Größenänderung der Luftblasen beeinflusst die Homogenität der Elektrolytverteilung positiv. Ihre Größe variierend, bewegen sich die Gasblasen parallel zu den Zellen. Sich bewegende Blasen werden mit einer höheren Wahrscheinlichkeit aus dem Zellkörper ausgetrieben als statische Blasen. Dieser Effekt ist im Video von KNOCHEN ET AL. (2016b) illustriert. Aufgrund ihrer Größe und der Geschwindigkeit, mit der sich die Gasblasen im Zellkörper bewegen, ist anzunehmen, dass sie sich nicht innerhalb der porösen Zellschichten, sondern zwischen einer Elektrode und dem angrenzenden Separator befinden. Demzufolge ist die Kon-

taktfläche zwischen Elektrode und Separator der Haupttransportpfad für die Flüssigkeit im Inneren der Zelle. Transmissionsaufnahmen enthalten keine dreidimensionalen Bildinformationen. Aus dem Grund kann diese denklogische Schlussfolgerung nicht anhand der Bilddaten belegt werden.

Die Analyse der Benetzungskurven deutet ebenfalls auf eine positive Wirkung der Druckwechselzyklen hin, siehe hierzu auch Abbildung 5.10. Bei  $t = 850\text{ s}$  weisen die Versuche nach Druckprofil A (keine Druckwechselzyklen) einen durchschnittlichen Benetzungsgrad (Standardabweichung in Klammern) von 73,18 (7,0) % auf. Durch Anwendung von Druckwechselzyklen vor der Versiegelung der Zelle (Profil B) steigt der Benetzungsgrad zum genannten Zeitpunkt auf 78,73 (6,3) %. Unter den gegebenen Randbedingungen haben die Druckwechselzyklen nach Versiegelung keinen Einfluss auf die Verteilung der Flüssigkeit in der Zelle. Ursächlich dafür könnte sein, dass ein Großteil der Flüssigkeit zum Zeitpunkt dieser Druckzyklen bereits aufgenommen war. Bei kürzerer Prozesszeit ist jedoch zu erwarten, dass Druckwechselzyklen bei verschlossener Zelle die Elektrolytverteilung beeinflussen.

### 5.5.3 Einfluss des Dosierdrucks

Der Druck in der Vakuumkammer zum Zeitpunkt der Dosierung („Dosierdruck“)  $p_d$  beeinflusst die Benetzungskurven hinsichtlich zweier Merkmale. Erstens korreliert die initiale Benetzung mit dem Dosierdruck. Bei steigendem Dosierdruck nimmt auch die Benetzung des Zellkörpers zu: Die initialen Benetzungsgrade für die Dosierung bei 50, 400 und 900 mbar betragen (mit Standardabweichung in Klammern) 20,1 (1,8), 23,5 (4,8) und 27,5 (4,7) %. Dieser Zusammenhang lässt sich möglicherweise auf die Dosierungsmethode zurückführen. Bei einem Kammerdruck von 900 mbar wird die Flüssigkeit vornehmlich durch die Schwerkraft in die Zelle getrieben. Bei niedrigen Kammerdrücken kommt zur Schwerkraft die Druckdifferenz zwischen Umgebung und Kammerinnenraum hinzu, wodurch die Flüssigkeit mit höherer kinetischer Energie in die Zelle injiziert wird. Zweitens erreichen bei niedrigem Dosierdruck befüllte Zellen einen höheren finalen Benetzungsgrad am Ende des Druckprofils. Diese Zellen wurden über einen längeren Zeitraum niedrigen Drücken ausgesetzt als Zellen, die bei höheren Dosierdrücken befüllt wurden. Da weniger Gas in den porösen Medien vorliegt, ist möglicherweise der Flusswiderstand geringer.

Um den Einfluss des Kammerdrucks auf die Flüssigkeitsaufnahme zu quantifizieren, wurden nur Zellen aus Profil B berücksichtigt, die bei den jeweils gleichen Drücken befüllt und versiegelt wurden. Die Benetzungsverläufe sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Zellen weisen am Ende des Druckprofils Benetzungsgrade (Standardabweichung in Klammern) von 82,3 (3,2), 77,9 (9,5) und 70,1 (-) % bei Drücken von 50, 400 und 900 mbar auf. Die statistische Aussagekraft dieses Ergebnisses muss aufgrund der geringen Anzahl von Zellen (je zwei für 50 und 400, eine für 900 mbar) vorsichtig bewertet werden. Dennoch lässt sich die Tendenz ableiten, dass niedrige Drücke vorteilhaft für die Benetzung sind.

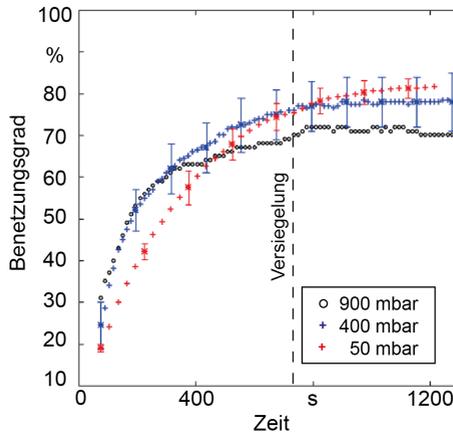


Abbildung 5.12: Einfluss des Kammerdrucks auf den Benetzungsgrad (Profil B). Mit sinkendem Kammerdruck steigt der finale Benetzungsgrad. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung an.

### 5.5.4 Einfluss der Versiegelung

Wie in Unterabschnitt 5.5.1 geschildert wurde, bewirkt die Versiegelung eine homogenere Verteilung der Flüssigkeit, da durch die Kontraktion der Pouchfolie Falten geebnet werden. In der Schilderung der Bildaufbereitung wurde erläutert, dass die Falten, die durch den in ihnen enthaltenen Überschuss an Flüssigkeit

erst sichtbar werden, vor der Berechnung des Benetzungsgrades aus den Bilddaten gefiltert werden. Die optisch deutliche Veränderung der Elektrolytverteilung in der Zelle äußert sich also zunächst nicht in der Benetzungskurve. Dennoch steigen manche Benetzungsgraphen nach der Siegelung stärker an. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Der Anstieg der Benetzungskurven nach der Siegelung wird darauf zurückgeführt, dass ungebundene Flüssigkeit an die Seitenflächen des Zellstapels gepresst wird und von dort aus den benetzten Querschnitt vergrößert. Je mehr Flüssigkeit nicht im Zellstapel vor der Versiegelung gebunden ist, desto deutlicher tritt dieser Effekt in Erscheinung. Die Messkurven von Profil A zeigen deutliche Zunahmen des Benetzungsgrades, wenn die Zelle bei niedrigen Kammerdrücken versiegelt wurde. Der gleiche Effekt lässt sich in Abbildung 5.10 b), Zelle I, beobachten. Die Versiegelung bei höheren Kammerdrücken beeinflusst die Benetzung kaum, da die Folie weniger stark mit dem Zellkörper verpresst wird.

### 5.5.5 Analytische Beschreibung der Elektrolytaufnahme

Die zuvor geschilderten Zusammenhänge wurden mittels subjektiver, optischer Analyse aus den Bild- und Videodaten abgeleitet und unterliegen daher der Interpretation des Betrachtenden. Deshalb sind – siehe auch Punkt 5 aus Abschnitt 5.3 – die Zusammenhänge ergänzend modellbasiert zu beschreiben. Dafür wurden analytische Gleichungen an die Wettingkurven angepasst. Um die Versuchsergebnisse mit den bisherigen Veröffentlichungen zum Benetzungsverhalten von Zellkomponenten vergleichen zu können, wurde zunächst das Lucas-Washburn-Modell (Gleichung 2.8) mit  $h_0 = 0$  herangezogen. Für die Umrechnung des zeitabhängigen Benetzungsgrades  $\zeta(t)$  in die Steighöhe wurde vereinfachend angenommen, dass die Flüssigkeit vorrangig von der Unterseite in den Zellstapel einfließt. Somit beschreibt die Beziehung

$$h(t) = \zeta(t) \cdot h_{Zelle} \quad (5.3)$$

mit  $h_{Zelle} = 76 \text{ mm}$  die über die Breite der Zelle gemittelte Steighöhe der Flüssigkeit.

Nach FRIES & DREYER (2008) beschreibt die Lucas-Washburn-Gleichung den Anstieg einer Flüssigkeitssäule in einem porösen Medium mit einem maxima-

len Fehler von 3,7%, wenn die abgebildete Steighöhe der Flüssigkeit weniger als 10% der theoretisch maximalen Steighöhe  $h_{max}$  im betrachteten Material beträgt. Die maximalen Steighöhen der Flüssigkeit in Anode, Kathode und Separator wurden mit Gleichung 2.6 berechnet (KÜHNEL ET AL. 2013). Die verwendeten Materialparameter und die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.3. Die Flüssigkeit kann im betrachteten Fall nicht höher steigen, als es der Zellstapel mit seinem vertikalen Abmaß von 76 mm zulässt. 76 mm sind deutlich weniger als 10% der jeweiligen maximalen theoretischen Steighöhen. Deshalb ist die Anwendung des Lucas-Washburn-Modelles gerechtfertigt. Wie Abbildung 5.13

	Einheit	Separator	Anode	Kathode
$\sigma_{LG}$	N/m	0,028	0,06	0,06
$\cos(\theta)$	-	0,174	0,086	0,086
$r$	m	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
$\rho_L$	kg/m <sup>3</sup>	1087	1087	1087
$h_{max}$	m	18,3	193	24,9

Tabelle 5.3: Berechnung der theoretischen maximalen Steighöhen der Elektrolytflüssigkeit in Separator, Anode und Kathode

zeigt, bildet die Lucas-Washburn-Gleichung zwar den initialen Anstieg der Benetzungskurve gut ab, das asymptotische Verhalten jedoch nur ungenügend. Die mit Gleichung 2.6 errechneten maximalen Steighöhen der einzelnen Schichten berücksichtigen nicht den Spalt der Berührfläche zwischen Elektrode und angrenzendem Separator. Die Eigenschaften dieses Spalts – der wie oben geschildert maßgeblich zum Elektrolytfluss in der Zelle beiträgt – können nicht im Sinne von Gleichung 2.6 beschrieben werden. Es kann daher nicht überprüft werden, ob die Lucas-Washburn-Gleichung auch für den Flüssigkeitsanstieg im Spalt gültig ist. Der asymptotische Verlauf des Flüssigkeitsanstiegs gegen Ende des Druckprofils deutet darauf hin, dass das Experiment sowohl den initialen Flüssigkeitsanstieg als auch das Verhalten nahe dem Gleichgewichtszustand visualisiert, für welches die Lucas-Washburn-Gleichung nach FRIES & DREYER (2008) nicht gültig ist. Aus diesen Gründen wurde zusätzlich Gleichung 2.10 herangezogen und anhand der Parameter  $a$  und  $b$  an die Messdaten angepasst. Durch den asymptotischen Charakter der enthaltenen Exponentialfunktion ist dieses Modell insbesondere für den Flüssigkeitsanstieg in größeren Zeitinter-

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

vallen geeignet (ZHMUD ET AL. 2000).

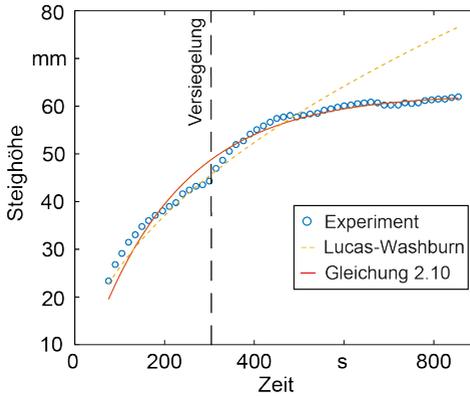


Abbildung 5.13: Anpassung der analytischen Modelle mit  $K = 2,62 \text{ mm/s}^{0.5}$  für Lucas-Washburn und  $a = 19,4966$  sowie  $b = 0,3115$  für Gleichung 2.10 an eine exemplarische Messung nach Druckprofil A.

Die bei der Planung der Versuche nicht absehbare Streuung der Ergebnisse ließ es nicht zu, quantitative Aussagen zum Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf die Modellkoeffizienten abzuleiten. Hierfür ist ein deutlich höherer Versuchsumfang nötig, der im Rahmen der begrenzt zur Verfügung stehenden Strahlzeit nicht bewerkstelligt werden konnte. Tabelle 5.4 zeigt daher die durchschnittlich für Profiltyp A und B erzielten Koeffizienten von Gleichung 2.8 und Gleichung 2.10. Zur Bestimmung der Anpassungsgüte wird der Bestimmtheitskoeffizient  $R^2$  berechnet (ADAMEK 2016). Die Bestimmtheitskoeffizienten liegen nahe 1. Die Modelle weisen also eine hohe Güte auf und können als valide betrachtet werden. Aufgrund des asymptotischen Verlaufs der Benetzungskurven erreicht das in Gleichung 2.10 beschriebene Modell höhere Bestimmtheitskoeffizienten.

### 5.6 Ergebnisse und Diskussion der zweiten Versuchsreihe

Die erste Versuchsreihe deckte ein weites Spektrum an Versuchseinstellungen ab, um die relevanten Faktoren zu identifizieren. Daraufhin wurden in der zweiten Versuchsreihe der Dosierdruck und die Belüftungsgeschwindigkeit mit

Modell		Profil A	Profil B
Lucas-Washburn	$K_{avg}$	2,32 (0,3)	2,17 (0,2)
	$R^2$	0,91	0,88
Gleichung 2.10	$a_{avg}$	17,68 (6,0)	16,51 (5,2)
	$b_{avg}$	0,30 (0,1)	0,28 (0,1)
	$R^2$	0,98	0,98

Tabelle 5.4: Durchschnittliche Modellkoeffizienten für Profiltyp A und B mit Angabe der jeweiligen Bestimmtheitskoeffizienten. In Klammern ist die Standardabweichung aufgeführt.  $K$  ist in  $mm/s^{0,5}$  angegeben.

höherer Anzahl an Wiederholungen untersucht, während der Siegeldruck bei allen Versuchen 50 mbar betrug. Zudem wurde als dritter Faktor der Separator variiert (6. Aspekt aus Abschnitt 5.3). Darüber hinaus wurden das Benetzungsverhalten bei Dosierung der Flüssigkeit in mehreren Schritten und damit die Korrelation zwischen Elektrolytmasse und Benetzung untersucht (7. Aspekt aus Abschnitt 5.3).

### 5.6.1 Variation des Separators und des Dosierdrucks

Abbildung 5.14 zeigt exemplarische Aufnahmen von Zellen mit keramischem (links) und Trilayer-Separator (rechts) zum Zeitpunkt  $t = 135$  s. Im linken Bild wirkt die Verteilung der Elektrolytflüssigkeit homogener als auf der rechten Seite.

Abbildung 5.15 veranschaulicht, wie das Benetzungsverhalten der Separatoren vom Dosierdruck beeinflusst wird<sup>3</sup>. Bei der Dosierung im Unterdruck (siehe Abbildung 5.15 a) weist der keramische Separator eine deutlich schnellere Zunahme der Benetzung auf. Der Benetzungsverlauf des Trilayer-Separators hingegen lässt sich viel stärker durch Prozessschritte wie die Versiegelung und den zweiten Druckwechselzyklus der Zelle beeinflussen und weist zudem über den Verlauf der Messung eine deutlich breitere Streuung auf. Am Ende der Messungen ist der keramische Separator um etwa 5% besser benetzt

<sup>3</sup>Zur vereinfachten Betrachtung wurden in allen Benetzungskurven Verbindungslinien zwischen den Messpunkten eingefügt.

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

---

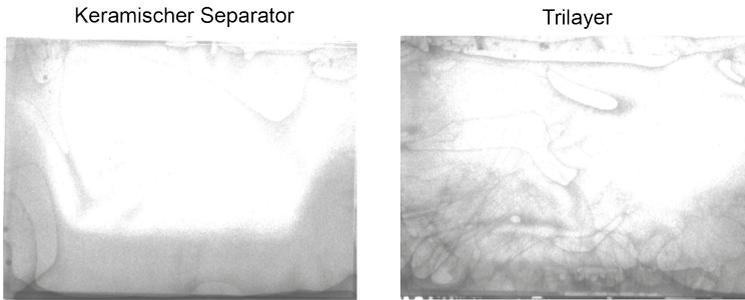


Abbildung 5.14: Exemplarische Aufnahmen von Zellen mit unterschiedlichen Separatoren bei  $t = 135 \text{ s}$

als der Trilayer-Separator. Anders stellt sich der Fall bei einem Dosierdruck von 900 mbar dar, gezeigt in Abbildung 5.15 b). Der Benetzungsgrad des keramischen Separators steigt zunächst deutlich schneller an als beim Trilayer-Separator, flacht jedoch bei  $t = 750 \text{ s}$  stark ab, sodass der Benetzungsgrad des Trilayer-Separators ab etwa  $t = 1000 \text{ s}$  größer ist. Zum Ende der Messreihe liegt der Benetzungsgrad des Trilayer-Separators etwa 5% über dem des keramischen Separators. Wie schon beim niedrigen Dosierdruck wird der Benetzungsverlauf des Trilayer-Separators deutlich von der Siegelung der Zelle und dem zweiten Druckwechselzyklus beeinflusst, während der keramische Separator nur geringfügig reagiert. Die Streuung der Messergebnisse ist geringer als bei einem Dosierdruck von 50 mbar. Nur bei einer der drei Zellen mit keramischem Separator, die im Druckprofil C bei 900 mbar befüllt wurden, ließ sich eine dichte Versiegelung erreichen. Der Vergleich der Benetzungskurven von dichten und undichten Zellen zeigt, dass die Siegelung bei den Zellen mit keramischem Separator wenig Einfluss auf den Verlauf der Benetzungskurve hat. Von den drei Messungen weist diejenige mit dichter Versiegelung der Zelle den geringsten Benetzungsgrad auf. Aus diesen Gründen werden die drei Fälle gemeinsam betrachtet.

Wie schon in der ersten Versuchsreihe wird das Benetzungsverhalten mit Gleichung 2.8 und Gleichung 2.10 nachgebildet. Tabelle 5.5 zeigt die Koeffizienten und die Bestimmtheitsmaße, die das Benetzungsverhalten über die vollständige Dauer der jeweiligen Messungen von etwa einer Stunde abbilden. Die Bestimm-

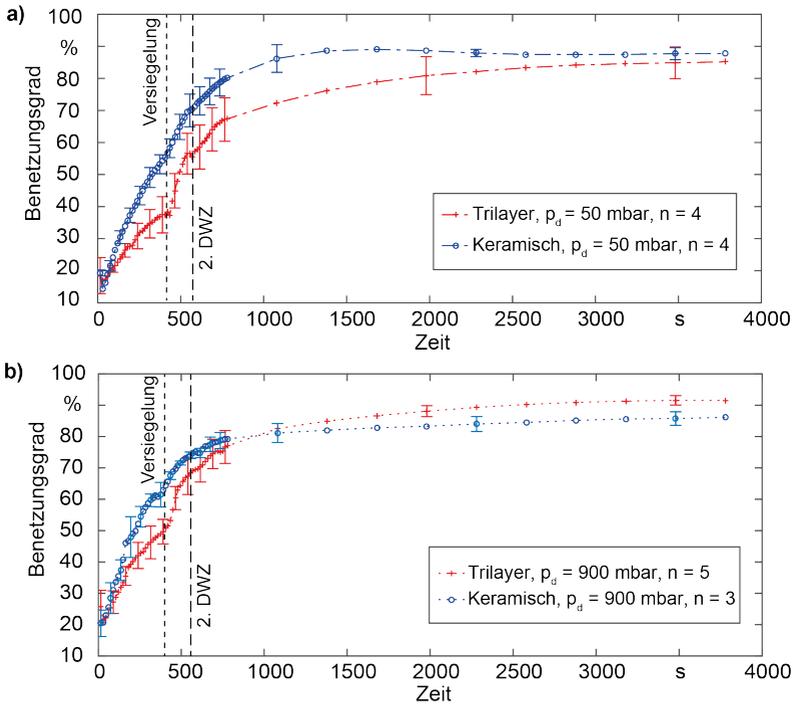


Abbildung 5.15: Vergleich zwischen den Separatoren bei einem Dosierdruck von a) 50 mbar und b) 900 mbar nach Profil C. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung, die bei den  $n$  berücksichtigten Versuchen auftrat.

heitsmaße des Lucas-Washburn-Modelles weisen auf keine hohe Modellgüte hin. Dies ist auf das asymptotische Verhalten der Benetzungskurven zurückzuführen. Um zu zeigen, dass dieses Modell dennoch im Kontext der Befüllung eingesetzt werden kann, wurden zusätzlich mit den ermittelten Koeffizienten die Bestimmtheitsmaße  $R^2_{t=500}$  des Zeitraums von der Dosierung bis  $t = 500 \text{ s}$  berechnet. In diesem Zeitraum weist auch das Lucas-Washburn-Modell eine hohe Modellgüte auf. Darüber hinaus wurden die Koeffizienten der Benetzungskurven bis  $t = 1000 \text{ s}$  berechnet. Die so ermittelten Modellkoeffizienten, gezeigt in Tabelle 5.6, können mit Parametern der ersten Messreihe verglichen werden, da ihnen ähnlich lange Zeitintervalle zu Grunde liegen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beide präsentierten Modelle das Benetzungsverhalten

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

während der Befüllung mit hoher Güte abbilden können. Für die Beschreibung des Wettings ist das Modell aus Gleichung 2.10 besser geeignet.

### 5.6.2 Variation der Belüftungsgeschwindigkeit

Profil D unterscheidet sich zu Profil C (mit  $p_d = 50 \text{ mbar}$ ), wie in Abbildung 5.4 gezeigt, in der schnelleren Belüftung der Kammer in den Druckwechselzyklen und nach der Versiegelung. Dadurch wird die Zelle früher verschlossen und mit dem zweiten Druckwechselzyklus beaufschlagt. Die Auswirkung auf den Verlauf der Benetzung ist in Abbildung 5.16 illustriert. Die Belüftung der Kammer nach Versiegelung der Zelle ruft einen sprunghaften Anstieg des Benetzungsgrades hervor. Gleiches gilt für den zweiten Druckwechselzyklus. Dadurch ist der mit hohen Belüftungsgeschwindigkeiten erreichte Benetzungsgrad größer als im Vergleichsprofil. Gegen Ende der Versuche liegt die Benetzung von Profil D leicht höher als von Profil C, jedoch innerhalb der Standardabweichung.

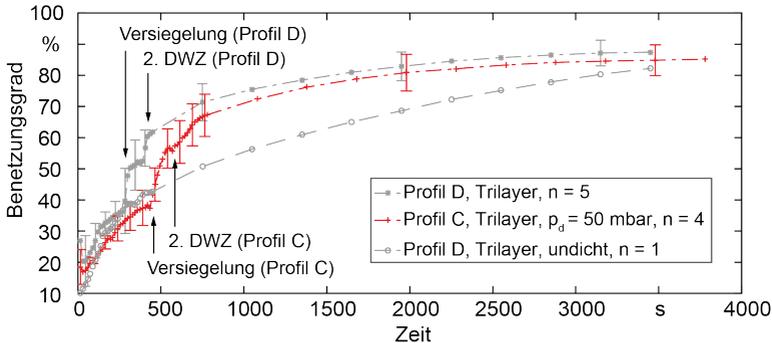


Abbildung 5.16: Mit Profil C und D mit  $p_d = 50 \text{ mbar}$  und Trilayer-Separator erzielte Benetzungskurven. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung, die bei den  $n$  berücksichtigten Versuchen auftrat. Ein Einzelfall zeigt das Benetzungsverhalten einer nicht dicht verschlossenen Zelle.

Die Modellkoeffizienten sind in Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Beobachtung, dass die Kurven schneller ansteigen, wird durch die Werte der Permeabilität  $K$  bestätigt, allerdings auch hier innerhalb der Standardabweichung. Bei einer LIZ verhindern Falten im Bereich der Siegelnaht, die Zelle dicht

zu verschließen. Die Wirkung der Siegelung und des zweiten Druckwechselzyklus kann daher nicht eintreten. Dies zeigt sich deutlich im Benetzungsverlauf. Bis zur Versiegelung der Zelle zeigen alle Kurven einen ähnlichen Verlauf. Anschließend steigt die Durchschnittskurve der dichten Zellen stark an und flacht gegen Ende der Messreihe deutlich ab. Die Kurve der undichten Zelle hingegen steigt kontinuierlich an und erreicht gegen Ende der Messzeit fast den Benetzungsgrad der dichten Zellen. Es ist zu erwarten, dass ein solches Benetzungsverhalten bei Hardcasezellen auftritt, da dieser Zelltyp nicht während der Befüllung versiegelt wird.

Profil $p_d$ Sep.	Profil C				Profil D 50 mbar Trilayer
	50 mbar		900 mbar		
	Trilayer	Keramisch	Trilayer	Keramisch	
$K_{avg}$	1,43 (0,13)	1,71 (0,06)	1,69 (0,06)	1,77 (0,05)	1,47 (0,08)
$R^2$	0,84	0,73	0,79	0,66	0,83
$R^2_{t=500}$	0,85	0,97	0,88	0,98	
$a_{avg}$	7,44 (1,42)	11,99 (1,29)	11,37 (1,29)	15,66 (1,40)	10,99 (1,61)
$b_{avg}$	0,12 (0,02)	0,18 (0,02)	0,16 (0,02)	0,24 (0,01)	0,16 (0,02)
$R^2$	0,95	0,98	0,95	0,98	0,91

Tabelle 5.5: Durchschnittliche Modellkoeffizienten für Profiltyp C und D über die gesamte Versuchslaufzeit mit Angabe des Bestimmtheitsmaßes. In Klammern ist die Standardabweichung verzeichnet.  $K$  ist in  $\text{mm}/\text{s}^{0,5}$  angegeben.

Profil $p_d$ Sep.	Profil C				Profil D 50 mbar Trilayer
	50 mbar		900 mbar		
	Trilayer	Keramisch	Trilayer	Keramisch	
$K_{avg}$	1,67 (0,17)	2,13 (0,12)	2,07 (0,12)	2,32 (0,06)	1,92 (0,14)
$R^2$	0,91	0,98	0,93	0,96	0,83
$a_{avg}$	7,97 (1,77)	12,12 (1,33)	11,60 (1,22)	16,36 (2,25)	10,91 (1,61)
$b_{avg}$	0,11 (0,02)	0,17 (0,02)	0,17 (0,03)	0,26 (0,05)	0,18 (0,02)
$R^2$	0,93	0,98	0,93	0,98	0,84

Tabelle 5.6: Durchschnittliche Modellkoeffizienten und Bestimmtheitskoeffizienten für Profiltyp C und D bis  $t = 1000$  s. In Klammern ist die Standardabweichung aufgeführt.  $K$  ist in  $\text{mm}/\text{s}^{0,5}$  angegeben.

### 5.6.3 Befüllung in mehreren Schritten

Um das Benetzungsverhalten des Zellkörpers bei Dosierung mehrerer Teilvolumina zu untersuchen, wurden drei Zellen mit variierenden Elektrolytvolumina, aufgeteilt auf jeweils drei Dosierschritte, befüllt.

#### Anpassung der Versuchsdurchführung

Da die Druckprofile C und D nicht vorsehen, die Flüssigkeit in mehreren Schritten zu dosieren, wurde ein alternativer Versuchsablauf entwickelt. Die erste und zweite Teilmenge wurde bei Umgebungsdruck in die Zelle dosiert. Nach Dosierung der dritten Teilmenge wurde die Kammer auf 50 mbar evakuiert und die Zelle im Unterdruck versiegelt. Anschließend wurde die Kammer mit der regulären Belüftungsgeschwindigkeit auf Umgebungsdruck belüftet. Nach dem ersten und zweiten Dosierschritt musste die jeweils nächste Elektrolytmenge in die Dosiervorrichtung gegeben werden. Um die Strahlung der Kammer abklingen zu lassen, beträgt der Zeitraum zwischen zwei Dosierschritten 15 min.

Die Flüssigkeitsmenge wurde bewusst weiträumig variiert, wobei in den Teilschritten einer Zelle jeweils gleiche Volumina dosiert wurden. Da die Zellen zwischen den einzelnen Teilbefüllungen nicht aus der Vakuumkammer entnommen werden konnten, kann nur die insgesamt dosierte Elektrolytmenge  $m_{el}$  angegeben werden, siehe Abbildung 5.17. In den Zellen war der keramische Separator verbaut.

#### Benetzungsverlauf bei Mehrfachbefüllung

Die erste Teilmenge trägt kaum zur Benetzung des Zellstapels bei. Die Werte von Zelle b und c in Abbildung 5.17 resultieren aus der Tatsache, dass der Auswertungsalgorithmus bei geringen Unterschieden zwischen Referenzbild und zu referenzierendem Bild durch die Berechnung des Schwellwertes jede minimale Abweichung der Bilder zueinander als benetzt interpretiert. Bei Zelle a kommt die erste Teilmenge der Flüssigkeit nicht in Kontakt mit dem Zellstapel, sodass der Benetzungsgrad erst ab der zweiten Dosierung gezeigt wird. Nach Dosierung der zweiten Elektrolytmenge steigt der Benetzungsgrad stark an.

Im Gegensatz zu den Zellen a und b wurde in Zelle c so wenig Elektrolyt dosiert, dass die Benetzungskurve bereits während der zweiten Teilmessung asymptotisch verläuft. Nach Dosierung der dritten Teilmenge weisen die Zellen a und b das übliche Verhalten auf. Auch die Wirkung der Versiegelung ist deutlich erkennbar. Die Steigung der Benetzungskurve erreicht jedoch bis zum Ende der Versuchszeit nicht den Gleichgewichtszustand. Bei den Zellen a und c sinkt der Benetzungsgrad zunächst, da sich die vorhandene Flüssigkeit anfangs homogener verteilt. Dadurch fällt der Grauwert mancher Bereiche unter den Schwellwert. Durch die Siegelung wird Flüssigkeit aus dem Totvolumen an den Zellstapel gedrückt, wodurch der Benetzungsgrad ansteigt. Aufgrund der geringen gesamten Flüssigkeitsmasse von 2,5 g ist der Benetzungsgrad von Zelle c letztlich sehr niedrig.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Benetzungsverhalten bei Dosierung in mehreren Schritten nicht grundsätzlich ändert. Vom Absinken des berechneten Benetzungsgrades durch homogenere Verteilung der Flüssigkeit abgesehen, weisen die Benetzungskurven den üblichen Verlauf auf.

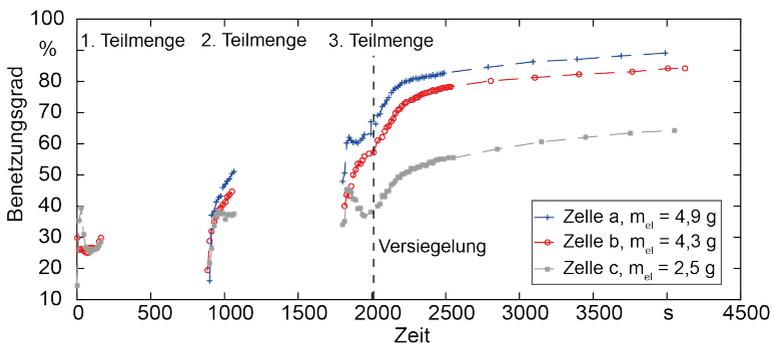


Abbildung 5.17: Benetzungsverhalten dreier Zellen, die mit jeweils drei Teilvolumina der Elektrolytflüssigkeit befüllt wurden. Die Masse  $m_{el}$  gibt an, wie viel Elektrolyt insgesamt in die Zelle dosiert wurde.

### 5.6.4 Abhängigkeit der Benetzung von der Elektrolytmasse

Aufgrund der zuvor geschilderten Beobachtung wird im Folgenden der Zusammenhang zwischen der abgefüllten Elektrolytmasse und dem Benetzungsgrad untersucht. Das Elektrolytreservoir der Dosiervorrichtung wurde bei jedem Versuch mit dem gleichen Soll-Volumen an Flüssigkeit aufgefüllt. Da das Volumen manuell mit einer Kanüle dosiert wurde, ist eine gewisse Schwankung der Flüssigkeitsmasse nicht auszuschließen. Außerdem streut die Menge des tatsächlich abgefüllten Elektrolyten durch Verdunstung, Spritzverluste und den Verbleib von Restmengen der Flüssigkeit im Schlauch. Im Mittel über alle Versuche nach Druckprofil C und D beträgt die dosierte Masse 4,57 g bei einer Standardabweichung von 0,48 g. Die Masse wurde ermittelt, indem die Zellen vor und nach der Befüllung gewogen wurden. Abbildung 5.18 zeigt die Benetzungsgrade am Ende der einzelnen Messungen nach Druckprofil C und D über der Elektrolytmasse. Die Trendgeraden deuten an, ob ein Zusammenhang zwischen Masse  $m_{el}$  und Benetzungsgrad  $\zeta$  besteht. Der finale Benetzungsgrad der Zellen mit keramischem Separator hängt nur geringfügig von der Elektrolytmasse ab. Das ist am geringen Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,1$  und an der geringen Steigung der Trendlinie erkennbar, die sich in folgender Geradengleichung äußert:

$$\zeta = 0,48 \cdot m_{el} + 85 \quad (5.4)$$

Die Zellen mit Trilayer-Separator weisen jedoch eine stärkere Abhängigkeit zwischen Elektrolytmasse und finalem Benetzungsgrad auf. Dies drückt sich in der höheren Steigung der Geradengleichung der Trendlinie und dem höheren Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0,18$ ) aus:

$$\zeta = 5,9 \cdot m_{el} + 60 \quad (5.5)$$

Abbildung 5.18 zeigt auch Durchschnittswerte der finalen Benetzung der Zellen nach den zuvor diskutierten Prozessvarianten. Die Durchschnittswerte der Zellen mit keramischen Separatoren liegen in unmittelbarer Nähe der Trendlinie. Die bei 50 mbar befüllten Zellen mit Trilayer-Separator weisen durchschnittlich eine geringere Elektrolytmasse auf als die 900 mbar-Zellen. Das dürfte ein Grund dafür sein, dass die 900 mbar-Zellen einen höheren Benetzungsgrad aufweisen. Es zeigt sich aber auch, dass der Benetzungsgrad der Zellen mit

Trilayer-Separator, die bei 50 mbar befüllt wurden, leicht unterhalb der Trendlinie liegt. Der Benetzungsgrad der Zellen, die bei einem Kammerdruck von 900 mbar befüllt wurden, liegt hingegen deutlich oberhalb der Trendlinie. Da die Benetzung der Trilayer-Zellen nur leicht von der Elektrolytmasse abhängt, ist ein Einfluss der Prozessparameter, wie in den vorherigen Abschnitten diskutiert, nicht von der Hand zu weisen. Insbesondere ist zu berücksichtigen, dass mehr Elektrolyt verdunstet, je niedriger der Druck ist und je länger die Zelle diesem Druck ausgesetzt wird.

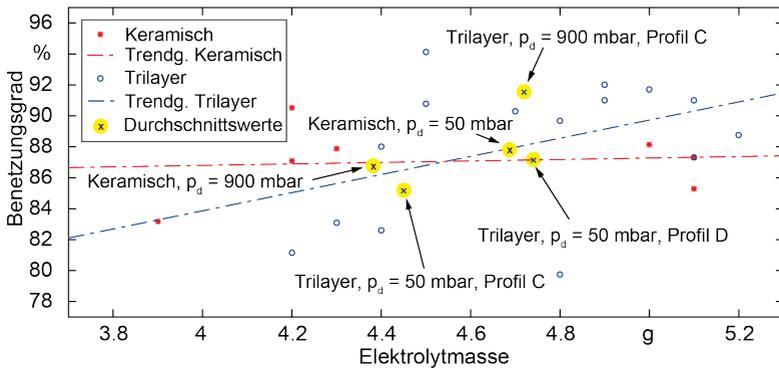


Abbildung 5.18: Korrelation zwischen Elektrolytmasse und finalem Benetzungsgrad

## 5.7 Vergleich der Ergebnisse beider Messreihen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der zwei Versuchsreihen untereinander und mit Literaturwerten verglichen.

Der in der ersten Reihe verwendete Separator beruht wie der Trilayer-Separator der zweiten Versuchsreihe auf einer Polyolefinbasis. Es ist daher anzunehmen, dass beide Separatoren ähnliches Benetzungsverhalten aufweisen. Dennoch weisen die Zellen mit Trilayer-Separator in der zweiten Versuchsreihe geringere Permeabilitäten auf. Diese Beobachtung kann auf die durch das Leitsalz erhöhte Viskosität der Elektrolytflüssigkeit zurückgeführt werden. Laut WU ET AL. (2004) sinkt die erreichbare Permeabilität bei Zugabe von 1 M  $LiPF_6$  um  $0,2 \text{ mm/s}^{0.5}$ . Dieser Wert entspricht der Differenz zwischen den in Tabelle 5.4 und

## 5 Visualisierung des Befüllungsprozesses

---

Tabelle 5.6 für den Trilayer-Separator beschriebenen Permeabilitäten. Die Zellen mit keramischem Separator weisen höhere Permeabilitäten auf als Zellen mit Trilayer-Separator.

Tabelle 5.7 zeigt, welche minimalen und maximalen Permeabilitätswerte an anderen Stellen veröffentlicht wurden, und vergleicht diese mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten. Aufgrund der unterschiedlichen Materialien und Methoden können die Werte nicht direkt miteinander verglichen werden. Dennoch fällt auf, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte der Permeabilität eine Größenordnung über den Literaturdaten liegen. Für diese Diskrepanz können mehrere Gründe aufgeführt werden: Zweifellos trägt die Messmethode zu den unterschiedlichen Ergebnissen bei. Der Verzicht auf Leitsalz in der ersten Versuchsreihe erhöht – wie oben aufgezeigt – die Permeabilität, jedoch nicht um eine Größenordnung. Die Literaturwerte basieren auf Untersuchungen an einzelnen Zelllagen, während die in dieser Arbeit ermittelten Werte effektive Permeabilitäten des Zellkörpers darstellen. An einzelnen Zelllagen gibt es keinen Spalt zwischen Elektrode und Separator, der, wie in Unterabschnitt 5.5.2 erläutert, den primären Transportpfad für die Elektrolytflüssigkeit im Zellkörper bildet. Die Diskrepanz zwischen den in der Literatur und in dieser Arbeit geschilderten Werten der Permeabilität unterstützt diese Beobachtung. Um diese Beobachtung weiter zu untersuchen, wurden die in Anhang A.2 beschriebenen Capillary Rise Tests an einzelnen Zelllagen und an Elektrode-Separator-Verbänden durchgeführt. Die dort geschilderten Ergebnisse verdeutlichen den Schluss, dass die Flüssigkeit primär im Spalt zwischen Elektrode und Separator transportiert wird.

### 5.8 Zusammenfassung und Fazit

Die Ergebnisse lassen sich anhand des in Abschnitt 5.3 definierten Untersuchungsraums folgendermaßen zusammenfassen.

1. Flusswege und Lufteinschlüsse: Die Elektrolytflüssigkeit umfließt die Zelle und wird von der Unterseite und den Seitenflächen in den Zellstapel über kapillare Kräfte aufgenommen. Die Flüssigkeit steigt dabei in

Quelle	$K_{min}$	$K_{max}$	Material	Methode
WU ET AL. (2004)	0,05	0,45	$LiCoO_2$ und Graphit, diverse Elektrolyte mit variierenden Lösungsmittelanteilen und Leit-salzkonzentrationen	$K$ berechnet auf Basis von $\theta$ und $\sigma_{LG}$
SHENG (2015)	0,206	0,598	Graphitanoden mit variierenden Porositäten, EC:EMC im Volumenverhältnis 3:7 mit 1,2 M $LiPF_6$	Gravimetrisch
KÜHNEL ET AL. (2013)	0,089	0,405	LFP-Kathoden und ionische Flüssigkeiten mit variierenden Carbonatanteilen	Gravimetrisch
Reihe 1	1,55	2,62	vgl. Tabelle 5.1	NR
Reihe 2	1,48	2,08	vgl. Tabelle 5.1	NR
Trilayer				
Reihe 2	2,05	2,30	vgl. Tabelle 5.1	NR
Keramisch				

Tabelle 5.7: Vergleich von Literaturangaben mit den hier ermittelten Werten der Permeabilität  $K$ , die in  $mm/s^{0,5}$  angegeben ist.

- erster Linie über die Kontaktflächen zwischen Elektroden und Separatoren in den Zellkörper. Beim Fortschreiten der Benetzungsfrent werden Gasblasen eingeschlossen.
2. Unterdruck: Bei zwei Separatoren (Brückner, Separion) erhöht ein niedriger Druck die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme.
  3. Druckwechselzyklen: Druckwechselzyklen bei geöffneter Zelle verbessern die Elektrolytverteilung, indem eingeschlossene Luftblasen aus dem Zellstapel getrieben werden. Die Druckwechselzyklen nach dem Siegeln zeigen in der ersten Versuchsreihe keinen Einfluss, was auf die lange Dauer der Versuche zurückgeführt wird. In der zweiten Versuchsreihe wurden deutlich verkürzte Druckprofile eingesetzt. Hier weisen die Benetzungskurven teilweise sprunghafte Anstiege durch die Druckwechselzyklen bei verschlossener Zelle auf.
  4. Versiegelung: Die Versiegelung der Zelle im Vakuum trägt zur Steigerung

der Benetzung bei, indem bei der Belüftung der Kammer noch nicht aufgenommene Flüssigkeit zum Zellstapel bewegt wird.

5. Modellierung: Mit den aus der Literatur bekannten analytischen Ansätzen lässt sich der Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme mit hohen Bestimmtheitsmaßen beschreiben.
6. Separator: Der keramische Separator erzielt ein deutlich homogeneres Flussbild in der Zelle als die Separatoren auf Polyolefin-Basis. Nach der Siegelung sind jedoch alle Zellen unabhängig vom eingesetzten Separator gleichmäßig benetzt. Aus welchen Gründen der Trilayer-Separator bei Umgebungsdruck höhere Benetzungsgrade erreicht, konnte im Rahmen der Versuche nicht ergründet werden.
7. Mehrfachdosierung: Es werden keine grundlegend unterschiedlichen Benetzungsvorgänge beobachtet.

Die Bildgebung mittels NR erwies sich also als sehr gut geeignet, um die Elektrolytbefüllung zu visualisieren. Das erste Teilziel ist damit erfüllt. Erstmals konnten die während der Befüllung auftretenden Effekte beobachtet und daraus elementare Erkenntnisse über die Benetzungsvorgänge in der Zelle abgeleitet werden, die im nächsten Kapitel in die Wirkungsstruktur des Prozesses überführt werden. Zudem wurde das Teilziel, Modelle zur Beschreibung des Prozesses zu erarbeiten, erreicht.

## 6 Prozessmodell

Kapitel 6 behandelt das dritte Teilziel der vorliegenden Arbeit. Es wird ein System-Dynamics-Modell erarbeitet, das die während der Befüllung im Zellinneren auftretenden Prozessphänomene mit Ursache-Wirkungs-Beziehungen nachbildet. Aus Gründen der einfachen Lesbarkeit wird das Modell im Folgenden als „Prozessmodell“ bezeichnet.

Mittels einer grafischen Darstellung soll das Modell dem Leser es ermöglichen, intuitiv die abgebildeten Zusammenhänge nachvollziehen zu können. Die Ursache-Wirkungs-Beziehungen sollen aus einer abstrahierten, systemischen Perspektive gezeigt werden. Zudem muss die Methode dynamische Wechselbeziehungen (Feedback-Schleifen) berücksichtigen. Darüber hinaus soll das zu entwickelnde qualitative Modell in nachfolgenden Arbeiten zu einem simulierbaren Modell erweitert werden können. Auf Basis dieser Anforderungen wurde die Methode „System Dynamics“ ausgewählt, da alternative Verfahren wie die relationsorientierte Funktionsmodellierung, Methoden des Komplexitätsmanagements (Multiple-Domain-Matrix u.ä.), SysML oder das Ishikawa-Diagramm insbesondere das dynamische Prozessverhalten nur ungenügend abbilden.

Das Prozessmodell wird nach Maßgabe des in Unterabschnitt 2.4.3 vorgestellten Vorgehens entwickelt. Nach der Beschreibung der Problemstellung und des Modellzwecks wird der Betrachtungsraum definiert. Der anschließend vorgestellte Inhalt des Wortmodelles zur Dokumentation der Ursache-Wirkungs-Beziehungen wird in Teilmodellen untergliedert und in BFD überführt. Abschließend wird das Gesamtmodell analysiert, um wichtige Einflussgrößen auf das Verhalten der Prozessphänomene zu identifizieren.

### 6.1 Definition der Problemstellung und des Modellzwecks

Das Prozessmodell soll beschreiben, welche Prozessphänomene bei der Befüllung von LIZ mit Verfahren auftreten, bei denen sich der Zellkörper bereits im Gehäuse befindet und die Flüssigkeit – ggf. unter Einwirkung von Druckdifferenzen – in das Zellinnere dosiert wird. Das Modell soll so aufgebaut sein, dass

es unabhängig vom Zelltyp ist. Der Abgrenzung zwischen Befüllung und Wething aus Unterabschnitt 2.1.8 entsprechend, beschränkt sich das Prozessmodell auf die Befüllung, also auf die Darstellung der mit dem Meso- und Makrofluss in Bezug stehenden Zusammenhänge.

Der Zweck des Modells besteht darin, grafisch nachvollziehbar und übersichtlich das erarbeitete Prozesswissen zu dokumentieren und nicht in der Simulation der Prozessphänomene. Die für eine Simulation notwendige formale Beschreibung des Prozessverhaltens ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich, da noch kein ausreichendes Wissen über die Vorgänge und ihre Interdependenzen in Form von mathematischen Beziehungen vorliegt.

### 6.2 Definition des Betrachtungsraums

#### 6.2.1 Grenzen des Betrachtungsraums

Das Modell soll die stofflichen Flüsse zwischen Zellkörper, Totvolumen und der abgegrenzten Umgebung beschreiben und innerhalb der Zelle befindliche Elektrolyt- und Gasmassen bilanzieren. Zudem müssen Elektrolytverluste durch Verdampfen und Verspritzen berücksichtigt werden. Einen weiteren zu berücksichtigenden Stellhebel zur Stimulation der Benetzung stellt die Kontraktion des Zellgehäuses durch Druckdifferenzen dar. Über das Totvolumen der Zelle wird die Elektrolytflüssigkeit zwischen dem Prozessraum und dem Zellkörper ausgetauscht. Somit ist das Totvolumen das Bindeglied zwischen der Umgebung der Zelle sowie dem Zellkörper und muss daher ebenfalls innerhalb des Betrachtungsraums liegen. Aus diesen Gründen stellt das Zellgehäuse die Grenze des Betrachtungsraums dar, innerhalb deren die relevanten endogenen Größen liegen. Der Prozessraum entspricht der unmittelbaren Umgebung, die über exogene Größen die endogenen Größen beeinflussen kann.

#### 6.2.2 Randbedingungen und Annahmen

Für die Erstellung des Prozessmodells werden die folgenden Randbedingungen und Annahmen definiert und in die Kategorien „Zelle“, „Prozess“ und „Prozessphänomene“ eingeteilt.

---

Zelle:

1. Die Aktivmaterialsichten und der Separator, der nicht auf die Elektroden laminiert wurde, gelten wie die Trägerfolien des Zellkörpers als inkompressibel. Folglich ändern sich die porösen Eigenschaften der Zelllagen nicht im Laufe des Prozesses und können als Vorgabegrößen angenommen werden.
2. Dem aktuellen Stand der Technik entsprechend, besteht der Elektrolyt aus einer Mischung von offenkettigen mit zyklischen Carbonaten, Leitsalz und Additiv.
3. Der Elektrolyt wird als newtonsches (siehe A.3) und inkompressibles Fluid betrachtet. Die Flüssigkeit weist daher eine konstante Dichte und linear viskoses Fließverhalten auf.
4. Die Zelle wird als wasserfrei angenommen.

Prozess:

5. Der Prozess wird von der Anlage ohne Abweichungen durchgeführt und nicht geregelt. Durch diese Annahme entfallen Rückkopplungen zwischen den Prozessgrößen und exogenen Größen.
6. Der Elektrolyt wird blasenfrei in das Zellinnere befördert. Die Zuführung von Flüssigkeit erhöht daher nicht die im Zellinneren vorhandene Gasmasse.
7. Es werden nur Meso- und Makrofluss betrachtet. Diffusive Vorgänge, die vorrangig dem Wetting zuzuordnen sind, werden ausgeschlossen.
8. Blasenverdampfung in der Zelle ist auf ungeeignete Prozessparameter zurückzuführen und wird daher nicht betrachtet. Folglich wird angenommen, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit nicht unterschritten wird.
9. Unterdruck ist als ein Druck kleiner als der Umgebungsdruck, aber größer als der Sättigungsdampfdruck definiert. Ein Druck größer der Umgebung ist als Überdruck definiert.

Prozessphänomene:

10. Chemische Reaktionen der Zellmaterialien werden nicht betrachtet, da sie für den Prozess als nicht relevant angesehen werden.
11. Die verdampften Anteile des Elektrolyten ergeben zusammen mit dem in der Zelle verbleibenden Inertgas ein einphasiges Gemisch. Dies ermöglicht die einfachere Bilanzierung der Gasmassen in der LIZ.
12. Von porösen Medien aufgenommene Elektrolytmasse verlässt diese in flüssiger Form nicht mehr.
13. Der Zerfall einer Gasblase zu zwei Gasblasen als Umkehrung der Koaleszenz konnte in den Radiographieaufnahmen nicht beobachtet werden. Im Modell wird die Anzahl an Gasblasen im Zellinneren durch an den Keimstellen gebildete Gasblasen und mechanischen Gaseinschluss erhöht.
14. Im Fall von aus dem Zellkörper austretenden Gasblasen wird Volumenkonstanz des Zellkörpers angenommen, sodass das freigewordene Volumen vom flüssigen Elektrolyten eingenommen wird.
15. Schaumbildung konnte weder in den in Anhang A.3 geschilderten Versuchen, noch während der Visualisierung als Prozessphänomen beobachtet werden und wird daher im Prozessmodell nicht berücksichtigt.
16. Das druckabhängige Benetzungsverhalten des Trilayer-Separators kann nicht mit bekannten Vorstellungen erklärt werden. Das Prozessmodell beschreibt daher das Verhalten, das bei Zellen mit dem keramischen Separator und dem Evapore-Separator beobachtet wurde.

### 6.3 Modellierungskonzept

#### 6.3.1 Aufbau des Prozessmodells

Das Prozessmodell der Elektrolytbefüllung wird in vier Teilmodelle untergliedert. Diese bilden in Kombination die Prozessphänomene der Befüllung im Zellinneren nach. In diese Teilmodelle werden die nachfolgend beschriebenen Kausalketten und deren Variablen eingeordnet und in Beziehung gesetzt.

- **Elektrolyt- und Gasmassen sowie Massenströme:** Mit diesem Teilmodell werden die Elektrolyt- und Gasmassen in Zellkörper und Totvolumen

---

sowie die dazu gehörigen Ströme innerhalb des Modells und über die Systemgrenze hinweg dargestellt.

- **Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit:** Die für die Benetzung relevanten Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit lassen sich durch Druck und Temperatur beeinflussen. Da die Tränkung von den Eigenschaften des Elektrolyten abhängt, werden diese in einem eigenen Teilmodell dargestellt.
- **Entstehung und Verhalten von Gasblasen:** Während im Teilmodell *Elektrolyt- und Gasmassen sowie Massenströme* nur die in der Zelle vorhandene Masse des Gases berücksichtigt wird, beschreibt dieses Teilmodell, wie Gasblasen im Zellinneren entstehen und wie sie sich infolge der Druckwechselzyklen verhalten.
- **Phasenseparationsmechanismen:** Die vollständige Tränkung des Zellkörpers ohne Gaseinschlüsse beruht darauf, dass die gasförmige von der flüssigen Phase getrennt wird. Die damit in Zusammenhang stehenden Wirkungsketten werden hier modelliert.

### 6.3.2 Inhalt des Wortmodells

Die Beschreibung der Prozessphänomene im Wortmodell umfasst zu einem großen Teil die im vorangegangenen Kapitel erläuterten Erkenntnisse aus den Visualisierungsversuchen und den Grundlagen aus Kapitel 2, die im Kontext der Elektrolytbefüllung betrachtet werden. Um inhaltliche Dopplungen mit dem Grundlagen- und dem Visualisierungskapitel zu vermeiden, werden im Folgenden keine expliziten Wortmodelle der vier Teilmodelle formuliert. Stattdessen werden – mit Verweisen auf die bereits beschriebenen Zusammenhänge – ergänzende Aspekte erläutert.

#### Fließvorgänge innerhalb der Zelle

Der Anstieg der Flüssigkeitssäule  $h(t)$  im porösen Zellstapel spiegelt den Messfluss wider. Die zeitabhängige Masse  $m(t)$  der aufgenommenen Elektrolyt-

## 6 Prozessmodell

---

flüssigkeit errechnet sich mit

$$m(t) = \frac{\Phi \cdot A_{BQ} \cdot \rho_L}{\tau} h(t) \quad (6.1)$$

worin der Benetzungsquerschnitt  $A_{BQ}$  die mit Elektrolyt benetzte Seitenfläche des Zellkörpers, veranschaulicht in Abbildung 6.1, darstellt. In die Lucas-Washburn-Gleichung 2.8 eingesetzt ergibt sich nach CAI & YU (2011) mit  $h_0 = 0$  der folgende Ausdruck.

$$m(t) = \frac{\Phi \cdot A_{BQ} \cdot \rho_L}{\tau} \sqrt{\frac{\sigma_{LG} \cdot r \cdot \cos\theta \cdot t}{2\eta}} \quad (6.2)$$

Wird die Elektrolytmasse mit einem höheren Massenstrom eingefüllt, als vom Zellkörper nach Gleichung 6.2 gleichzeitig aufgenommen werden kann, steigt der Füllstand im Zellgehäuse an. Wird das Totvolumen überschritten, läuft die Zelle bei weiterem Einfüllen über. Dieses Prozessphänomen ist abhängig von der geometrischen Form des Totvolumens sowie von der Größe und Position des Zellkörpers im Zellgehäuse. Wird der Elektrolyt mit einem zu hohen Massenstrom in das Totvolumen der Zelle eingefüllt, besteht zudem bei einem entsprechend gestalteten Anschluss die Möglichkeit höherer Spritzverluste.

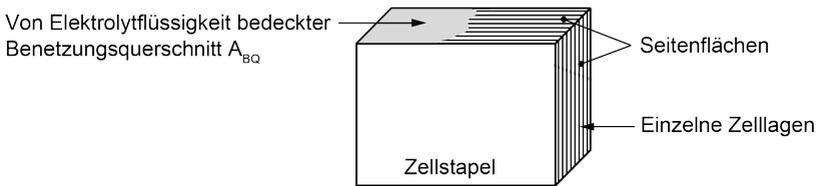


Abbildung 6.1: Die benetzte Seitenfläche des Zellkörpers wird als Benetzungsquerschnitt bezeichnet.

### Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit

Die Tränkung des Zellstapels wird maßgeblich von der Viskosität und der Oberflächenspannung der Elektrolytflüssigkeit beeinflusst, weshalb die in den Unterabschnitten 2.1.5 und 2.3.2 geschilderten Zusammenhänge dieser Größen mit Temperatur und Druck im Prozessmodell zu berücksichtigen sind. Mit sinken-

---

dem Mischungsverhältnis von offenkettigen zu zyklischen Carbonaten steigen sowohl die Viskosität als auch die Oberflächenspannung des Elektrolyten (WU ET AL. 2004, S. 800). Somit sinkt gemäß Gleichung 2.8 die Permeabilität  $K$ . Nach WU ET AL. (2004) erhöht das im Elektrolyten enthaltene Leitsalz die Viskosität. In Anhang A.3 wird gezeigt, dass während der Befüllung das offenkettige Carbonat verdampft. Sofern der Siededruck der Flüssigkeit nicht unterschritten wird, beläuft sich der Massenverlust auf wenige Prozent. Der daraus resultierende Viskositätsanstieg aufgrund der Zunahme der Leitsalzkonzentration ist nach WU ET AL. (2004) vernachlässigbar gering. Die Leitsalzkonzentration beeinflusst die Oberflächenspannung des Elektrolyten nur in geringem Maß, sodass auch dieser Effekt vernachlässigt wird. Die Oberflächenspannung des Elektrolyten wird daher hauptsächlich über die Lösungsmittel des Elektrolyten definiert (WU ET AL. 2004, S. 799 ff.).

### **Phasenumwandlungen durch Verdampfen und Verflüssigen**

Dieses Teilmodell schließt die in Unterabschnitt 2.3.3 geschilderten Grundlagen zu Phasenumwandlungen ein. Da die Verdampfungsvorgänge Verdunsten und Sieden sowie die Verflüssigungsvorgänge Tauen und Kondensieren innerhalb der Zelle nicht voneinander zu unterscheiden sind, werden im Prozessmodell stellvertretend nur die Überbegriffe Verdampfen und Verflüssigen verwendet. In Anhang A.3 ist gezeigt, dass sich die Elektrolytflüssigkeit nicht wie ein Reinstoff verhält. Da die offenkettigen Carbonate wegen ihrer niedrigeren Siedepunkte bei Druckabsenkung in der Nähe ihres Sättigungsdampfdrucks zuerst verdampfen, werden nur deren Phasenumwandlungen berücksichtigt. Die Verflüssigung von verdampften Elektrolytbestandteilen wird während des Prozessschritts „Stimulation nach Befüllen“ durch Druckerhöhung im Zellinneren verursacht, wodurch die Siedetemperatur der offenkettigen Carbonate erhöht wird. In Abbildung 5.8 ist oberhalb des Zellstapels verflüssigter Elektrolytdampf in Form von kleinen Tropfen zu erkennen. Das Verdampfen von offenkettigen Carbonaten lässt sich aus den Radiographien lediglich anhand der Vielzahl an Gasblasen im Zellinnenraum erahnen – sensorisch ist es in der Umgebung aber deutlich wahrnehmbar.

### **Gasblasenbildung während der Befüllung**

Durch die fortschreitende Elektrolytfront, durch Sieden sowie durch die abnehmende Löslichkeit von Gasen in der Flüssigkeit entstehen während des Befüllungsprozesses innerhalb der Zelle Gasblasen und Gaseinschlüsse. Diese drei Mechanismen treten nicht isoliert auf. Während die letzten beiden Mechanismen eine thermodynamische Form der Blasenbildung darstellen, werden Blasen durch die fortschreitende Elektrolytfront mechanisch gebildet. Gasblasen innerhalb des Zellkörpers breiten sich aufgrund der umgebenden Zellschichten nicht in der energetisch günstigen sphärischen Form, sondern zwangsweise in einer Ebene parallel zu den Zelllagen aus. Die Dicke einer solchen flachen Gasblase entspricht maximal dem Abstand zwischen den Zelllagen.

**Gasblasenbildung durch die fortschreitende Elektrolytfront:** An der Elektrolytfront werden keine neuen Gasblasen durch Verdampfen oder Ausgasen von Elektrolytbestandteilen gebildet, sondern kleinere Gasblasen von einem großen Gasvolumen innerhalb des Zellkörpers abgetrennt. Die in den Aufnahmen erkennbare Elektrolytfront besteht aus einer Vielzahl von Flüssigkeitssäulen. Wegen unterschiedlicher Porenradien der porösen Medien verläuft die Tränkung des Zellkörpers nach Gleichung 2.8 in den Flusspfaden unterschiedlich schnell. Treffen mehrere schnelle Flusspfade an einem Punkt oder in einem Bereich zusammen, wird in langsameren Flusspfaden das dem Fortschritt entgegenwirkende Gasvolumen nicht mehr vollständig verdrängt. An diesen Stellen erliegt der kapillare Fluss und Gasblasen werden eingeschlossen.

Die **Dampfblasenbildung durch Sieden** wird nur bei sehr schneller Unterschreitung des Dampfdrucks des Elektrolyten beobachtet. Spritzverluste durch Sieden unter starker Gasblasenbildung sind daher auf ungeeignete Prozessparameter zurückzuführen und werden im Prozessmodell nicht betrachtet. Dennoch verdampfen bei moderater Prozessführung offene Anteile des Elektrolyten bei kontinuierlicher Druckabsenkung bei Unterschreitung des Siededruckes zuerst, wobei der Siedevorgang rein oberflächlich unter Bildung erster Gasblasen stattfindet, jedoch ohne Schaumbildung oder Spritzverluste.

**Gasblasenbildung durch sinkende Löslichkeit im Elektrolyten:** Wie in Unterabschnitt 2.3.3 geschildert, nimmt die Löslichkeit der Gasmoleküle innerhalb der Flüssigkeit ab, wenn während der Evakuierung des Zellinnenraums der

---

Partialdruck eines im Elektrolyten gelösten Gases über der Flüssigkeit sinkt. Daraufhin bilden sich Blasen.

### **Verhalten von Gasblasen im Zellinneren**

Die folgenden Aspekte decken den Inhalt des Wortmodells ab, das das Verhalten der nach den drei geschilderten Mechanismen gebildeten Blasen beschreibt, und wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert:

- Aufstieg der Blasen in der Flüssigkeit (Unterabschnitt 2.3.4),
- Koaleszenz und Disproportionierung (Unterabschnitt 2.3.4) sowie
- Größenänderung durch den Druckwechsel (Unterabschnitt 5.5.2).

## **6.4 Entwicklung der Wirkungsstruktur**

Ist der Inhalt des Wortmodells definiert, sieht das in Unterabschnitt 2.4.3 geschilderte Vorgehen die Entwicklung der Wirkungsstruktur als nächsten Schritt vor. Hierfür muss zunächst ein Feedbackloop-Diagramm (FD) entwickelt werden. Nach FORRESTER (1994, S. 11 f.) kann darauf verzichtet werden, da ein FD die für die Systemdynamik essentiellen Bestände und Flüsse nicht berücksichtigt und das FD zudem implizit Teil des Bestands- und Flussgrößendiagramms (BFD) ist. Im Folgenden werden daher direkt die BFD der zuvor definierten Teilmodelle erarbeitet. Elemente der Modelle werden *kursiv* hervorgehoben. Alle Modelle werden für den Schritt Dosierung bei Unterdruck erstellt. Die Flüssigkeit wird über einen offenen Anschluss in die Zelle dosiert, sodass verdampfende offenkettige Elektrolytanteile in die Umgebung entweichen können und die maximale Anzahl stofflicher Ströme vorliegt. Wie die Teilmodelle an andere Randbedingungen angepasst werden können, wird in Unterabschnitt 6.4.5 erläutert.

### **6.4.1 Elektrolyt- und Gasmassen und ihre Ströme**

Abbildung 6.2 zeigt das BFD des in diesem Unterabschnitt behandelten Teilmodelles für den Prozessschritt mit der größtmöglichen Anzahl an stofflichen Flüssen.

## 6 Prozessmodell

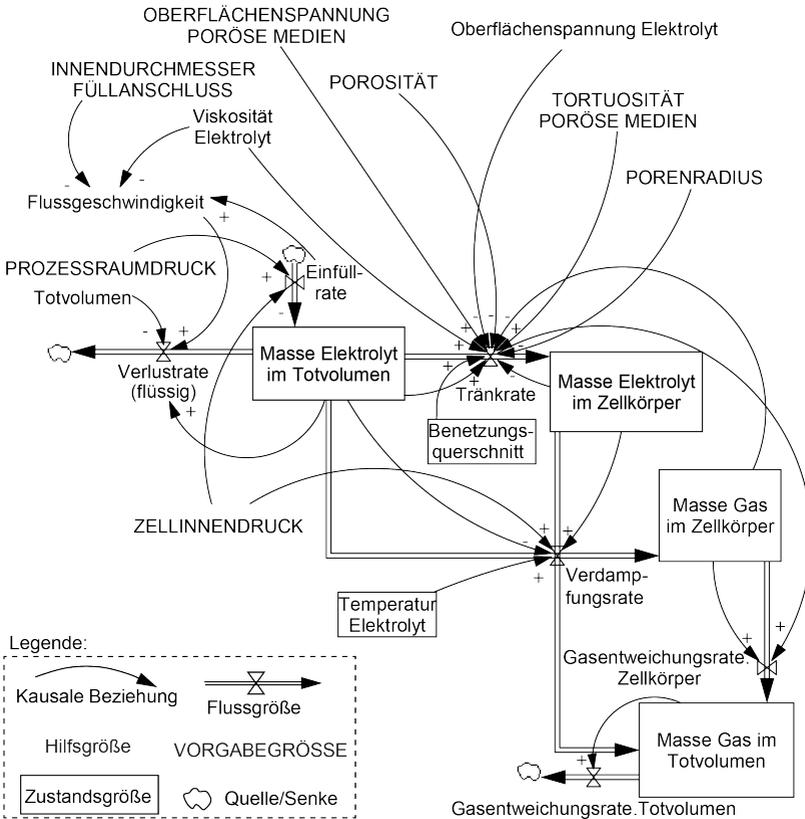


Abbildung 6.2: BFD des Teilmodelles „Elektrolyt- und Gasmassen und ihre Ströme“

Das *Totvolumen* ist das Bindeglied zwischen Systemumgebung und Zellkörper, da dem Totvolumen aus der Umgebung Elektrolytflüssigkeit zugeführt wird und aus dem Totvolumen Elektrolytkomponenten in die Umgebung austreten. Es wird daher zwischen den Zustandsgrößen *Masse Elektrolyt im Totvolumen* und *Masse Elektrolyt im Zellkörper* unterschieden.

Zudem wird das in Zellkörper und Totvolumen vorhandene Gas betrachtet. Da infolge der Druckwechselzyklen Gasblasen ihr Volumen ändern, wird die Masse anstelle des Volumens zur Bilanzierung verwendet. Bevor die Elektrolytflüssigkeit eingefüllt wird, ist in der Zelle lediglich das Prozessgas vorhanden. Wird die

---

Elektrolytflüssigkeit mit einem Unterdruck beaufschlagt, verdampft ein Anteil der offenkettigen Carbonaten und sättigt das Prozessgasvolumen. Die im Zellinnenraum vorhandene Gasmasse beinhaltet also sowohl die Prozessgasmasse als auch die Masse der dampfförmigen offenkettigen Carbonate und ist durch die beiden Zustandsgrößen *Masse Gas im Zellkörper* und *Masse Gas im Totvolumen* definiert. Die Veränderungsraten *Tränkrate*, *Verlustrate (flüssig)*, *Verdampfungsrate*, *Gasentweichungsrate.Zellkörper* und *Gasentweichungsrate.Totvolumen* verändern die genannten Zustandsgrößen.

Die *Einfüllrate* definiert den Elektrolytfluss, der von außerhalb der Betrachtungsgrenze in die Zustandsgröße *Masse Elektrolyt im Totvolumen* mündet. Die erforderliche Elektrolytmasse kann über eine Druckdifferenz, dargestellt durch *Zellinnendruck* und *Prozessraumdruck*, in die Zelle gefördert werden.

Je größer die *Einfüllrate* ist, desto höher ist die resultierende *Flussgeschwindigkeit* des Elektrolyten in das Totvolumen, welche zudem vom Innenquerschnitt des Füllanschlusses (*Innendurchmesser Füllanschluss*) beeinflusst wird.

Nach Gleichung 6.2 erhöht sich die in den Zellkörper aufgenommene Elektrolytmasse mit dem Benetzungsquerschnitt  $A_{BQ}$ . Vergrößert sich die Zustandsgröße *Benetzungsquerschnitt*, nimmt die *Tränkrate* zu. Auf die analytische Beschreibung des Fortschritts einer Flüssigkeitssäule in einem porösen Medium und die damit verbundenen Materialparameter, die hier als Vorgabegrößen berücksichtigt werden, wurde zuvor schon ausführlich eingegangen. Ist die Zustandsgröße *Masse Gas im Zellkörper* klein, wird die *Tränkrate* erhöht, da während der Tränkung weniger Gas zu verdrängen ist. Die *Tränkrate* wird mit abnehmender *Masse Elektrolyt im Totvolumen* verringert. Je größer die Zustandsgröße *Masse Elektrolyt im Zellkörper* ist, desto geringer ist die *Tränkrate*, da der Zellkörper mit zunehmender Tränkung sukzessive weniger Elektrolytmasse aufnimmt. Die *Tränkrate* wird zudem von den Eigenschaften der porösen Medien (Porenradius, Porosität, ...) beeinflusst. Eine negative *Tränkrate* wurde durch Annahme 12 ausgeschlossen.

Die *Verlustrate (flüssig)* charakterisiert den Verlust von *Masse Elektrolyt im Totvolumen* entsprechend dem aktuellen Massenverhältnis offenkettiger zu zyklischer Carbonate. Die *Verlustrate (flüssig)* steigt mit zunehmender *Flussgeschwindigkeit*, da die Elektrolytflüssigkeit aus der Zelle spritzt. Nimmt die *Masse Elektrolyt im Totvolumen* zu, vergrößert sich die *Verlustrate (flüssig)*

entsprechend. Zudem beeinflusst das *Totvolumen* die Verlustrate. Je größer das *Totvolumen* ist, desto kleiner ist die *Verlustrate*, da durch ein größeres Totvolumen eine höhere Elektrolytmasse aufgenommen wird.

Ein weiterer Mechanismus, der zum Verlust von Elektrolyt führt, wird innerhalb des Teilmodells „Phasenseparationsmechanismen“ behandelt. Durch den Übergang offenkettiger Carbonate in die Gasphase mit der *Verdampfungsrate* verringern sich die Zustandsgrößen *Masse Elektrolyt im Totvolumen* und *Masse Elektrolyt im Zellkörper*. Das Mischungsverhältnis offenkettiger zu zyklischer Carbonate wird im Teilmodell „Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit“ behandelt. Die Verdampfungsrate sinkt, wenn im Elektrolyten infolge der Verdampfung weniger offenkettige Carbonate vorhanden sind. Je niedriger der Zellinnendruck und je höher die Temperatur des Elektrolyten sind, desto höher ist nach dem Henryschen Löslichkeitsgesetz, gezeigt in Gleichung 2.16, die Verdampfungsrate.

Durch die *Gasentweichungsrate.Totvolumen* wird die Masse des Elektrolyten in der Zelle lediglich anteilig in Form der offenkettigen Carbonate verringert.

Mit der *Gasentweichungsrate.Zellkörper* wird der Fluss der Gasmasse aus dem Zellkörper beschrieben, der in *Masse Gas im Totvolumen* mündet. Durch das Tränken des Zellkörpers mit Elektrolyt wird Gasvolumen verdrängt. Je höher die Tränkrate ist, desto schneller wird Gasmasse innerhalb des Zellkörpers durch Elektrolytmasse substituiert. Gleiches gilt für das Verhältnis der *Masse Gas im Zellkörper* zur *Gasentweichungsrate.Zellkörper*. Analog dazu steigt die *Gasentweichungsrate.Totvolumen*, die den Abfluss von Gas aus dem Totvolumen über die Systemgrenze in die Umgebung beschreibt, mit zunehmender Zustandsgröße *Masse Gas im Totvolumen*. Weitere Einflüsse auf die Gasentweichungsraten werden im Teilmodell „Phasenseparationsmechanismen im Zellinneren“ erklärt.

### 6.4.2 Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit

Das in diesem Unterabschnitt behandelte Teilmodell, dargestellt in Abbildung 6.3, beschreibt die Änderung der Elektrolyteigenschaften im Laufe der Befüllung. Die geschilderten kausalen Beziehungen beruhen auf der Änderung

---

der Elektrolyteigenschaften durch Verdampfung von Elektrolytbestandteilen im Unterdruck.

Die Temperatur des Elektrolyten liegt im Prozessmodell als Zustandsgröße *Temperatur Elektrolyt* vor, welche durch die *Temperaturerhöhungsrate* und die *Temperaturverringerrungsrate* verändert wird. Die Vorgabegrößen *Temperatur Prozessraum* und *Temperatur Zellkörper* wirken gleichgerichtet auf die *Temperaturerhöhungsrate*. Unter der Annahme, dass diese Temperaturen höher sind als die Temperatur des Elektrolyten, wird mit ihnen die Erwärmung der Flüssigkeit infolge einer vorgewärmten Zelle sowie durch die optionale Temperaturregelung des Prozessraums beschrieben. Die aufgrund des Verdampfens und ggf. durch Abgabe von Wärme in die Umgebung sinkende Elektrolyttemperatur wird durch die *Temperaturverringerrungsrate* beschrieben. Die Beziehung zwischen der Zustandsgröße *Temperatur Elektrolyt* und der *Temperaturverringerrungsrate* sowie der *Temperaturerhöhungsrate* bildet die Begrenzung der Temperaturveränderung ab, da der Elektrolyt weder im festen noch im gasförmigen Zustand verarbeitet wird. Die Zustandsgröße *Temperatur Elektrolyt* korreliert nach Gleichung 2.13, Gleichung 2.15 und Unterabschnitt 6.3.2 mit den Hilfsgrößen *Viskosität Elektrolyt*, *Oberflächenspannung Elektrolyt* sowie *Sättigungsdampfdruck offenkettige Carbonate*. Wie in Unterabschnitt 2.1.5 erläutert, wird die Viskosität maßgeblich von der Zustandsgröße *Massenverhältnis offenkettige Carbonate zu zyklische Carbonate* beeinflusst. Die Zustandsgröße des Massenverhältnisses unterliegt der *Verhältnisänderungsrate*. Da das Carbonat-Verhältnis durch die *Verhältnisänderungsrate* nicht weiter erhöht oder verringert wird, wenn keine zyklischen oder offenkettigen Carbonate im Zellinnenraum vorhanden sind, ergibt sich die kausale Beziehung von *Massenverhältnis offenkettige Carbonate zu zyklische Carbonate* zur *Verhältnisänderungsrate*. Die *Verhältnisänderungsrate* steht zudem in Zusammenhang mit der Zustandsgröße *Masse Elektrolyt im Totvolumen*, da diese durch die *Einfüll-, Verlust- und Verdampfungsrate* beeinflusst wird. Hierzu wird auf das zuvor geschilderte Teilmodell verwiesen. Die *Verdampfungsrate* hängt neben *Temperatur Elektrolyt* mit dem *Zellinnendruck* zusammen. Wird der *Zellinnendruck* erhöht, steigt die Hilfsgröße *Siedetemperatur offenkettige Carbonate*, wodurch sich die *Verdampfungsrate* verringert. Da der *Zellinnendruck* im gesamten Zellinnenraum gleich groß ist, werden zugleich die Zustandsgrößen *Masse Elektrolyt im Totvolumen* und *Masse Elektrolyt im Zellkörper* infolge der *Verdampfungsrate* durch

## 6 Prozessmodell

den Abfluss dampfförmiger offenkettiger Carbonate verringert.

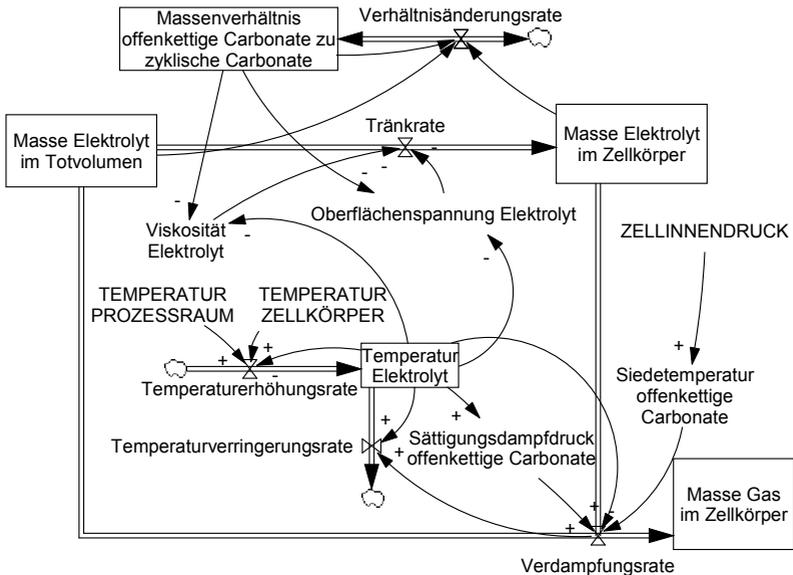


Abbildung 6.3: BFD des Teilmodelles „Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit“

### 6.4.3 Entstehung und Verhalten von Gasblasen

Abbildung 6.4 zeigt das in diesem Unterabschnitt beschriebene Teilmodell. Wird die eingefüllte Elektrolytflüssigkeit nicht unmittelbar am Ort des Kontakts mit dem Zellkörper von diesem vollständig absorbiert, umfließt der Elektrolyt den Zellkörper. Die Zustandsgröße *Benetzungsquerschnitt* beschreibt die vom Elektrolyt benetzten Seitenflächen, die zur Erhöhung der *Tränkrates* beitragen, und wird durch die *Benetzungsrate* erhöht sowie durch die *Abflussrate* verringert. Mit steigender *Flussgeschwindigkeit* wird der Zellkörper stärker umströmt und die *Benetzungsrate* erhöht. Je größer das den Zellkörper umgebende *Totvolumen* ist, desto mehr Elektrolyt kann aufgenommen werden, ohne dass der Füllstand im Totvolumen stark ansteigt. Je niedriger der Füllstand infolge eines großen Totvolumens ist, desto mehr Elektrolyt fließt von den benetzten Seitenflächen

---

in Schwerkraftrichtung ab, sodass die Seitenflächen nicht mehr benetzt sind. Die Beziehung zwischen *Totvolumen* und *Abflussrate* ist daher gleichgerichtet. Die Vorgabegröße *Einzugsquerschnitt* beschreibt die Größe der insgesamt zur Benetzung zur Verfügung stehenden Seitenfläche eines Zellstapels, über die das poröse Medium erreicht wird. Die Hilfsgröße *offene Seitenflächen* ergibt sich aus der Differenz von *Einzugsquerschnitt* und *Benetzungsquerschnitt*. Je größer die mit Elektrolyt benetzte Seitenfläche ist, desto weniger Fläche steht zum Austritt von Gasen zur Verfügung. Je größer die Vorgabegröße *Einzugsquerschnitt* ist, desto geringer wirkt sich die Zustandsgröße *Benetzungsquerschnitt* auf die Differenz aus und die Hilfsgröße *offene Seitenflächen* bleibt größer Null. Ist letztere Hilfsgröße groß, steigt auch die *Gasentweichungsrate.Zellkörper*. Andernfalls werden Gasblasen, wie in Abbildung 5.10 veranschaulicht, im Zellkörper eingeschlossen. Es existiert daher eine gegengerichtete Beziehung zwischen *offene Seitenflächen* und *Gasblasenbildungsrate*.

Für die physikalische Bildung von Gasblasen durch Verdampfung sind Keimstellen nötig, sodass die *Gasblasenbildungsrate* mit erhöhter *Anzahl Keimstellen* zunimmt. Die im Zellinnenraum befindliche Gasmasse wird durch die bereits eingeführten Zustandsgrößen *Masse Gas im Zellkörper* und *Masse Gas im Totvolumen* beschrieben. Die Gasmasse liegt nicht in Form jeweils einer großen, sondern in Form vieler separater Gaseinschlüsse vor. Hierzu wird die Zustandsgröße *Anzahl Gasblasen* eingeführt, die durch eine *Gasblasenbildungsrate* erhöht und durch eine *Gasblasenzerstörungsrate* verringert wird. Die kausale Beziehung zwischen *Anzahl Gasblasen* und *Gasblasenbildungsrate* verhindert, dass die in der Zelle vorhandene Gasmasse auf eine nahezu unendlich hohe Anzahl an infinitesimal kleinen Gasblasen aufgeteilt wird. Die Beziehung zwischen *Anzahl Gasblasen* zu *Gasblasenzerstörungsrate* verringert die Gasblasenanzahl, da mit steigender Anzahl die *Koaleszenzhäufigkeit* zunimmt. Zudem wird die *Gasblasenzerstörungsrate* von der *Gasentweichungsrate.Totvolumen* gleichgerichtet beeinflusst, da Gasblasen den Betrachtungsraum verlassen. Die *Gasblasenbildungsrate* wird von den beiden Zustandsgrößen *Masse Gas im Zellkörper* und *Masse Gas im Totvolumen* gleichgerichtet beeinflusst. Eine Beziehung zwischen der *Verdampfungsrate* und der *Gasblasenbildungsrate* ist nicht möglich, da mit der *Verdampfungsrate* nur Gasblasen aus offenkettigem Elektrolytdampf gebildet werden.

Während der Befüllung befindet sich in der Zelle weiterhin eine Inertgasmasse. Diese bildet ebenfalls Gasblasen, sodass Inertgas und dampfförmiger Elektro-

## 6 Prozessmodell

lyt zusammengefasst werden. Je höher die Gasmasse in der Zelle ist, desto mehr Gasblasen können gebildet werden. Entweicht dagegen über die *Gasentweichungsrate.Totvolumen* Gasmasse aus der Zelle, muss demzufolge auch die *Gasblasenbildungsrate* sinken.

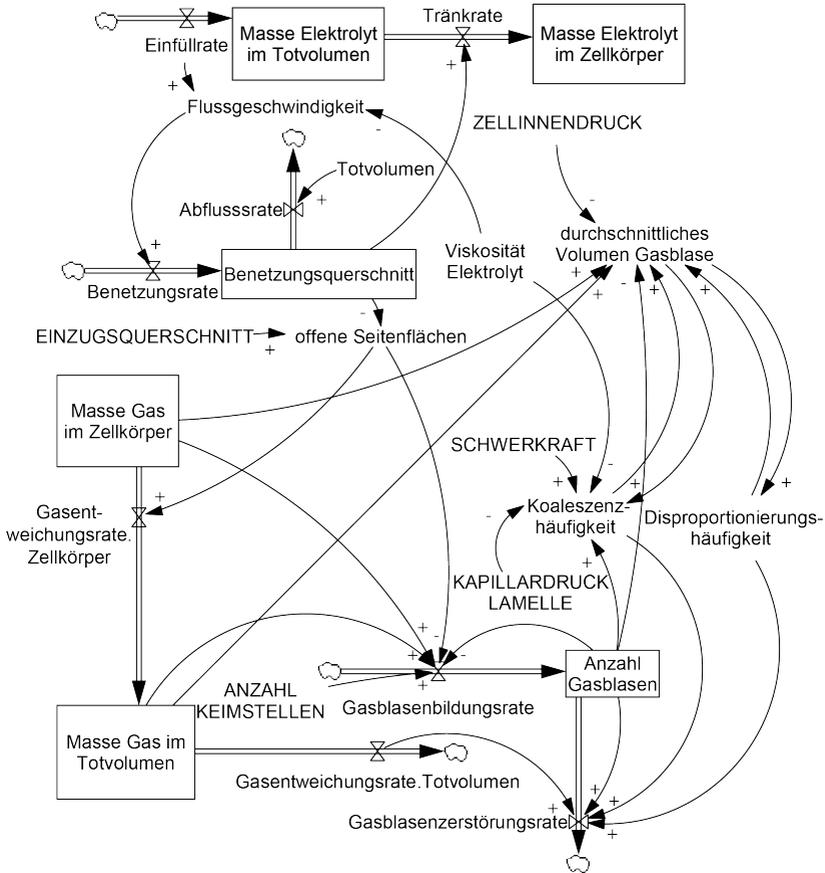


Abbildung 6.4: BFD des Teilmodelles „Entstehung und Verhalten von Gasblasen“

Wie in Abbildung 5.11 gezeigt ist, liegen Luftpinschlüsse unterschiedlicher Größen vor. Da die Analyse jeder einzelnen Gasblase im Modell nicht zielführend ist, wird die Hilfsgröße *durchschnittliches Volumen Gasblase* eingeführt, die sich

---

aus der Anzahl der Gasblasen, dem Zellinnendruck und der Gasmasse in Zellkörper und Totvolumen berechnet. Infolge der Druckwechselzyklen nimmt das Volumen einer Gasblase mit steigendem Druck ab und wächst mit sinkendem Druck an. Die Beziehung zwischen *Zellinnendruck* und *durchschnittliches Volumen Gasblase* ist daher gegengerichtet. Für die Koaleszenz von Gasblasen ist nach Gleichung 2.21 die Hilfsgröße *Viskosität Elektrolyt* relevant, welche die *Koaleszenzhäufigkeit* gegengerichtet beeinflusst. Weiterhin wirken die Vorgabegrößen *Schwerkraft* sowie *Kapillardruck Lamelle* auf die *Koaleszenzhäufigkeit* ein, welche die Hilfsgröße *durchschnittliches Volumen Gasblase* gleichgerichtet beeinflussen. Je häufiger Koaleszenz zwischen Gasblasen auftritt, desto größer wird die Hilfsgröße *durchschnittliches Volumen Gasblase*. Da wiederum die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens von Gasblasen im Zellkörper mit zunehmendem Blasenvolumen steigt, nimmt folglich auch die *Koaleszenzhäufigkeit* zu. Die *Koaleszenzhäufigkeit* korreliert mit der *Gasblasenzerstörungsrate*, welche die Zustandsgröße *Anzahl Gasblasen* verringert. Gleiches gilt für den Mechanismus der Disproportionierung.

#### 6.4.4 Phasenseparationsmechanismen

Das BFD des in diesem Unterabschnitt behandelten Teilmodells ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Verlässt eine Gasblase den Zellkörper, wird – basierend auf der Annahme Nr. 14 (Volumenkonstanz) – Elektrolytflüssigkeit in die bisher ungetränkten Leerstellen im Zellkörper eingesogen. Das wird mit der Hilfsgröße *Sogwirkung auf Elektrolyt* dargestellt. Je höher die *Gasentweichungsrate.Zellkörper* ist, desto größer ist die Hilfsgröße *Sogwirkung auf Elektrolyt*, wodurch wiederum die *Tränkrate* steigt. Die Gasblasen gehen vom Zellkörper in die Flüssigkeit des Totvolumens über, steigen an die Oberfläche auf und werden dort von der flüssigen Phase separiert. Nach Gleichung 2.17 steigt mit zunehmender Hilfsgröße *durchschnittliches Volumen Gasblase* die *Auftriebskraft*. Die gegen den Aufstieg wirkende *Widerstandskraft* wird von den Hilfsgrößen *Viskosität Elektrolyt* und *durchschnittliches Volumen Gasblase* gleichgerichtet beeinflusst. Die *Auftriebsgeschwindigkeit* resultiert aus Widerstands- und Auftriebskraft. Je höher die Auftriebsgeschwindigkeit der jeweiligen Gasblase ist, desto größer wird die *Gasentweichungsrate.Totvolumen*. Der Zusammenhang zwischen *Gasentweichungsrate.Totvolumen* und *Verlustrate (flüssig)* ergibt sich durch den Austritt von

## 6 Prozessmodell

großen Gasvolumina. Diese steigen mit hoher Geschwindigkeit auf und reißen beim Übertritt in die Gasphase flüssigen Elektrolyten mit. Derartige Spritzverluste treten über die Systemgrenze von der *Masse Elektrolyt im Totvolumen* in die Umgebung über und stehen für den Tränkvorgang nicht mehr zur Verfügung.

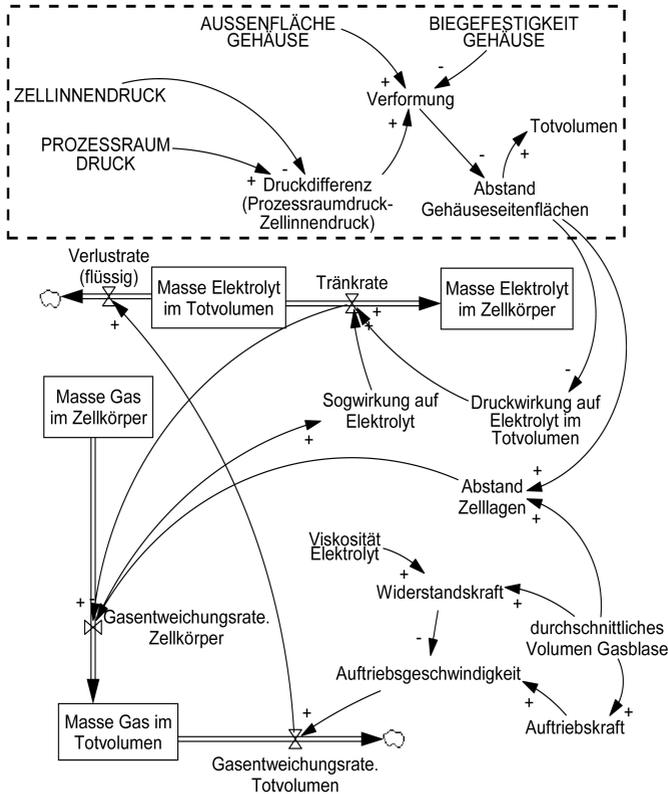


Abbildung 6.5: BFD des Teilmodelles „Phasenseparationsmechanismen“. Der im oberen Teil der Abbildung abgegrenzte Bereich beschreibt die Verformung des Zellgehäuses bei Anliegen einer Druckdifferenz.

Wird die LIZ über einen nicht dichten Anschluss befüllt, herrscht im Zellinneren der Prozessraumdruck, sodass der Zellinnendruck durch den Prozessraumdruck zu ersetzen ist. Die folgenden kausalen Beziehungen treten im

---

Prozessmodell nur auf, wenn das Dosiersystem gasdicht an die Zelle angeschlossen ist oder die Zelle versiegelt ist, sodass eine Druckdifferenz zwischen dem Zellinnendruck und dem Prozessraumdruck vorliegt. Voraussetzung ist weiterhin, dass das Gehäusematerial wie bei Folienzellen formlabil ist. Die Wirkungsketten sind im oberen Abschnitt von Abbildung 6.5 abgegrenzt. Der „Siegeleffekt“ wird durch die Hilfsgröße *Verformung* beschrieben, die durch die Druckdifferenz zwischen den Vorgabegrößen *Prozessraumdruck* und *Zellinnendruck* sowie durch die Vorgabegrößen *Biegefestigkeit Gehäuse* und *Außenfläche Gehäuse* beeinflusst wird. Eine positive Verformung wird als Komprimierung des Gehäuses definiert, eine negative Verformung als „Aufblähen“ des Gehäuses. Mit zunehmender Verformung verringern sich die Hilfsgrößen *Abstand Gehäuseseitenflächen*, *Abstand Zelllagen* und *Totvolumen*. Durch die erhöhte *Druckwirkung auf die Elektrolytflüssigkeit im Totvolumen* erhöht sich die *Tränkrate*. Verringert sich der Abstand der Zelllagen zueinander, treten zwischen ihnen eingeschlossene Gasvolumina über den Rand des Zellkörpers aus.

#### **6.4.5 Fallspezifische Anpassung der BFD**

Die kausalen Beziehungen der BFD beruhen auf prozess- und zellspezifischen Annahmen. Mit fortschreitendem Prozess ändern sich die beteiligten Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge. Dass sich ein Prozess in seinem Verlauf ändert, wird von System Dynamics berücksichtigt (BOSSEL 2004, S. 73). Im Folgenden wird daher analysiert, wie viele Varianten der Teilmodelle jeweils erstellt werden müssen, um alle Unterprozesse der Befüllung abbilden zu können. Zudem wird erläutert, welche Anpassungen vorzunehmen sind, wenn die Zelle über einen druckdichten Anschluss an das Dosiersystem verfügt.

#### **Anzahl benötigter Diagramme**

Im Schritt „Befüllen vorbereiten“ wird lediglich das im Zellinneren vorhandene Gas durch das Prozessgas substituiert. Welches Gas in der Zelle ist, wird vom Modell jedoch nicht berücksichtigt. Der Prozessschritt „Befüllen vorbereiten“ wird daher nicht in einem Modell beschrieben.

Der Schritt „Befüllen“ wird in einem eigenen Modell abgebildet, da stoffliche

Flüsse über die und innerhalb der Systemgrenze stattfinden, die von auf die Zelle einwirkenden Drücken beeinflusst werden.

Im Schritt „Stimulation nach Befüllen“ kann die Zelle Über- und Unterdruck ausgesetzt werden. Abhängig vom anliegenden Druck treten Phasenumwandlungen auf, bei denen mit Überschreitung des Dampfdrucks die Verflüssigung dampfförmigen Elektrolyts und umgekehrt bei Unterschreitung des Dampfdrucks die Verdampfung flüssigen Elektrolyts beginnt. Da die Zelle noch nicht verschlossen ist, können während dieses Schrittes Elektrolytverluste auftreten. Die Tränkung des Zellkörpers wird durch Verdampfen und Verflüssigen auf unterschiedliche Arten beeinflusst. Daher ist es erforderlich, die Wirkungsketten im betrachteten Prozessschritt in zwei Modellen nachzubilden.

Die im Schritt „Siegeln vorbereiten“ durchgeführte Evakuierung der Zelle ist mit dem Schritt *Stimulation nach Befüllen* abbildbar und benötigt daher kein separates Modell. Die eigentliche Durchführung des Schritts „Siegeln“ dauert nur wenige Sekunden. Es wird angenommen, dass die während der Versiegelung der Zelle auf die Siegelnaht eingebrachte Wärmeenergie keine Erhöhung der Elektrolyttemperatur bewirkt und somit die Benetzung nicht beeinflusst wird. Die Belüftung der Vakuumkammer wird dem nachfolgenden Prozessschritt zugerechnet.

Ähnlich der „Stimulation nach Befüllen“ ist die versiegelte Folienzelle im Schritt „Stimulation nach Siegeln“ alternierenden Drücken ausgesetzt. Im Gegensatz zur „Stimulation nach Befüllen“ ist die LIZ bereits verschlossen. Dadurch wird erstens der Druck auf den Elektrolyten nur über die Krafteinwirkung infolge eines alternierenden Prozessraumdrucks auf die biegeeweiche Zellhülle ausgeübt. Zweitens kann kein Stoffaustausch mehr zwischen Zelle und Umgebung stattfinden. Daher wird dieser Prozessschritt in einem eigenen Modell betrachtet. Ausgehend von obiger Analyse sind aus den Teilmodellen aus Unterabschnitt 6.3.1 jeweils vier verschiedene BFD für die Schritte „Befüllen“, „Stimulation nach Befüllen“ (Verdampfen und Verflüssigen) und „Stimulation nach Siegeln“ zu erstellen.

### **Ausschluss kausaler Beziehungen**

Nachfolgend wird vorgestellt, wie die Modellparameter in Abhängigkeit der jeweiligen Randbedingungen angepasst werden können. Mit dem dargestellten

Vorgehen kann auf Basis der bereits präsentierten BFD des Schrittes „Befüllen“ jedes weitere BFD erstellt werden. Es ist lediglich situativ über das Vorliegen und die Polarität der betroffenen kausalen Beziehungen zu entscheiden, die je nach betrachteter Ausprägung der Prozessschritte variieren können.

Die *Einfüllrate* liegt nur im Unterprozess Befüllen vor. Liegt keine Einfüllrate vor, verspritzt Elektrolyt auch nicht infolge hoher Flussgeschwindigkeit, sodass die kausale Beziehung von *Flussgeschwindigkeit* zu *Verlustrate (flüssig)* entfällt. Die Dichtigkeit des Anschlusses des Dosiersystems an die Zelle dient als Anhaltspunkt dafür, dass flüssige und dampfförmige Elektrolytverluste nicht in den Prozessraum gelangen. Es ist jedoch möglich, dass eine Unterdruckeinheit gasförmige Elektrolytkomponenten aus der Zelle fördert. Ob die Veränderungs-raten *Verlustrate (flüssig)* und *Gasentweichungsrate.Totvolumen* auftreten, ist für jeden Anwendungsfall separat zu entscheiden. Darüber hinaus entscheidet die Dichtigkeit des Anschlusses zwischen Zelle und Dosiersystem, ob das Zellgehäuse durch eine Druckdifferenz zwischen Zellinnenraum und Prozessraum verformt wird. Mit der Annahme eines dichten Anschlusses kann auch die Stimulation einer versiegelten Zelle beschrieben werden. Tabelle 6.1 zeigt, welche Modellvariablen von der Dichtigkeit abhängen und somit in Zusammenhang mit der Verformung des Zellgehäuses stehen. Ist der Anschluss nicht dicht, gilt stets die Gleichheit von Zellinnendruck und Prozessraumdruck. Sind die in Tabelle 6.1 aufgeführten Variablen nach einer Anpassung des Prozessmodells nicht mehr vorhanden, entfallen die zugehörigen kausalen Beziehungen.

Modellvariable	Dichter Anschluss	
	ja	nein
Prozessraumdruck	enthalten	entfällt
Druckdifferenz	enthalten	entfällt
Außenfläche Gehäuse	enthalten	entfällt
Biegefestigkeit Gehäuse	enthalten	entfällt
Verformung	enthalten	entfällt
Abstand Gehäuseseitenflächen	enthalten	entfällt
Druckwirkung auf Elektrolyt in Totvolumen	enthalten	entfällt

Tabelle 6.1: Modellvariablen in Abhängigkeit der Dichtigkeit zwischen Dosiersystem und Zelle

## 6 Prozessmodell

Eine versiegelte Zelle entspricht einer Zelle mit einem dichten Anschluss an das Dosiersystem unter Ausschluss der Veränderungsrate *Gasentweichungsrate*. Folglich kann die Stimulation nach dem Versiegeln durch die BFD der Stimulation nach Befüllen unter Ausschluss stofflicher Flüsse zwischen Totvolumen und Umgebung modelliert werden.

### Abhängigkeit kausaler Beziehungen von der Phasenänderungsrate

Für die Stimulationsschritte ist die Phasenänderungsrate anzupassen. Ob die Verdampfungsrate oder die Verflüssigungsrate vorliegt, ist durch die Höhe der Vorgabegröße *Zellinnendruck* bedingt. Davon abhängig werden die Massenströme zwischen Totvolumen, Zellkörper und ggf. der Systemumgebung definiert, wie es Tabelle 6.2 zeigt. Ist der Kammerdruck niedrig, geht die *Masse Elektrolyt im Zellkörper* über die Phasenänderungsrate (jetzt: *Verdampfungsrate*) in *Masse Gas im Zellkörper* über. Bei hohem Druck kehrt sich die Phasenänderungsrate um, sodass die *Masse Gas im Zellkörper* über die *Verflüssigungsrate* in der Zustandsgröße *Masse Elektrolyt in Zellkörper* mündet. Gleiches gilt für die Massen im Totvolumen.

von Zustandsgröße	über Flussgröße	zu Zustandsgröße
Druck niedrig		
Masse Elektrolyt im Zellkörper	Verdampfungsrate	Masse Gas im Zellkörper
Masse Elektrolyt im Totvolumen	Verdampfungsrate	Masse Gas im Totvolumen
Druck hoch		
Masse Gas im Zellkörper	Verflüssigungsrate	Masse Elektrolyt im Zellkörper
Masse Gas im Totvolumen	Verflüssigungsrate	Masse Elektrolyt im Totvolumen

Tabelle 6.2: Stoffliche Flüsse zwischen Totvolumen und Zellkörper in Abhängigkeit des Zellinnendrucks

Mit der Wahl der Phasenänderungsrate (Verflüssigung oder Verdampfung) ändern sich die Polaritäten der in Zusammenhang stehenden kausalen Bezie-

hungen nach Tabelle 6.3. Zur Verdeutlichung wird der erste Eintrag erläutert: Die Polarität der kausalen Beziehung zwischen *Temperatur Elektrolyt* und Phasenänderungsrate ist positiv, wenn die Phasenänderungsrate eine *Verdampfungsrate* ist. Wird anstelle der *Verdampfungsrate* die *Verflüssigungsrate* betrachtet, ist die Polarität negativ.

Kausale Beziehung		Polarität bei	
von	nach	Verdampfungsrate	Verflüssigungsrate
Temperatur Elektrolyt	Phasenänderungsrate	+	-
Zellinnendruck	Phasenänderungsrate	-	+
Sättigungsdampfdruck offenkettige Carbonate	Phasenänderungsrate	+	-
Sättigungsdampfdruck offenkettige Carbonate	Phasenänderungsrate	-	+
Phasenänderungsrate	Temperaturverringerungsrate	+	-

Tabelle 6.3: Polarität der kausalen Beziehungen in Abhängigkeit der Phasenänderungsrate

## 6.5 Analyse des Prozessmodells

Im Folgenden wird das Prozessmodell analysiert, um die für das Prozessverhalten relevanten Variablen zu identifizieren. Hierfür wird ermittelt, zu wie vielen weiteren Elementen eine Modellvariable Beziehungen aufweist.

Die in den BFD als kausale Beziehungen zwischen einer Ursache und einer Wirkung hinterlegten Informationen wurden in einer Einflussmatrix mit Ursachen-Variablen in den Zeilen und Wirkungen-Variablen in den Spalten der Matrix

dargestellt (HABERFELLNER 2015, S. 407 f.). Werden die Einträge aus den jeweiligen Spalten der Einflussmatrix addiert, ergibt sich die Passivsumme  $\Sigma_p$ . Weist eine Variable eine hohe Passivsumme auf, wird sie von vielen anderen Modellelementen beeinflusst. Die Aktivsumme  $\Sigma_a$  wird durch die Summe der Elemente in der entsprechenden Zeile gebildet und ist ein Maß für die Einwirkung der betrachteten Variable auf das Modell. Zur Vergleichbarkeit mit anderen Variablen werden Aktiv- und Passivsumme eines Elements zur Kritikalität ( $\Sigma_p \cdot \Sigma_a$ ) und Aktivität ( $\Sigma_a/\Sigma_p$ ) verrechnet. (LINDEMANN 2009, S. 75)

Es wurde eine Einflussmatrix für die BFD des Prozessschritts „Befüllen“ erstellt (nicht gezeigt aufgrund der hohen Anzahl an Einträgen), da dieser die größte Anzahl an Modellelementen aufweist. Die Elemente wurden nach Kritikalität und Aktivität sortiert und einer ABC-Analyse unterzogen (LINDEMANN 2009, S. 242), um Treiber für das Systemverhalten zu identifizieren. Die ABC-Analyse teilt eine Menge von Elementen in absteigender Bedeutung den Kategorien A, B oder C zu. A-Variablen weisen dabei etwa 80 % der maximalen Aktivität auf. Dies trifft auf etwa 20 % der Variablen zu. C-Variablen weisen 5 % des maximalen Aktivitätswertes auf. Dieses trifft auf etwa 50 % der Variablen zu. Analog werden die Variablen nach Kritikalität eingeteilt. Die exogenen Variablen der BFD in Form von Vorgabegrößen sind von der ABC-Analyse ausgeschlossen, da sie in die Wirkungsstrukturen des Prozessmodells nicht wie endogene Variablen eingebunden sind und daher per Definition  $\Sigma_p = 0$  aufweisen. Die hohe Anzahl exogener Variablen im Modell weist indessen darauf hin, dass das Prozessverhalten maßgeblich durch äußere Einflüsse steuerbar ist und nicht nur von inneren Reaktionen geprägt wird.

Tabelle 6.4 führt die Variablen des Prozessmodells mit hoher Aktivität auf. Die Variablen *Masse Elektrolyt im Totvolumen*, *Temperatur Elektrolyt*, *Masse Elektrolyt im Zellkörper* sowie *Benetzte Seitenflächen* stehen in direktem kausalem Zusammenhang mit der Tränkung des Zellkörpers und beeinflussen daher stark das Verhalten des Befüllprozesses. Die hohe Aktivität der Variablen *Masse Gas im Zellkörper* und *Anzahl Gasblasen* verdeutlicht die Notwendigkeit der Evakuierung. Die Variable *Abstand Gehäuseseitenflächen* steht in direktem Zusammenhang mit der Größe des Totvolumens, in das die Flüssigkeit gefüllt wird. Die kritischsten Variablen im Prozessmodell weisen eine Kritikalität von 30 auf. Variablen mit einer Kritikalität von mindestens 24 werden daher der Kategorie A zugeteilt. Dies trifft auf die in Tabelle 6.5 gezeigten Variablen *durchschnittliches*

<b>Modellvariable</b>	<b>Aktivität</b>
Masse Elektrolyt in Totvolumen	7
Temperatur Elektrolyt	7
Masse Elektrolyt in Zellkörper	5
Masse Gas in Zellkörper	5
Anzahl Gasblasen	4
Benetzte Seitenflächen	3
Abstand Gehäuseseitenflächen	3

*Tabelle 6.4: Variablen des Prozessschrittes Befüllen mit hoher Aktivität*

*Volumen Gasblase, Tränkrate, Verdampfungsrate* und *Systemumgebung* zu, die somit als zentrale Elemente des Prozessverhaltens betrachtet werden können, was bei der *Tränkrate* offensichtlich ist. Die Variablen *durchschnittliches Volumen Gasblase* sowie *Verdampfungsrate* zeigen den starken Einfluss der Gasphase auf das Verhalten des Befüllungsprozesses. Die *Systemumgebung* ist in den BFDs durch Quellen und Senken repräsentiert und steht aufgrund stofflicher Flüsse mit der Zelle in Kontakt. Kontrolliert mit der *Einfüllrate* stellt sie einerseits den Elektrolyten zum Einfüllen in das Totvolumen zur Verfügung, andererseits münden in sie die Flüsse *Verlustrate (flüssig)* sowie *Gasentweichungsrate.Totvolumen*. Bei anderen Prozessschritten, wie zum Beispiel bei der Stimulation nach Siegeln, ist die Kritikalität der Systemumgebung geringer als im hier behandelten Prozessschritt, da stoffliche Flüsse zwischen Totvolumen und Systemumgebung nicht mehr auftreten. Die Kritikalität der Umgebung ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Prozessphänomene der Befüllung von außerhalb des Betrachtungsraums beeinflusst werden können.

<b>Modellvariable</b>	<b>Kritikalität</b>
Durchschnittliches Volumen Gasblase	30
Tränkrate	28
Verdampfungsrate	24
Systemumgebung	24

*Tabelle 6.5: Variablen des Prozessschrittes Befüllen mit hoher Kritikalität*

### 6.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Erkenntnisse aus den Visualisierungsversuchen zusammen mit physikalischen Grundlagen in ein qualitatives System-Dynamics-Modell überführt. In den BFD ist dokumentiert, wie durch die Prozessführung oder das Produktdesign beeinflussbare Größen mit Zielgrößen des Prozesses verknüpft sind und welche Effekte das Prozessergebnis beeinflussen. Die Wirkungsstruktur der Elektrolytbefüllung ist somit beschrieben und Teilziel 3 erfüllt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die geschilderten Erkenntnisse genutzt, um die Prozessauslegung in Kapitel 8 zu unterstützen. Zudem kann ein Anwender auf die dokumentierten Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge zurückgreifen, um beispielsweise die Ursachen einzugrenzen, weshalb ein Befüllungsprozess nicht die erforderlichen Qualitätsanforderungen erfüllt. Die umfassende Sammlung der Effekte kann darüber hinaus den Austausch von Prozesswissen erleichtern. Auf Basis der dokumentierten Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge können zukünftige Forschungsfragen abgeleitet werden.

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

Das vierte Teilziel dieser Arbeit besteht darin, eine Beschreibung des Systems „Elektrolytbefüllung“ zu entwickeln. Hierfür wird in Kapitel 7 der Lösungsraum, der in den Kapiteln 2 und 3 zum Aufbau von LIZ und Anlagentechnik für die Befüllung aufgespannt wurde, in ein generisches SysML-Modell überführt, das auch den Prozessablauf beschreibt. Auf Basis dieses generischen Systemmodells können in Kapitel 8 instanziierte Systemmodelle entwickelt werden, die für die Auslegung des Befüllungsprozesses herangezogen werden.

Bezieht sich in diesem Kapitel die Beschreibung im Fließtext auf Diagramme oder deren Elemente, werden diese in kursiver Schrift hervorgehoben. Inhalte von Enumerationen werden durch Anführungszeichen gekennzeichnet. Die Formalismen, nach denen die Bezeichnungen in den Abbildungen verfasst wurden, orientieren sich an der Syntax der SysML (OMG SysML 1.4, S. 18 ff.).

### 7.1 Aufbau des Systemmodells

Abbildung 7.1 zeigt den Aufbau des Systemmodells der Elektrolytbefüllung in Form eines pkg. Das übergeordnete Paket *Systemmodell Elektrolytbefüllung* umfasst die drei Unterpakete *Systemanforderungen*, *Systemarchitektur* und *Systemverhalten*. Das Unterpaket *Systemanforderungen* enthält eine Sammlung der Anforderungen, mit denen der Funktionsumfang definiert wird. Das Unterpaket *Systemarchitektur* repräsentiert den physischen Aufbau des Systems Elektrolytbefüllung und stellt die Anlagen, mit denen die Befüllungsverfahren aus Kapitel 3 durchgeführt werden, sowie die Zellbauformen aus Abschnitt 2.1 dar. Die Systemarchitektur setzt sich somit einerseits aus einem Produktionsmittel sowie andererseits aus einem Produkt zusammen. Die Unterpakete *Lithium-Ionen-Zelle* und *Anlage* enthalten jeweils mindestens ein bdd, um Produkt und Produktionsmittel modellhaft abzubilden.

Das Unterpaket *Systemverhalten* spezifiziert das Verhalten des Systems Elektrolytbefüllung anhand seiner Unterpakete *Prozessdurchführung* und *Prozessmodell*. *Prozessdurchführung* beschreibt mit einem act die Schritte des Befüllprozesses

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

---

nach Unterabschnitt 2.1.8. Mit *Prozessmodell* lässt sich das dynamische Verhalten der Elektrolytbefüllung mit Hilfe der BFD aus Kapitel 6 abbilden.

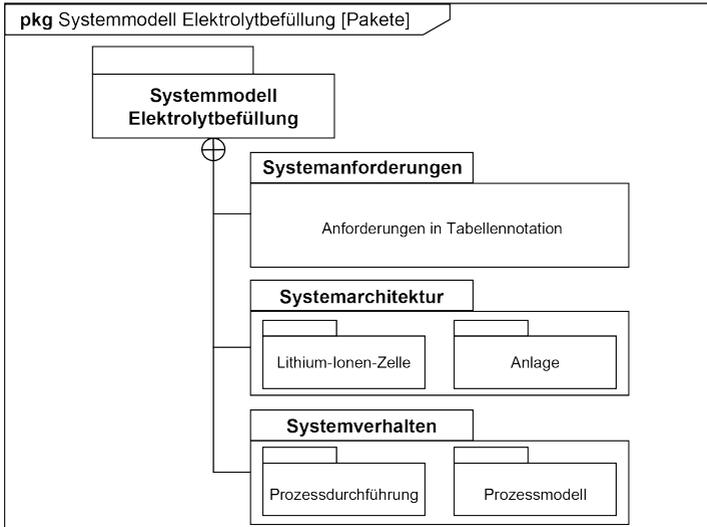


Abbildung 7.1: Überblick über das Systemmodell der Elektrolytbefüllung

### 7.2 Systemanforderungen

Bei der Entwicklung eines neuen Systems ist die Definition der Anforderungen laut ALT (2012) der erste Schritt. Anschließend wird die Architektur des Systems aus den Anforderungen so abgeleitet, dass jede Anforderung von mindestens einer Komponente erfüllt wird. Die funktionalen Anforderungen beschreiben in nicht-formalisierter Form die Abläufe im System. Folglich werden durch die Definition des Systemverhaltens lediglich die frei formulierten funktionalen Anforderungen in formalisierte Beschreibungen überführt. Nach WEILKIENS (2014) beginnt die Entwicklung eines neuen Systems ebenfalls mit der Sammlung von (funktionalen) Anforderungen, aus denen anschließend benötigte Systemkomponenten abgeleitet werden. Er betont jedoch, dass aus der Architektur des Systems neue Anforderungen entstehen können, sodass ein iterativer Zyklus aus Anforderungsdefinition und Architekturbeschreibung

---

entsteht. Diese Doppelrolle der Architektur als Folge und Ursache von Systemanforderungen kommt bei der Elektrolytbefüllung deutlich zur Geltung: Zur Erfüllung des Systemzwecks (Befüllung einer LIZ mit Elektrolytflüssigkeit) muss die Architektur des Systems eine Anlage und eine Zelle aufweisen. Beispielsweise legt jedoch erst das Porenvolumen des Zellkörpers fest, wie viel Elektrolyt in die Zelle dosiert werden muss. Die Architektur der Zelle wiederum ist vorgegeben. Würde also eine neue Befüllungsanlage entwickelt werden, wäre a priori ein Teil der Systemarchitektur vorgegeben.

Entsprechend dem Ziel, das System Elektrolytbefüllung lösungsneutral zu beschreiben, werden die Anforderungen an das System in allgemeiner Form formuliert und nicht mit Werten belegt. Die Darstellung beschränkt sich auf Anforderungen, die direkt mit dem Befüllungsprozess in Verbindung stehen. Die Anforderungen werden nicht in Form eines Anforderungsdiagrammes dargestellt, sondern tabellarisch, was nach WEILKIENS (2014) in der SysML zulässig ist.

### **7.2.1 Funktionale Anforderungen**

Die Anforderungen werden nach dem von RUPP (2014) vorgeschlagenen Muster formuliert. Die grafisch darstellbaren fulfill-Beziehungen des Anforderungsdiagrammes werden durch die Angabe, welcher Block des bdd *Anlage* die jeweilige Anforderung erfüllt, ersetzt. Tabelle 7.1 zeigt die elementaren funktionalen Anforderungen an das System Elektrolytbefüllung.

### **7.2.2 Nichtfunktionale Anforderungen**

Auf die Darstellung von nicht-prozessbezogenen Anforderungen, siehe hierzu Unterabschnitt 2.4.2, wird verzichtet. Als nichtfunktionale Anforderungen mit Bezug zum Prozess lassen sich die Taktzeit, die Genauigkeit der Befüllung und die tolerierte Verschmutzung der LIZ nennen.

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

ID	Text	Quelle	Erfüllt durch «block»
E1	<b>Elementarfunktion Befüllung:</b> Das System muss eine LIZ mit Elektrolytflüssigkeit befüllen.	Zelle	
E1.1	Während des Prozesses muss das System Flüssigkeit ins Innere der LIZ dosieren.	Zelle	Dosiereinheit
E1.2	Während des Befüllens muss das Dosiersystem mit der Zelle verbunden sein.	Zelle	Füllanschluss
E1.3	Während des Prozesses muss die Zelle fixiert werden.	NFA	Aufnahmesystem
E1.4	Während des Prozesses muss das System eine relative Feuchte unterhalb «Wert» gewährleisten.	Elektrolyt	Prozessraum
E1.5	Während des Prozesses muss das System einen Sauerstoffgehalt unterhalb «Wert» gewährleisten.	Elektrolyt	Füllung
E.2	<b>Elementarfunktion Stimulation:</b> Während des Prozesses soll das System die Elektrolytaufnahme beschleunigen.	NFA	
E2.1	Die Stimulation kann durch Druckwechselzyklen erfolgen.	NFA	Drucksystem
E2.2	Die Stimulation kann mechanisch erfolgen.	NFA	Aufnahmesystem
E2.3	Die Stimulation kann thermisch erfolgen.	NFA	Temperaturregelung
E3	<b>Elementarfunktion Versiegelung:</b> Nach der Befüllung muss die Pouchzelle versiegelt werden.	Zelle	Versiegelungssystem

Table 7.1: Funktionale Anforderungen an das System Elektrolytbefüllung. Die Abkürzung NFA deutet an, dass die jeweilige funktionale Anforderung aus den nicht-funktionalen Anforderungen abgeleitet wurde.

---

## 7.3 Systemarchitektur

### 7.3.1 Architektur einer Lithium-Ionen-Zelle

REINHART ET AL. (2014) beschreiben die Möglichkeit, mit der Unified Modeling Language eine LIZ darzustellen. Ein ähnlicher Ansatz wird im Folgenden auf Basis der SysML präsentiert.

Das Unterpaket *LIZ* umfasst die beiden bdd *Elektrochemische Grundzelle* und *Zellaufbau*. Das bdd *Elektrochemische Grundzelle* beschreibt den Aufbau einer elektrochemischen Grundzelle, deren Porenvolumen mit Elektrolytflüssigkeit ausgefüllt ist. Aus den Komponenten der Grundzelle wird der Block *Zellkörper* des bdd *Zellaufbau* gebildet, das die Architektur der LIZ abbildet.

#### Elektrochemische Grundzelle

Abbildung A.5 zeigt das bdd *Elektrochemische Grundzelle* mit den integralen Bestandteilen *Anode*, *Kathode*, *Separator* und *Elektrolyt*. Die Blöcke *Anode* und *Kathode* enthalten jeweils Blöcke für das Aktivmaterial und die Trägerfolie der Elektroden, die für den Fall einer doppelseitigen Beschichtung mit zwei Aktivmaterialschichten (siehe Multiplizität [1..2]) ausgeführt sein können. Die beiden Blöcke der Trägerfolien sind jeweils durch die Eigenschaften *Material*, *Dicke* sowie *Oberflächenenergie* charakterisiert. Die *Oberflächenenergien* der Trägerfolien sind lediglich aufgeführt, damit das bdd *Elektrochemische Grundzelle* auch zur Modellierung anderer Fertigungsprozessschritte wie der Elektrodenherstellung angewendet werden kann, wofür ggf. weitere Eigenschaften hinzugefügt werden können. Über Enumerationen, die über Schnittstellen in den dazugehörigen Blöcken aufgerufen werden, werden den Instanzen der Blöcke unterschiedliche Werkstoffe zugewiesen. So erhält eine Instanz des Blocks *Trägerfolie Anode* über die Enumeration *Material\_Trae\_An* den Werkstoff „Kupfer“. Alle weiteren in der Beschreibung des Systemmodells genannten Enumerationen sind analog aufgebaut, sodass sie nur bei Bedarf genauer beschrieben werden.

Zur Charakterisierung der porösen Medien werden mehr Eigenschaften als für die Charakterisierung der Trägerfolien benötigt. Der Block *Poröses Medium* gibt die Eigenschaften poröser Medien an, die – wie in Abschnitt 2.2 beschrieben – in

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

---

Zusammenhang mit der Tränkung des Elektrolyten stehen. Die Blöcke *Aktivmaterialschicht* und *Separator* sind durch ihre jeweiligen Dicken gekennzeichnet. Zusätzlich werden ihnen durch die Generalsierung die Eigenschaften des Blocks *Poröses Medium* zugewiesen. Der Block *Aktivmaterialschicht* führt die gemeinsamen Eigenschaften der Blöcke *Aktivmaterialschicht Anode* und *Aktivmaterialschicht Kathode* zusammen. Die Zusammensetzung der Aktivmaterialschicht ist durch den jeweiligen Phasenanteil der drei Blöcke *Aktivmaterial*, *Bindemittel* und *Leitzusatz* bestimmt. Das Material der Schichten kann nicht als Eigenschaft des Blocks *Aktivmaterialschicht* verwendet werden, da andernfalls die Definition unterschiedlicher Aktivmaterialschichten von Anode und Kathode nicht möglich wäre. Das Material wird daher erst in den Blöcken *Aktivmaterialschicht Anode* sowie *Aktivmaterialschicht Kathode* zugewiesen. Zur Bildung von Instanzen dieser Blöcke werden mit den Enumerationen „Material\_Akt\_An“ sowie „Material\_Akt\_Ka“ unterschiedliche Aktivmaterialien ausgewählt. Aus den Dicken der einzelnen Schichtbestandteilen der Blöcke *Anode*, *Kathode* und *Separator* summiert sich die Gesamtdicke der Grundzelle.

Der Block *Elektrolyt* ist durch Dichte, Siedetemperatur, Sättigungsdampfdruck, Oberflächenspannung und Viskosität gekennzeichnet. Diese Eigenschaften sind durch den hinterlegten Phasenanteil der Elektrolytkomponenten *Lösungsmittel*, *Leitsalz* sowie *Additiv* bestimmt. Der Block *Lösungsmittel* ist in die Blöcke *Offenkettiges Carbonat* und *Zyklisches Carbonat* untergliedert. Enumerationen in diesen Blöcken ermöglichen es, zwischen verschiedenen offenkettigen und zyklischen Carbonaten auszuwählen. Die Eigenschaften Sättigungsdampfdruck sowie Siedetemperatur des Blocks *Elektrolyt* beziehen sich auf offenkettige Carbonate, da nur sie ausschlaggebend für das Verdampfungs- und Verflüssigungsverhalten des Elektrolyten sind.

### Zellaufbau

Das bdd *Zellaufbau*, gezeigt in Abbildung 7.2, beschreibt die Architektur einer LIZ basierend auf den in Unterabschnitt 2.1.6 beschriebenen Zelltypen. Der mechanische Aufbau einer LIZ besteht aus den Blöcken *Zellkörper*, *Zellhülle* und weiteren Bauteilen wie *Ableiter*, *Spacer* (Bauteile zur Fixierung des Zellstapels und zum Auffüllen von Hohlräumen), *Isolierung* und *Befestigungsmaterial*. Aus Sicht der Elektrolytbefüllung reduzieren diese weiteren Bauteile das Totvolu-

---

men und den Einzugsquerschnitt. Sicherheitsvorrichtungen wie beispielsweise eine Berstmembran in der Zellohülle oder eine Überstromschutzeinrichtung (REDDY & LINDEN 2011, S. 26.43) sind für das Systemmodell der Befüllung nicht relevant und werden daher nicht aufgeführt.

Der Block *Zellkörper* kann gestapelt, gewickelt oder gefaltet sein. Alle Zellkörpervarianten basieren auf den Bausteinen des Blocks *Elektrochemische Grundzelle* aus dem gleichnamigen bdd, sodass dieser Block nochmals im bdd *Zellaufbau* auftritt und seine Eigenschaften über die Generalisierung an den *Zellkörper* weitergibt. Der Zellkörper wird mit dem Block *Basiszelle* aufgebaut, der wie eine elektrochemische Grundzelle aus den Komponenten Anode, Kathode, Separator und Elektrolyt besteht. Der Zellkörper besteht aus mehreren aufeinander gestapelten Basiszellen oder einem Zellwickel aus einer langen Basiszelle. In diesen Baumustern sind die Elektrodenrätgerfolien von Anode und Kathode jeweils beidseitig beschichtet. Einer Schicht Aktivmaterial liegt bei diesem Aufbau zwangsläufig an mindestens einer Seite des Zellkörpers kein entsprechendes Pendant gegenüber, weshalb der Zellkörperaufbau am Rand eine unvollständige elektrochemische Grundzelle aufweist. Dort können Deckschichten verwendet werden. Abhängig vom Aufbau des Zellkörpers kommt daher entweder der Block *Deckschicht Anode* oder *Deckschicht Kathode* zum Einsatz. Beide Deckschichten enthalten jeweils eine einseitig beschichtete Elektrode, Separator und Elektrolyt. Zusätzlich kann der Zellkörper über den Block *Deckschicht Separator* mit einer Separatorlage umhüllt werden. Werden Komponenten verbaut, die Kurzschlüsse zwischen Zellkörper und Gehäuse verhindern sollen, können diese mit dem Block *Isolierung* beschrieben werden. Klebestreifen oder weitere Bauteile zur Fixierung des Zellkörpers werden im Block *Befestigungsmaterial* zusammengefasst. Die Zellkörperarchitektur wird aus der Enumeration *Stapel Aufbau* gewählt. Im Block *Zellkörper* lassen sich in Abhängigkeit des Stapelaufbaus mit den Eigenschaften *Wicklungszahl\_oder\_Faltungen*, *Länge*, *Höhe* sowie den im Block *Elektrochemische Grundzelle* hinterlegten Eigenschaften die Größen *Volumen\_Zellkörper\_ges*, *Volumen\_Elektrolyt\_ges* sowie *freies\_Volumen\_ges* berechnen. Die Umhausung des Zellstapels wird im Block *Zellohülle* definiert, der sich aus den Blöcken *Gehäuse*, *Terminal*, *Füllöffnung* und *Zellverschluss* zusammensetzt. Der Block *Gehäuse* definiert die Abmessungen einer Zellohülle sowie ihre Eigenschaften *Basistyp* und *Geometrie*. In der Enumeration *Basistyp* wird festgelegt, ob eine „Hardcasezelle“ oder eine „Folienzelle“ modelliert

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

---

werden soll. Das Gehäuse wird anhand der Enumeration *Geometrie\_Zelle* als „prismatisch“ oder „zylindrisch“ spezifiziert. Das Gehäusematerial wird über die Enumeration *Gehäusematerial* definiert. Der Block *Füllöffnung* gibt die Position einer Öffnung am Zellgehäuse an. Diese Öffnung ist entweder eine Bohrung im Zellgehäuse oder erstreckt sich wie bei Folienzellen über den für das Befüllen noch unversiegelten Bereich der Zellhülle. Eine Füllöffnung im integrierten Terminal des Zellgehäuses wie bei SCHUTZRECHT DE 10 2012 212384 A1 ist mit der Positionsangabe ebenfalls möglich. Die Eigenschaft *akzeptierte\_Anschlüsse* legt über die Enumeration *Füllanschluss* die Kompatibilität einer Füllöffnung für mehrere Füllanschlüsse fest. Die Füllanschlüsse werden in dem in Abbildung 7.3 dargestellten bdd *Anlagenaufbau* spezifiziert. Der Block *Zellverschluss* stellt über die Enumeration *Verschlussart* mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, um die Füllöffnung zu verschließen.

Der Block *Terminal* beschreibt die Kontakte außerhalb der Zelle, an denen der externe Stromkreis mit der Zelle verbunden wird. Der Block *Ableiter* umfasst alle Bestandteile innerhalb der Zelle, die zur Überführung der elektrischen Energie vom Zellkörper an die Terminals notwendig sind. Der Block *Ableiter* hat dadurch im Gegensatz zum Block *Terminal* Einfluss auf die Eigenschaft *Totvolumen* im Block *LIZ*. Ableiter sind beispielsweise miteinander verbundene, nicht beschichtete Bereiche der Trägerfolien jeweils einer Elektrodenart, die mit einer zusätzlichen Kontaktfahne stoffschlüssig gefügt wurden. Die Kontaktfahnen wiederum sind mit den Terminals verbunden. Der Block *Gasvolumen* ist die einzige gasförmige Komponente der LIZ. Während des Spülens im Prozessschritt „Befüllen vorbereiten“ wird Luft durch Inertgas substituiert, welches bei vollständig mit Elektrolyt getränktem Zellkörper im Totvolumen verbleibt. Da dieses verbleibende Gas keine Umgebungsluft ist, wird es als Komponente definiert und im bdd *Zellaufbau* berücksichtigt. Als Eigenschaft des Blocks *LIZ* berechnet sich das Totvolumen aus den Volumina der Blöcke, die mit dem Block *LIZ* direkt über die Komposition in Verbindung stehen. Das Volumen des Blocks *Gasvolumen* wird hier jedoch nicht berücksichtigt. Als wichtige Eigenschaft des Blocks *LIZ* ist *Einzugsquerschnitt\_real* zu nennen, deren Wert sich aus der Eigenschaft *Einzugsquerschnitt\_theoretisch* des Blocks *Zellkörper* abzüglich der Eigenschaft *Reduzierung\_Einzugsquerschnitt* der Blöcke *Spacer*, *Isolierung* sowie *Befestigungsmaterial* ergibt. Die Komponenten hinter diesen Blöcken befinden sich in unmittelbarer Nähe zum Zellkörper und schränken

---

dadurch die Zellkörpertränkung ein. Der reale Einzugsquerschnitt gibt die tatsächliche Fläche an, über die der Elektrolyt in den Zellkörper eingezogen wird. Die Eigenschaft Einzugsquerschnitt\_real entspricht der Vorgabegröße „Einzugsquerschnitt“ des BFD aus Abbildung 6.4. Die Art des Zellkörperaufbaus bestimmt den theoretischen Einzugsquerschnitt. Ist der Zellkörper gewickelt, kann er nur von zwei Seiten getränkt werden, da über die Mantelfläche kein Elektrolyt eindringt. Ist der Zellkörper hingegen gestapelt, kann der Elektrolyt theoretisch von vier Seiten eindringen.

### 7.3.2 Architektur der Befüllanlage

Anlagen zur Befüllung von LIZ setzen sich aus mehreren Komponenten zusammen. Integrale Bestandteile des Blocks *Anlage* im bdd *Anlagenaufbau*, gezeigt in Abbildung 7.3, sind die Blöcke *Aufnahmesystem*, *Prozessraum*, *Versiegelungssystem*, *Füllsystem* und *Drucksystem*. Das *Aufnahmesystem* vereint die Blöcke *Aufnahmeeinheit*, *Vibrationseinheit*, *Bewegungseinheit* sowie *Temperaturregelung Aufnahmesystem*. Der Block *Aufnahmeeinheit* dient der Fixierung und Ausrichtung der Zelle und greift auf die Enumerationen *Basistyp* sowie *Geometrie\_Zelle* aus dem bdd *Zellaufbau* zurück. Es wird hinterlegt, welche geometrischen Randbedingungen bestehen und in welchen Orientierungen die Zelle positioniert werden kann. Weiterhin kann durch die *Aufnahmeeinheit* wie in SCHUTZRECHT US 2003/0064280 A1 und SCHUTZRECHT US 8047241 B2 eine Gegenkraft auf die Zellhülle aufgebracht werden. Die Blöcke *Vibrationseinheit* und *Bewegungseinheit* verkörpern technische Möglichkeiten, um den Tränkvorgang wie in SCHUTZRECHT US 2013/0065111 A1 durch Oszillation oder nicht-periodische Bewegung anzuregen. Weiterhin kann das *Aufnahmesystem* zusammen mit dem Block *Temperaturregelung Aufnahmesystem* die Zelle erwärmen, wie ebenfalls in SCHUTZRECHT US 2013/0065111 A1 beschrieben.

Der Block *Prozessraum* beschreibt den Bereich, in dem der Befüllprozess an sich durchgeführt wird. Mögliche Ausführungsformen sind eine Glovebox, eine Druckkammer oder, falls die Zelle von keiner speziellen Kammer umgeben ist, der gesamte Trockenraum. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des Elektrolyten besitzt der Block *Prozessraum* die Eigenschaft Taupunkt. Der Prozessraum kann mit Hilfe des Blocks *Temperaturregelung Prozessraum* temperiert

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

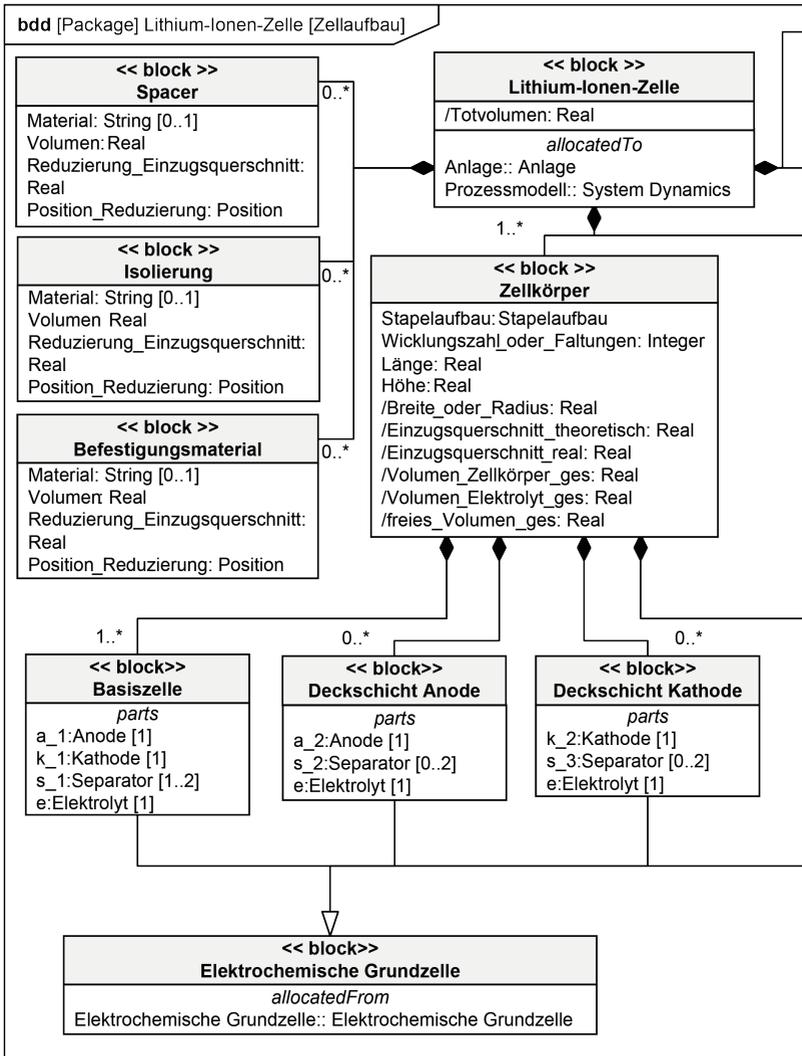
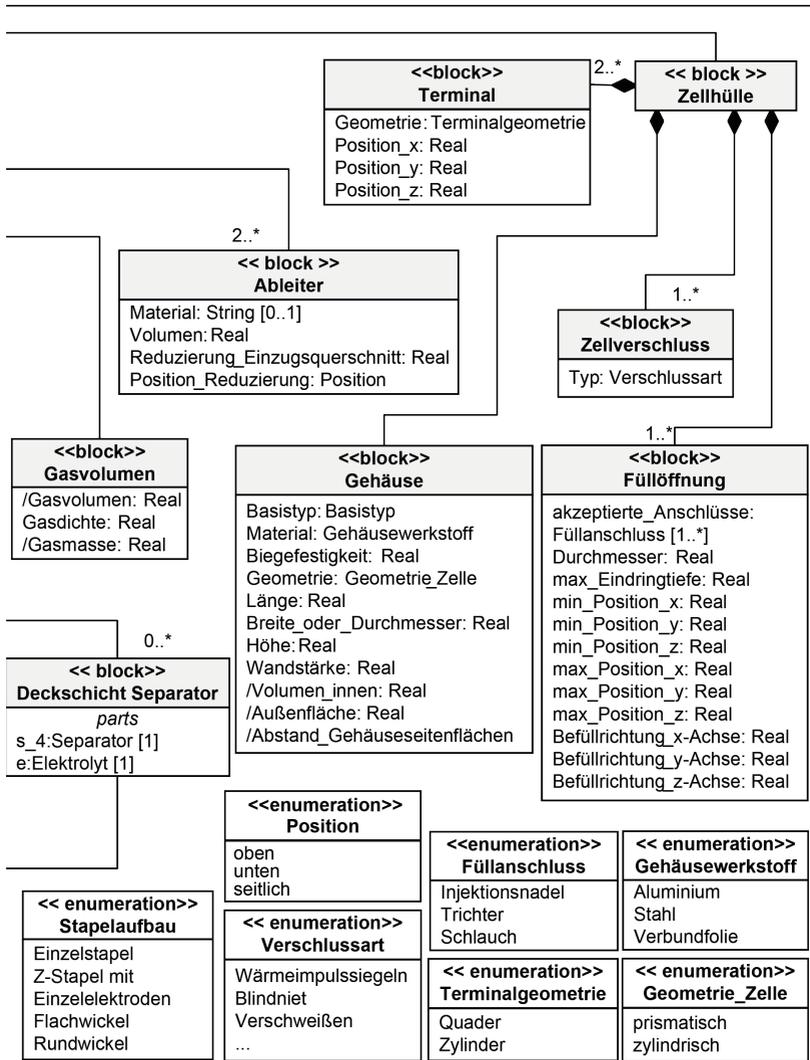


Abbildung 7.2: bdd des Zellaufbaus (Fortsetzung auf der folgenden Seite)



## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

---

werden. Die gemeinsamen Eigenschaften der Blöcke *Temperaturregelung Prozessraum* und *Temperaturregelung Aufnahmesystem* finden sich im übergeordneten Block *Temperaturregelung*. Der Prozessraum kann mit einem Inertgas geflutet werden, das über den Block *Füllung* spezifiziert wird. Die zur Versiegelung der LIZ benötigte Anlagenkomponente wird mit dem Block *Versiegelungssystem* berücksichtigt. Das Elektrolytvolumen wird durch den Block *Füllsystem* bereitgestellt, der in die Blöcke *Dosiereinheit*, *Füllanschluss* und *Überlaufreservoir* untergliedert ist. Der Block *Dosiereinheit* beschreibt, wie der Elektrolyt in die Zelle eingefüllt wird. Die in der Eigenschaft *Ausprägung* hinterlegte Enumeration *Dosiervarianten* beschreibt, ob der Elektrolyt kontinuierlich in die Zelle eingefüllt wird, oder ob er vorher in ein separates Behältnis vordosiert und von dort der Zelle zugeführt wird. Mit der Eigenschaft *Regelung* wird definiert, ob das Elektrolytvolumen gesteuert oder geregelt in die Zelle eingebracht wird. Der Block *Füllanschluss* verbindet die Dosiereinheit mit der Füllöffnung der LIZ. Dieser kann beispielsweise eine formstabile Injektionsnadel wie in SCHUTZRECHT US 6371996 B1, ein formlabiler Schlauch wie in SCHUTZRECHT DE 10 2011 110479 A1 oder ein Trichter wie in SCHUTZRECHT US 8047241 B2 sein, der überschüssige Elektrolytflüssigkeit aufnimmt. Die Eigenschaft *Dichtigkeit* im Block *Füllanschluss* entscheidet, ob der Zellinnendruck unabhängig vom Prozessraumdruck steuerbar ist und ob somit über den Füllanschluss Druck auf den Zellinnenraum appliziert werden kann. Die im Block *Füllanschluss* enthaltenen Parameter zur Eindringtiefe geben an, wie weit eine Injektionsnadel in die Zelle eingeführt werden kann, bis sie auf den Zellkörper trifft. Der Block *Überlaufreservoir* verhindert das Austreten von Elektrolyt, wenn das Elektrolytvolumen schneller in das Totvolumen eingefüllt wird, als es vom Zellkörper aufgenommen werden kann. Das Überlaufreservoir kann beispielsweise wie in SCHUTZRECHT US 8047241 B2 ein trichterförmiges Volumen innerhalb des Füllanschlusses oder wie in SCHUTZRECHT US 6371996 B1 die bewusst überdimensionierte Folienzelle sein, die nach der Formierung abgetrennt wird.

Der Block *Drucksystem* besteht aus den Blöcken *Druckeinheit* und *Anschluss Druckeinheit an Zelle*. Die Druckeinheit umfasst die Blöcke *Überdruckeinheit* zur Druckerhöhung, *Unterdruckeinheit* zur Druckabsenkung, und das *Druckausgleichsventil*, das den Kammerdruck dem Umgebungsdruck angleicht. Im Block *Anschluss Druckeinheit an Zelle* wird definiert, wie Druckeinheiten an die Zelle oder an den Prozessraum angeschlossen werden können. Dazu existieren

---

tieren die Eigenschaften `Typ`, `anschließbare_Druckeinheiten` sowie verwendet `Füllanschluss`. Über die Eigenschaft `anschließbare_Druckeinheiten` können zur Konfiguration eines Anschlusses in der Enumeration *Druckeinheiten* mehrere Über- und Unterdruckeinheiten gewählt werden. Mit der Enumeration *Anschluss\_an\_Zelle* wird definiert, ob eine Druckeinheit Druck direkt über die Füllöffnung der Zelle appliziert oder indirekt über die Druckkammer. Dabei sind mehrere Varianten gleichzeitig wählbar, falls Zelle und Prozessraum über mehrere Anschlüsse mit Druck beaufschlagt werden sollen. Weiterhin wird über die Eigenschaft `verwendet_Füllanschluss` festgelegt, ob eine Druckeinheit wie bei SCHUTZRECHT US 2003/0064280 A1 direkt an den Füllanschluss des Füllsystems angeschlossen ist und dadurch die auf den Elektrolyten beim Einfüllen wirkende Druckdifferenz durch Überdruck erhöht werden kann.

## 7.4 Systemverhalten

Mit den Diagrammen des Unterpakets *Systemverhalten* wird das Verhalten des Systems *Elektrolytbefüllung* abgebildet. Die einzelnen Schritte des Ablaufdiagramms aus Abbildung 2.4 werden im act *Befüllprozess* in die Modellierungssprache SysML überführt. Zur Nachbildung der physikalischen Vorgänge in der Zelle während der einzelnen Prozessschritte dienen die BFD. Diese werden mit dem System *Elektrolytbefüllung* im bdd *Prozessmodell* verknüpft. Schnittstellen zwischen den Diagrammen der Unterpakete *Systemarchitektur* und *Systemverhalten* werden mittels Zuteilungsbeziehungen modelliert.

### 7.4.1 Prozessdurchführung

Die in Abbildung 2.4 gezeigten Unterprozesse der Elektrolytbefüllung werden in Abbildung 7.4 in das act *Prozessdurchführung* überführt. Der vorgelagerte Schritt „Setup“ wird neu eingeführt und beschreibt, wie die Zelle fixiert wird und wie die Anschlüsse an Dosier- und Drucksystem hergestellt werden. Jede einzelne Aktivität des act ruft nach Instanziierung des Modells, also der konkreten Festlegung eines Prozesses, wiederum Unteraktivitäten auf, die den Feinablauf durch Basisaktivitäten darstellen. Unter Basisaktivitäten werden kon-

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

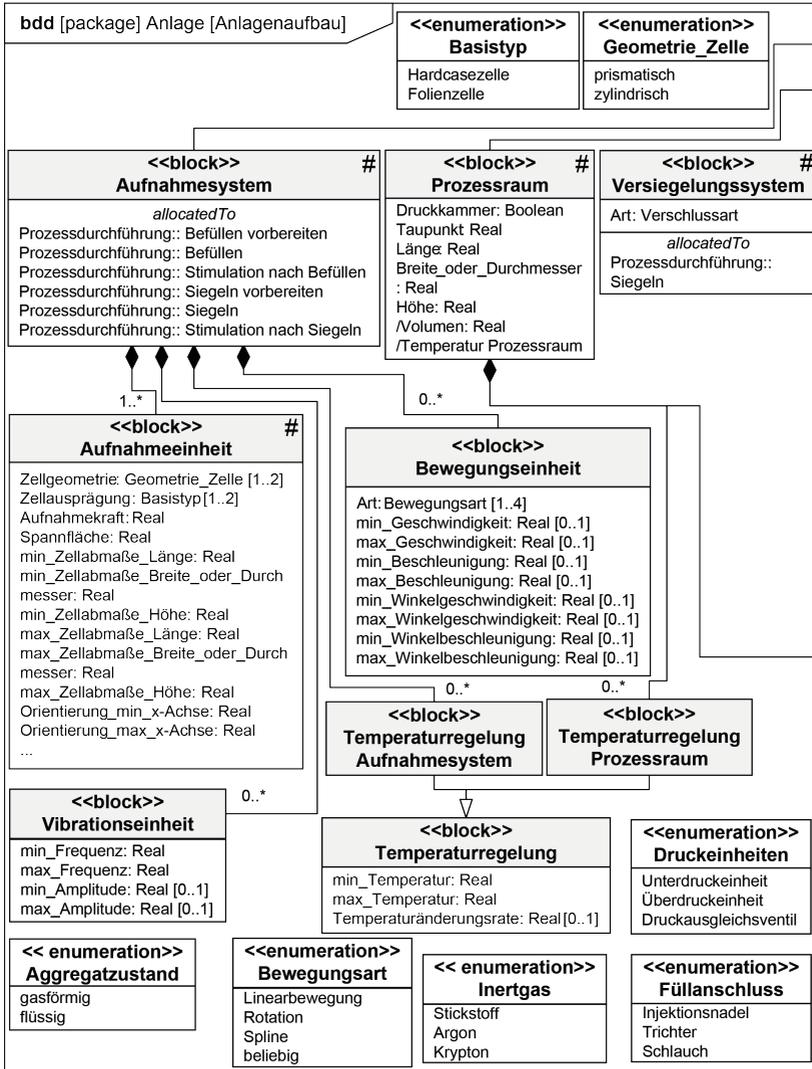
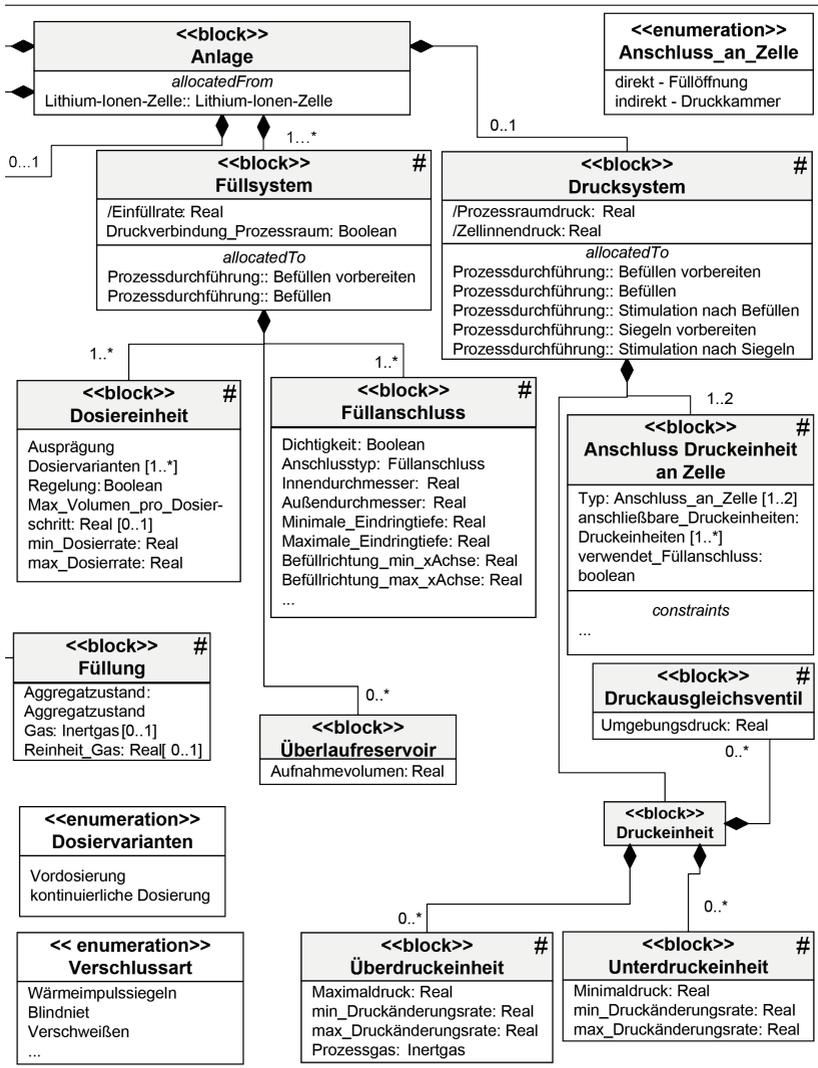


Abbildung 7.3: bdd der Befüllanlage (Fortsetzung auf der folgenden Seite). Blöcke, die in Kapitel 8 für ein Fallbeispiel herangezogen werden, sind mit einem Rautesymbol (#) markiert.



## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

krete Systemaktionen verstanden, die einer Komponente über allocate-Befehle zugeteilt werden können.

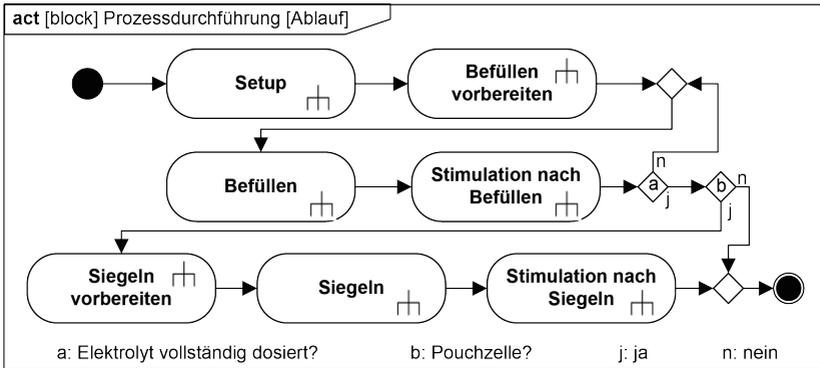


Abbildung 7.4: act des Befüllungsprozesses.

Alle Unterprozesse werden entsprechend der in Abbildung 2.14 dargestellten Hierarchisierung von Aktionen bis auf ihre Basisaktivitäten detailliert. Somit ist das Systemverhalten mit der Systemarchitektur gekoppelt. Abbildung 7.5 zeigt die Dekomposition der Aktivitäten am Beispiel des Unterprozesses „Befüllen vorbereiten“. Dieser Prozessschritt wurde ausgewählt, da er die wenigsten Aktivitäten enthält und die Dekomposition daher anschaulich darstellbar ist. Die vollständige Dekomposition des Prozessablaufs auf Basisaktivitäten ist in Abbildung A.6 gezeigt.

### 7.4.2 Integration des Prozessmodells

In Unterabschnitt 2.4.2 wurde bereits erläutert, dass die Modellierung mit SysML es ermöglicht, Modelle anderer Methoden zu integrieren. Dieser Abschnitt erläutert daher, wie das mit System Dynamics erstellte Prozessmodell aus Kapitel 6 mit dem Systemmodell gekoppelt werden kann.

Im bdd *Prozessmodell*, gezeigt in Abbildung A.7, erhält jedes BFD zur Verknüpfung mit dem SysML-basierten Systemmodell einen eigenen Block. Der übergeordnete Block *System Dynamics*, dessen Eigenschaften in Inputs und Outputs

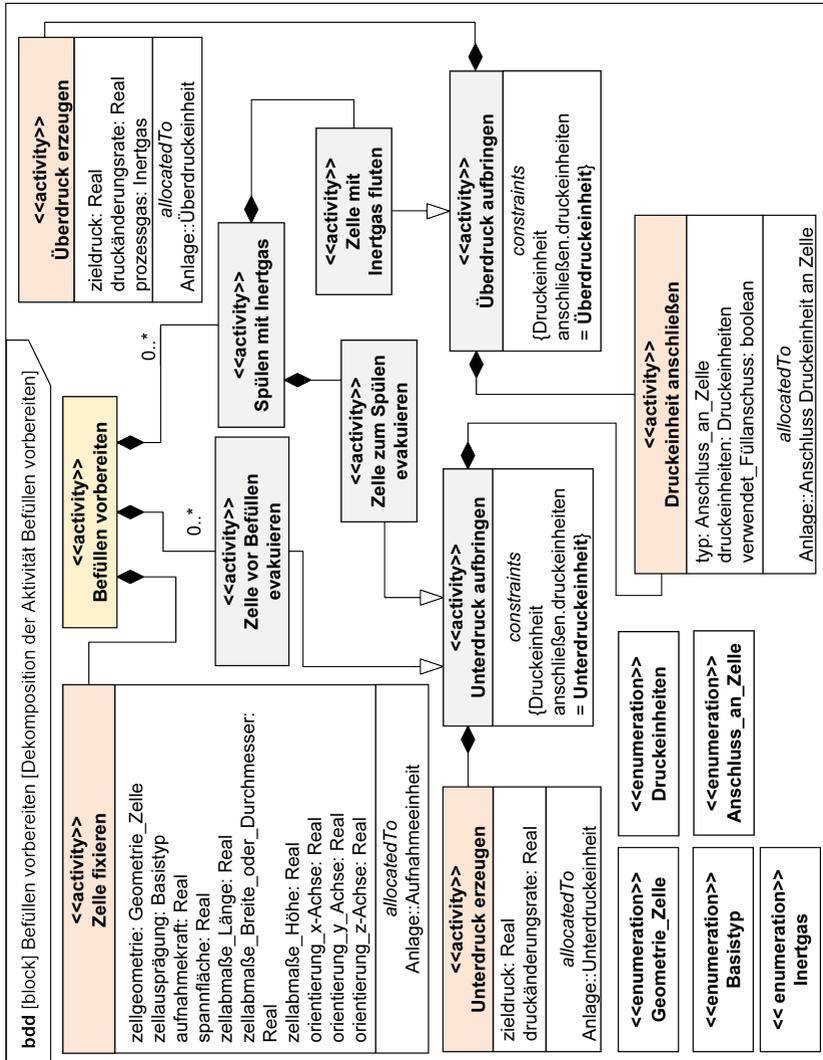


Abbildung 7.5: Dekomposition der Aktivitäten des Unterprozesses „Befüllen vorbereiten“. Basisaktivitäten sind rötlich hinterlegt und mit Zuteilungsbefehlen Anlagenkomponenten zugeordnet. Der Inhalt der Enumerationen ist aus Platzgründen nicht dargestellt.

## 7 Systemmodell der Elektrolytbefüllung

---

eingeteilt sind, vererbt diese an die untergeordneten Blöcke. Liegt das Prozessmodell simulationsfähig vor, werden Input-Parameter in Form von Vorgabe- sowie Zustandsgrößen zur Berechnung über die Blöcke an die BFD weitergegeben. Die Blöcke erhalten die Vorgabegrößen über einen Zuteilungsbefehl von der jeweiligen Aktivität aus dem act *Befüllprozess* sowie durch einen Zuteilungsbefehl vom bdd *Zellaufbau*. Vorgabegrößen steuern den Prozess, während Zustandsgrößen den aktuellen Stand der Tränkung sowie veränderte Elektrolyteigenschaften wiedergeben. Aus diesem Grund werden die in einem BFD nach einem Zeitschritt errechneten Zustandsgrößen an den zugehörigen Block als Output-Parameter ausgegeben, über einen Zuteilungsbefehl an den nächsten Block weitergeben und dort als Input-Parameter verwendet. Vorgabegrößen wie die Schwerkraft, die durch das act *Befüllprozess* beziehungsweise durch die Anlage nicht variierbar sind, werden direkt im bdd *Prozessmodell* über den Wertetyp Vorgabegrößen definiert. Der im act *Befüllprozess* hinterlegte individuelle Programmablauf bestimmt die Abfolge, nach der die einzelnen Blöcke des bdd *Prozessmodell* durchlaufen werden.

Zum derzeitigen Stand beschreibt das Prozessmodell lediglich qualitative Zusammenhänge. Die vorgestellte Möglichkeit der Integration gewinnt an Relevanz, wenn das Prozessmodell in simulierbarer Form vorliegt.

### 7.5 Fazit

In Kapitel 7 wurde ein abstraktes Systemmodell der Elektrolytbefüllung erstellt. Es ermöglicht die Darstellung des Systemverhaltens und der Systemarchitektur und kann für einen konkreten Anwendungsfall instanziiert werden. Das Systemmodell fließt im nächsten Kapitel in die Methodik zur Auslegung des Befüllungsprozesses ein.

Die Architektur der Befüllanlage und die Verhaltensbeschreibung können nur im Kontext der Elektrolytbefüllung verwendet werden. Demgegenüber kann das Produktmodell von weiteren Anwendern herangezogen werden. Beispielsweise kann die Abbildung der Zelle für jeden weiteren Prozess der Batterieherstellung, für die Analyse von Prozessketten nach WESTERMEIER (2016) oder zur Auswahl von Ressourcen für die Zellfertigung nach HEIMES (2014) genutzt werden.

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

Das fünfte und letzte Teilziel steht im Mittelpunkt von Kapitel 8. Unter Verwendung der Ergebnisse aus den Kapiteln 6 und 7 wird eine Methodik<sup>1</sup> zur Auslegung des Befüllungsprozesses vorgeschlagen und in drei Fallbeispielen angewendet.

### 8.1 Zielsetzung und Anforderungen

Ziel der Methodik ist es, einen Befüllungsprozess zu entwickeln und formalisiert zu beschreiben. Der erarbeitete Prozess stellt den Ausgangspunkt für nachfolgende, nicht von der Methodik umfasste Optimierungsmaßnahmen dar. Die Zelle und die zur Verfügung stehende Anlage werden als bekannt vorausgesetzt. Es wird außerdem vorausgesetzt, dass die Anforderungen an das System bereits definiert wurden. An die Methodik werden folgende **inhaltliche Anforderungen** gestellt:

1. Aus dem fünften Teilziel wird abgeleitet, dass mit der Methodik durchführbare Prozesse zu gestalten sind.
2. Die Prozessführung ist von der Ausführung der Zelle und der Anlage abhängig. Aus diesem Grund muss die Systemarchitektur abbildbar sein.
3. Es ist bislang wenig Prozesswissen über die Elektrolytbefüllung publiziert worden. Da mit einer Zunahme entsprechender Veröffentlichungen zu rechnen ist, muss es möglich sein, neues Prozesswissen in die Methodik integrieren zu können.
4. Aus oben genanntem Grund ist zu erwarten, dass quantitative Beziehungen die bisherigen qualitativen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des Systems ersetzen. Qualitative und quantitative Beziehungen müssen daher mit den gleichen Strukturen abgebildet werden können.

Zudem werden folgende **formale Anforderungen** an die Methodik gestellt:

---

<sup>1</sup>Unter Methodik wird nach NEUHAUSEN (2001, S. 6) der Verbund aus zusammengehörigen Modellen, Methoden und Hilfsmitteln zur Lösung einer Aufgabenstellung verstanden.

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

---

1. Die Methode soll für eine kleine und unsichere Wissensbasis geeignet sein. Diese Anforderung ergibt sich aus der dritten inhaltlichen Anforderung.
2. Die Anwendbarkeit der Methodik soll durch verständliche und leicht erlernbare Methoden und Werkzeuge erreicht werden. Eine einfache Durchführbarkeit erhöht die Akzeptanz beim Anwender. Ein angemessener Detaillierungsgrad unterstützt den praktischen Einsatz.
3. Die Transparenz der Methodik soll durch einen systematischen Aufbau und ein reproduzierbares Vorgehen sicher gestellt werden.
4. Damit die Methodik wiederverwendbar ist, sollen ihre einzelnen Bestandteile an veränderte Rahmenbedingungen anpassbar sein.
5. Die Methodik soll so allgemeingültig gestaltet sein, dass ihr Prinzip auch auf ähnliche Problemstellungen anderer Aufgabenfelder übertragen werden kann.

Die formalen Anforderungen wurden, sofern nicht anders angegeben, aus Veröffentlichungen mit vergleichbarem Kontext abgeleitet, siehe beispielsweise HEIMES (2014) und WESTERMEIER (2016), oder entsprechen allgemeingültigen Anforderungen an eine Methodik (LINDEMANN 2009).

### 8.2 Konzept und Überblick

Das Vorgehen teilt sich in zwei Phasen auf. In der Abbildungsphase wird die Systemarchitektur modelliert. Auf dieser Basis wird in der Auslegungsphase der Prozess gestaltet. Einen Überblick über alle durchzuführenden Schritte, die im Folgenden erklärt werden, zeigt Abbildung 8.2. Das Konzept sieht vor, dass eine Software den Anwender unterstützt, indem abgeleitete Größen berechnet und Randbedingungen (in der SysML als „Constraints“ bezeichnet) abgeglichen werden. Abbildung 8.2 unterscheidet daher, welche Schritte vom Anwender durchgeführt werden müssen und in welchen Aspekten die Software unterstützt. Das Software-Tool zur Unterstützung des Anwenders wurde mit Visual Basic for Applications (VBA) in Microsoft Excel® realisiert. Da Excel weit verbreitet ist, kann der nach Abschluss der Arbeit vorliegende Stand laufend an neue Erkenntnisse angepasst werden. Für jede Basisaktivität ist eine Tabelle hinterlegt, in der die Eigenschaften der Basisaktivitäten mit den entsprechenden Eigenschaften der Systemarchitektur in Form von qualitativen oder

---

quantitativen Beziehungen verknüpft werden. In Anhang A.5 ist der Aufbau dieser Tabellen erläutert.

## **8.3 Vorgehen**

### **8.3.1 Abbildung der Lithium-Ionen-Zelle und der Anlage**

In der Abbildungsphase werden auf Basis der in Kapitel 7 vorgestellten bdd instanziierte ibd der zu befüllenden LIZ und der Anlage erstellt. Hierzu werden im ersten Schritt die Multiplizitäten der Komponenten festgelegt. Die Eigenschaften der Komponenten (im ibd als Rollen oder Parts bezeichnet) mit Multiplizitäten von mindestens 1 werden im zweiten Schritt mit Werten belegt. Das Software-Tool unterstützt den Anwender durch die sukzessive Reduktion des Modells. So werden Rollen mit einer Multiplizität von 0 ausgeblendet und ableitbare Werte, wie etwa das Totvolumen der Zelle, der reale Einzugsquerschnitt oder das zu dosierende Elektrolytvolumen automatisch berechnet.

### **8.3.2 Auslegung der Anlage**

Die Anlage kann nach der Abbildung im zweiten Schritt noch Komponenten enthalten, die nicht mit der Zelle kompatibel sind. Die Zellparameter müssen im Wertebereich der entsprechenden Anlagenkomponenten liegen. Beispielsweise muss der Durchmesser der Füllnadel kleiner sein als der Durchmesser der Befüllöffnung. Durch einen Anforderungsabgleich werden im ersten Schritt der Auslegungsphase ungeeignete Komponenten identifiziert. Auf nicht mit der Zelle kompatible Anlagenkomponenten wird durch Warnungen hingewiesen. Die nicht kompatiblen Komponenten werden anschließend ausgeblendet, sodass am Ende dieses Schrittes ein durch die Zelle eingeschränktes ibd der Anlage (Anlage (Z)) vorliegt. Der Abgleich wird durch logische Bedingungen in den Verknüpfungen der Tabellen ermöglicht.

### 8.3.3 Auslegung des Prozesses: Selektion

Im ersten Prozessauslegungsschritt (Selektion) wählt der Anwender anhand des Zelltyps und der definierten Anforderungen aus, welche Hauptaktivitäten durchgeführt werden sollen. Da die Anlage bereits instanziiert wurde, ist bekannt, aus welchen Komponenten sie besteht und welche Basisaktivitäten durchführbar sind. Die Software kann den Anwender daher in der Auswahl der Hauptaktivitäten unterstützen, indem sie ihm nur mit der zugrunde liegenden Anlagentechnik durchführbare Aktivitäten zur Auswahl stellt. Dennoch ist in diesem Schritt das Fachwissen des Anwenders gefordert, da er entscheiden muss, ob beispielsweise Stimulationsschritte durchgeführt werden. Hat der Anwender die Hauptaktivitäten ausgewählt, ist festgelegt, welche Basisaktivitäten die jeweiligen Unterschritte umfassen und welchen Anlagenkomponenten die Basisaktivitäten zugeteilt sind.

### 8.3.4 Auslegung des Prozesses: Parametrisierung

Im zweiten Auslegungsschritt werden die Werte der Prozessparameter aller Basisaktivitäten festgelegt. Die Software unterstützt den Anwender, indem soweit wie möglich Minimal-, Fix- oder Maximalwerte sowie Auswahlbereiche angezeigt werden.

#### Quantitative Eingrenzung der Wertebereiche

Für die Auslegung des Prozesses ist es von besonderem Interesse, mit wie vielen Teilvolumina die Flüssigkeit zu welchen Zeitpunkten in die Zelle dosiert werden kann. Ein Teilvolumen kann erst dann dosiert werden, wenn in der Zelle ein mindestens gleich großes Volumen frei ist. Es wird im Folgenden geschildert, wie Teilvolumina und Zeitpunkte ermittelt werden.

Das maximal in einem Schritt dosierbare Elektrolytvolumen ist entweder durch den zur Verfügung stehenden Totraum der Zelle oder durch Randbedingungen des Dosiersystems begrenzt. Muss mehr Elektrolyt dosiert werden, als es in

einem Schritt möglich ist, wird das gesamte Elektrolytvolumen  $V_{ges}$  zu gleichen Teilen auf  $n$  Dosierschritte mit einem jeweiligen Dosiervolumen  $V_{dos,i}$  verteilt:

$$V_{dos,i} = \frac{V_{ges}}{n} \quad (8.1)$$

Ist  $V_{dos,i}$  kleiner als das Totvolumen, verbleibt nach der Dosierung von  $V_{dos,1}$  ein Restvolumen  $V_{Rest}$  ungefüllt. Sobald so viel Elektrolyt vom Zellkörper aufgenommen wurde, dass das freie Volumen im Zellgehäuse ausreicht, um eine weitere Teilmenge aufzunehmen, kann der zweite Befüllungsschritt zum Zeitpunkt  $t_2$  beginnen. Abbildung 8.1 illustriert, wie die Zeitpunkte, zu denen Teilvolumina dosiert werden können, ermittelt werden. Die Kurve resultiert aus der Berechnung des in den Zellstapel aufgenommenen Elektrolytvolumens nach Lucas-Washburn:

$$V(t) = K \cdot t^{0,5} \cdot A_{EQ} \quad (8.2)$$

Der Einzugsquerschnitt  $A_{EQ}$  wird in Abhängigkeit des Zelltyps festgelegt und berücksichtigt alle Einschränkungen durch Elemente zur Isolierung und Fixierung des Zellstapels. Das Beispiel geht von vier Dosierschritten aus. Die Volumina der einzelnen Dosierschritte werden unter Berücksichtigung von  $V_{Rest}$  auf der Hochachse der Volumenaufnahme angetragen. Die Schnittpunkte der Teilvolumina mit der Kurve zeigen, zu welchen Zeitpunkten  $t_1 = 0$  bis  $t_4$  die Teilvolumina dosiert werden können. Das erste Teilvolumen  $V_{dos,1}$  wird zum Zeitpunkt  $t_1 = 0$  dosiert. Entsprechende Berechnungsvorschriften sind in den Tabellen des Tools hinterlegt. Der initiale Wert der Permeabilität  $K = 2\text{mm}/\text{s}^{0,5}$  kann vom Anwender angepasst werden. Das Lucas-Washburn-Modell wurde ausgewählt, da sich alle bisherigen Veröffentlichungen zur Benetzbarkeit von Zellkomponenten darauf beziehen. Zudem ist der langfristige Verlauf der Tränkung – also das asymptotische Verhalten der Kurven – für die Berechnung der Dosierzeitpunkte nicht relevant. Wie in Unterabschnitt 2.2.3 diskutiert und in Abbildung 5.13 illustriert, bildet das Lucas-Washburn-Modell den initialen Anstieg des Benetzungsverlaufs mit hinreichender Genauigkeit ab. In Kapitel 5 wurde die Anwendbarkeit des Modells durch die hohen erzielbaren Bestimmtheitsmaße gezeigt.

Neben der Berechnung, wann Elektrolyt-Teilvolumina dosiert werden können, unterstützt das Tool den Anwender, indem es überprüft, ob im Dosiersystem

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

---

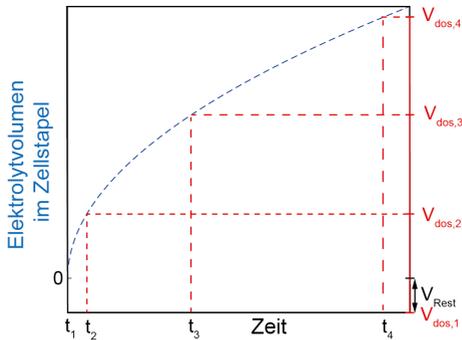


Abbildung 8.1: Grafische Darstellung des Vorgehens zur Ermittlung der Dosierzeitpunkte für Teilvolumina bei Befüllung in mehreren Schritten

ein laminarer Strömungszustand vorliegt. Wird die kritische Reynoldszahl überschritten, werden Hinweise eingeblendet.

### Qualitative Ermittlung von Tendenzen

Bei der Elektrolytbefüllung stellt sich das Problem, dass die Wirkung der meisten Parameter auf den Prozess nicht in quantifizierter Form bekannt ist. Die Software soll dem Anwender, sofern ein Parameter nicht quantifiziert werden kann, eine Tendenz zur Festlegung vorgeben. Die qualitativen Zusammenhänge zwischen den Prozesselementen sind in den BFD in Kapitel 6 dokumentiert. Im Folgenden wird geschildert, wie Erkenntnisse aus den BFD-Diagrammen in die Auslegungsmethodik überführt werden.

Im ersten Schritt wird die Schnittmenge ermittelt, die sich aus den beeinflussbaren Eigenschaften der Anlagenkomponenten in den bdd und den Vorgabe- und Flussgrößen in den BFD ergibt. Diese werden als Einstellgrößen bezeichnet. Als Zielgrößen werden die Bestandsgrößen gewählt, die die Masse des Elektrolyten in den zwei Phasen flüssig und gasförmig sowie in dessen Position (Totvolumen, Zellkörper und Seitenflächen) beschreiben. Da Elektrolytverluste zu vermeiden sind, wird auch die Verlustrate als Zielgröße betrachtet. Im nächsten Schritt wird ermittelt, ob die Zielgrößen in den einzelnen Hauptaktivitäten möglichst hoch (1) oder niedrig (-1) sein sollen. Das Ergebnis ist in Tabelle A.2

---

in der Spalte „Vorgabe“ aufgeführt. Anschließend wird anhand der Polarität der kausalen Beziehungen ermittelt, ob die Zielgröße gleich- oder gegengerichtet mit den einzelnen Einflussgrößen verknüpft ist. In den mit „Tend.“ gekennzeichneten Spalten ist verzeichnet, ob die Einstellgröße hoch oder niedrig zu parametrieren ist, um die Zielgröße in die erforderliche Richtung zu beeinflussen. Die Einflussgrößen sind mit mehreren Zielgrößen verknüpft. Bei der Parametrisierung der Einflussgrößen entstehen Zielkonflikte, da eine Änderung einer Einflussgröße manche Zielgrößen positiv, andere aber negativ beeinflusst. Es muss ermittelt werden, welche Zielgrößen für die Parametrisierung der Einstellgrößen ausschlaggebend sind. Zur Gewichtung der Zielgrößen wird die Methode „Paarweiser Vergleich“ nach LINDEMANN (2009, S. 328) angewendet. Die Gewichtung der Größen ist in Tabelle A.2 in der Spalte „Gewichtung“ angegeben. Basierend auf der Gewichtung kann ermittelt werden, nach welchen Tendenzen die Einstellgrößen für jede Hauptaktivität nach aktuellem Stand der Erkenntnisse gewählt werden sollten. Die Empfehlungen sind in den Zeilen „Tendenz zur Parametrisierung“ von Tabelle A.2 angegeben. Im Auslegungstool sind die ermittelten Tendenzen hinterlegt, sodass dem Anwender automatisch Parameter vorgeschlagen werden, die sich am vorteilhaften Rand des zulässigen Wertebereichs befinden.

### **8.3.5 Auslegung des Prozesses: Kombination**

Aus den zwei zuvor geschilderten Prozessauslegungsschritten resultiert das ibd Prozessdurchführung, das jeder Hauptaktivität die entsprechend parametrisierten Basisaktivitäten zuordnet. Im letzten Schritt der Auslegungsphase (Kombination) wird der finale Prozessablauf durch den Bediener festgelegt und formal in Form eines act beschrieben. Das Tool unterstützt die Visualisierung des Prozessablaufs durch einen instanziierten Baukasten, der aus den zuvor parametrisierten Aktivitäten besteht.

Nach dem letzten Schritt liegt ein vollständig instanziiertes Prozessablauf vor.

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

	Schritt	Anwender	Software	Modell
<b>Abbildungsphase</b>	<b>Abbildung der LIZ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Variantenanzahl</li> <li>•Multiplizitäten</li> <li>•Benennung</li> <li>•Parameter</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Modellreduzierung</li> <li>•Abgeleitete Werte</li> </ul>	<b>LIZ</b> (ibd)
	<b>Abbildung der Anlage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Variantenanzahl</li> <li>•Multiplizitäten</li> <li>•Benennung</li> <li>•Parameter</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Modellreduzierung</li> <li>•Abgeleitete Werte</li> </ul>	<b>Anlage</b> (ibd)
<b>Auslegungsphase</b>	<b>Auslegung der Anlage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Ansicht auswählen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Abgleich Anforderungen</li> <li>•Ausblenden nicht kompatibler Komponenten</li> </ul>	<b>Anlage (Z)</b> (ibd)
	<b>Auslegung des Prozesses – Selektion</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Ausw. Hauptakt.</li> <li>•Ausw. Aktivitäten</li> <li>•Ausw. Basisakt.</li> <li>•Multiplizitäten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Ausblenden nicht möglicher Aktivitäten</li> <li>•Modellreduzierung</li> </ul>	<b>Prozess-durchführung</b> (ibd)
	<b>Auslegung des Prozesses – Parametrierung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Festlegung Parameter innerhalb der Grenzen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Minimalwerte</li> <li>•Maximalwerte</li> <li>•Fixwerte</li> <li>•Tendenzen</li> </ul>	
	<b>Auslegung des Prozesses – Kombination</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Festlegung Prozessablauf</li> <li>•Visualisierung Prozessablauf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Instanzierter Baukasten</li> <li>•Randbedingungen</li> </ul>	<b>Prozess-durchführung</b> (act)

Abbildung 8.2: Überblick über die Schritte der Methodik. Die grau hinterlegten Modelle resultieren aus den jeweiligen Schritten.

---

## 8.4 Anwendung

Im Folgenden werden drei Anwendungsbeispiele vorgestellt, mit denen die praktische Anwendbarkeit der Methodik dargestellt und evaluiert wird. Im ersten Anwendungsbeispiel wird jeder Schritt der Methodik beschrieben, während die Darstellung der weiteren Beispiele auf die wichtigsten Punkte der Prozessgestaltung reduziert ist. Abbildung 8.3 zeigt eine schematische Übersicht über die Anwendungsfälle. Bei allen drei Beispielen wurde der Prozess entsprechend der Auslegungsmethodik gestaltet und an Testzellen umgesetzt. Tabelle 8.1 fasst zusammen, welche Kennwerte die Prozesse erzielt haben. Die Kennwerte spiegeln die in Unterabschnitt 7.2.2 aufgeführten nichtfunktionalen Anforderungen wider.

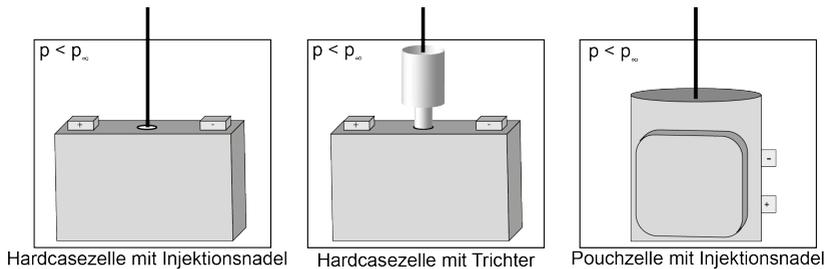


Abbildung 8.3: Überblick über die drei Anwendungsbeispiele

### 8.4.1 Beispiel 1: Hardcasezelle mit Injektionsnadel

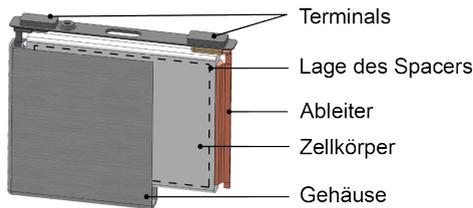
**Ausgangssituation:** Im ersten Anwendungsbeispiel wird eine HEV1-Hardcasezelle (DIN SPEC 91252) befüllt. Hierfür wird die Anlage des *iwb* genutzt. Der Elektrolyt wird der Zelle über eine nicht dicht angeschlossene Injektionsnadel zugeführt.

**Abbildung der Zelle:** Der grundsätzliche Aufbau dieses Zelltyps ist in Abbildung 8.4 gezeigt. Die betrachtete Zelle besteht aus dem Gehäuse, dem z-gestapelten Zellkörper, zwei Isolierungselementen über den Ableitern (nicht

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

---

dargestellt) und zwei frontalen Platten („Spacer“), die beidseitig zwischen Zellstapel und Gehäuse eingebracht werden. Der Zellstapel wird durch nicht dargestellte Klebestreifen fixiert und isoliert. Die genannten Komponenten reduzieren das freie Volumen im Gehäuse und den Einzugsquerschnitt des Zellkörpers. Der Zellkörper besteht aus 18 Basiszellen (Separator, Anode, Separator, Kathode) und einer abschließenden Anodendeckschicht. Alle Elektroden (NMC, Graphit) sind doppelseitig beschichtet. Für das ibd dieser LIZ müssen mit Ausnahme des Blocks „Deckschicht Kathode“ alle Blöcke des bdd des Zellaufbaus, dargestellt in Abbildung 7.2, instanziiert werden. Ebenso müssen die Eigenschaften der elektrochemischen Grundzelle (bdd dargestellt in Abbildung A.5) in diesem Schritt der Methodik abgebildet werden. Abbildung 8.5 zeigt einen kommentierten Ausschnitt eines Bildschirmfotos während der Instanzierung der Zelle. In den bdd sind Eigenschaften, die sich aus anderen Eigenschaften ableiten lassen, mit einem Schrägstrich (/Eigenschaft) vor dem Namen markiert. Für die Auslegung des Befüllungsprozesses sind insbesondere das Totvolumen ( $15\,042\text{ mm}^3$ ), das zu dosierende Elektrolytvolumen ( $26\,093\text{ mm}^3$ ) und der reale Einzugsquerschnitt ( $256\text{ mm}^2$ ) der LIZ relevant. Die Software berechnet die genannten Werte auf Basis der vom Nutzer eingegebenen weiteren Zelleigenschaften.



*Abbildung 8.4: Schematische CAD-Darstellung einer Hardcasezelle mit deren Hauptkomponenten. Isolations- und Fixierungselemente sind nicht abgebildet. Die Lage der Spacer ist angedeutet.*

**Abbildung Anlage:** Die Anlage weist je eine Aufnahmeeinheit für Folien- und Hardcasezellen, ein Versiegelungssystem für Pouchzellen, ein Drucksystem und ein Dosiersystem mit mehreren Füllanschlüssen auf. Die Blöcke sind in Abbildung 7.3 mit Rautezeichen (#) hervorgehoben und werden im ibd der Anlage instanziiert.

**Auslegung der Anlage:** In diesem Schritt ist kein Eingriff des Anwenders nötig.

zk :Zellkörper			1
<i>initial Values</i>			
Stapelaufbau:	Stapelaufbau	Z-Falten mit Einzelelektroden	
Wicklungszahl_oder_Faltungen:	Integer	18	Eingegebene Werte
Länge:	mm	106	
Höhe:	mm	77	
/Breite_oder_Radius	mm	5.469	
/Einzugsquerschnitt_theoretisch:	mm	1868.931	Abgeleitete Werte
/Einzugsquerschnitt_real:	mm <sup>2</sup>	255.931	
/Volumen_Zellkörper_ges:	mm <sup>3</sup>	44637.978	
/Volumen_Elektrolyt_ges:	mm <sup>3</sup>	126093.2294	
/freies_Volumen_ges:	mm <sup>3</sup>	18638.021	
<i>structure</i>			
bz :Basiszelle			18
<i>initialValues</i>			
/Gesamtdicke:	mm	0.298	Angabe der Multiplizität
/Porenvolumen:	mm <sup>3</sup>	1000.047	
/Volumen_Elektrolyt:	mm <sup>3</sup>	1000.047	
/Masse_Elektrolyt:	mg	1190.05593	

Abbildung 8.5: Kommentierter Ausschnitt der Eingabemaske des ibd des Zellkörpers

Es wird abgeglichen, welche Komponenten der Anlage mit der Zelle kompatibel sind und das Ergebnis dem Anwender angezeigt. In Abbildung 8.6 ist dies am Beispiel der zwei Aufnahmesysteme illustriert. Die nicht-kompatiblen Anlagenkomponenten und die mit ihnen verbundenen Basisaktivitäten werden in den nächsten Schritten ausgeblendet. Im betrachteten Fallbeispiel betrifft dies neben der Aufnahmeeinheit für Pouchzellen auch das Versiegelungssystem.

**Auslegung des Prozesses, Selektion:** In diesem Schritt wird ausgewählt, welche Hauptaktivitäten durchgeführt werden. Die Hauptaktivitäten „Befüllen“ und „Setup“ sind a priori Teil des Prozessablaufs. Alle mit dem Versiegelungssystem verbundenen Aktivitäten können hier bereits nicht mehr ausgewählt werden. Die Anlage wird in einem Trockenraum betrieben. Um parasitäre Nebenreaktionen zwischen Luftsauerstoff und Elektrolyt zu verhindern und um Restfeuchtigkeit zu entfernen, soll die Zelle vor der Befüllung mit Stickstoff gespült werden. Dies wird ist der Hauptaktivität „Befüllen vorbereiten“ zugeordnet. Auf Stimulationsschritte in Form von Druckwechselzyklen wurde verzichtet, da die Gefahr besteht, dass durch die Phasenseparation Elektrolyt aus der Zelle verspritzt. Andere Stimulationsschritte sind mit der Anlage nicht durchführbar.

**Auslegung des Prozesses, Parametrisierung:** Im Schritt „Befüllen vorbereiten“

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

Aufnahmesystem

Struktur		ae_1 'Aufnahmeeinheit'	für	8	1
zellegeometrie:	Geometrie_Zelle	primärlich			WAHR
zellausprägung:	Basistyp	Hüllzelle			WAHR
aufnahmekraft:	N	0			
spannfläche:	mm <sup>2</sup>	0			
min_zellabmaße_Länge:	mm	1			WAHR
min_zellabmaße_Breite_oder_Durchmesser:	mm	1			WAHR
min_zellabmaße_Höhe:	mm	1			WAHR
max_zellabmaße_Länge:	mm	200			WAHR
max_zellabmaße_Breite_oder_Durchmesser:	mm	200			WAHR
max_zellabmaße_Höhe:	mm	200			WAHR
orientierung_min_xAchse:	Real	0			
orientierung_min_yAchse:	Real	0			
orientierung_min_zAchse:	Real	-1			
orientierung_max_xAchse:	Real	0			
orientierung_max_yAchse:	Real	0			
orientierung_max_zAchse:	Real	1			

Aufnahmeeinheit 1

Eingegebene Werte

Struktur		ae_2 'Aufnahmeeinheit'	für	8	0
zellegeometrie:	Geometrie_Zelle	primärlich			WAHR
zellausprägung:	Basistyp	Hüllzelle			FALSCH
aufnahmekraft:	N	0			
spannfläche:	mm <sup>2</sup>	0			
min_zellabmaße_Länge:	mm	1			WAHR
min_zellabmaße_Breite_oder_Durchmesser:	mm	1			WAHR
min_zellabmaße_Höhe:	mm	1			WAHR
max_zellabmaße_Länge:	mm	200			WAHR
max_zellabmaße_Breite_oder_Durchmesser:	mm	200			WAHR
max_zellabmaße_Höhe:	mm	200			WAHR
orientierung_min_xAchse:	Real	0			
orientierung_min_yAchse:	Real	0			
orientierung_min_zAchse:	Real	-1			
orientierung_max_xAchse:	Real	0			
orientierung_max_yAchse:	Real	0			
orientierung_max_zAchse:	Real	1			

Aufnahmeeinheit 2

Nicht kompatibel mit Zelle

Abbildung 8.6: Kommentierter Ausschnitt der Eingabemaske des ibd des Aufnahmesystems mit zwei Aufnahmeeinheiten, von denen die untere nicht kompatibel ist.

soll die Zelle mit Stickstoff geflutet werden. Entsprechend der Dekomposition der Aktivitäten (Abbildung A.6) besteht das Spülen der Zelle aus Evakuieren und Fluten mit Inertgas. Demzufolge müssen die Basisaktivitäten „Unterdruck erzeugen“ und „Überdruck erzeugen“ parametrisiert werden. Die Zelle sollte nach Tabelle A.2 auf einen möglichst niedrigen Druck evakuiert werden. Dies entspricht dem Minimaldruck der Vakuumkammer, der im ibd der Anlage mit 20 mbar hinterlegt wurde. Der Maximaldruck der Kammer ist der Umgebungsdruck. Vor dem Befüllen wird die Zelle erneut evakuiert. Nach Tabelle A.2 sollte die Zelle bei möglichst niedrigen Drücken befüllt werden. Der Siededruck der Elektrolytflüssigkeit ist höher als der Minimaldruck der Kammer. Aufgrund der in den bdd hinterlegten Constraints wird daher der Siededruck der Elektrolytflüssigkeit, der im Schritt „Abbildung Zelle“ mit 50 mbar angegeben wurde, als Zieldruck übernommen. Anschließend werden die Parameter der Befüllung ermittelt. Da das freie Volumen in der Zelle kleiner ist als das zu dosierende Elektrolytvolumen, muss die Flüssigkeit in zwei Teilmengen dosiert werden. Nach Gleichung 8.2 wurde berechnet, dass der zweite Befüllungsschritt 276 s nach Beginn der ersten Dosierung starten kann. Zwischen den Dosierschrit-

ten wird der Kammerdruck konstant gehalten. Nach Tabelle A.2 empfiehlt es sich, die Flüssigkeit mit hoher Einfüllrate zu dosieren. Durch Berechnung der Reynoldszahlen wird eine laminare Strömung sicher gestellt.

**Auslegung des Prozesses, Kombination:** Im letzten Schritt wird ähnlich eines Baukastensystems für jede instanziierte Hauptaktivität ein act aus den Basisaktivitäten erstellt. Abbildung 8.7 zeigt dies am Beispiel der Hauptaktivität „Befüllen vorbereiten“.

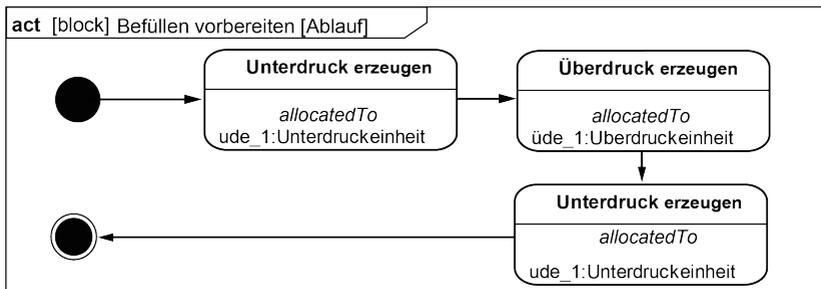


Abbildung 8.7: Aus Basisaktivitäten bestehendes act der Hauptaktivität „Befüllen vorbereiten“

**Ergebnis und Diskussion:** Bei den Zellen, die mit dem ausgelegten Prozess befüllt wurden, wies die dosierte Elektrolytmasse eine Standardabweichung von 0,17 g auf, siehe Tabelle 8.1. Dies lässt auf eine hohe Wiederholgenauigkeit des Prozesses schließen. Hierzu trägt bei, dass keine Elektrolytrückstände auf der Außenseite des Zellgehäuses registriert wurden. Das zu dosierende Elektrolytvolumen von 26 ml weist eine Masse von 30,94 g auf. Die real dosierte Masse liegt durchschnittlich 1,17 g unter dieser Marke. Die Verluste sind auf Verdunstung von offenkettigem Carbonat, Spritzverluste und Toleranzen des Dosiersystems zurückzuführen. Bei der Berechnung des zu dosierenden Volumens werden solche Verluste jedoch bereits durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt. In nachfolgenden, nicht von der Methodik umfassten Versuchen zur Optimierung des Prozesses konnte die Wartezeit zwischen den Dosierschritten reduziert werden. Dies deutet darauf hin, dass entweder die Permeabilität oder das Totvolumen der Zelle größer ist als abgeschätzt.

### 8.4.2 Beispiel 2: Hardcasezelle mit Trichter

**Ausgangssituation:** Im zweiten Anwendungsbeispiel wird ebenfalls eine HEV1-Hardcasezelle betrachtet. Die Zellen werden mit oben beschriebener Anlage, jedoch unter Nutzung eines anderen Füllanschlusses, befüllt. Für die Befüllung wird ein Trichter mit einem Volumen von 15 ml genutzt, der dicht an der Befüllöffnung angebracht wird, siehe Abbildung 8.3.

**Prozessgestaltung:** Der Zellstapel besteht aus der gleichen Lagenzahl, die Kathoden aber aus einem anderen Aktivmaterial (Lithium-Eisenphosphat). Durch die höheren Schichtdicken steigt das benötigte Elektrolytvolumen an. Der erhöhte Platzbedarf durch die dickeren Elektroden wird durch dünnere Spacer ausgeglichen. Auch in diesem Beispiel muss die Elektrolytmenge in zwei Schritten befüllt werden. Nach dem ersten Dosierschritt ist ein Großteil des Elektrolytvolumens im Trichter. Durch Erhöhung des Kammerdrucks auf 200 mbar wird ein Überdruck auf die Flüssigkeit aufgebracht, die dadurch ins Zellinnere gefördert wird<sup>2</sup>. Ist das erste Teilmengen in die Zelle eingeflossen, wird dem Trichter die zweite Teilmenge zugeführt und der Kammerdruck der Umgebung angeglichen. Die Flüssigkeit wird daraufhin in das Zellinnere gefördert. Auch in diesem Fallbeispiel wurde auf Stimulationsschritte verzichtet.

**Ergebnis und Diskussion:** Da durch den Trichter mehr Volumen zur Verfügung steht als im ersten Anwendungsbeispiel, ist mit jetzt 43 s die Zeit zwischen den Dosierschritten kürzer. Die Befüllnadel, die den Elektrolyten in den Trichter dosiert, weist einen größeren Innendurchmesser als die Nadel im ersten Anwendungsbeispiel auf. Dadurch kann die Flüssigkeit mit höheren Flussraten dosiert und eine kürzere Taktzeit erreicht werden. Im Trichter wurde das Aufsteigen von Blasen beobachtet, die zu vereinzelt Spritzverlusten führen. Die höhere Verschmutzung der Zelle trägt ebenfalls zu einer höheren Streuung der Elektrolytmasse bei. Die Dichte des in diesem Beispiel verwendeten Elektrolyten beträgt 1,25 g/ml. Daraus resultiert eine Sollmasse von 35 g und ein durchschnittlicher Füllverlust von 2,2 g. Mit  $t_{\text{Prozess}} = 190 \text{ s}$  ist der Prozess deutlich schneller

---

<sup>2</sup>Der Trichter wird als Teil des Dosiersystems angesehen. Die Ausübung eines Drucks auf die Flüssigkeit im Dosiersystem ist Bestandteil der Hauptaktivität Befüllung, da der Druck dazu beiträgt, die Flüssigkeit ins Zellgehäuse zu fördern. Stimulationsschritte hingegen sollen zu einer homogenen Verteilung der Flüssigkeit in der Zelle beitragen.

---

als Anwendungsbeispiel 1 mit  $t_{prozess} = 369$  s. Der Zeitvorteil geht jedoch zulasten der Dosiergenauigkeit und der Sauberkeit von Zelle und Anlage.

### 8.4.3 Beispiel 3: Pouchzelle in Glovebox

**Ausgangssituation:** Das dritte Anwendungsbeispiel diente der Inbetriebnahme einer Befüllanlage der TUM im Labormaßstab für Pouchzellen. Abbildung 8.8 zeigt die Anlage mit ihren Komponenten. Die Vakuumkammer befindet sich in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Beim Evakuieren der Kammer wird das Argon in das Labor abgegeben.

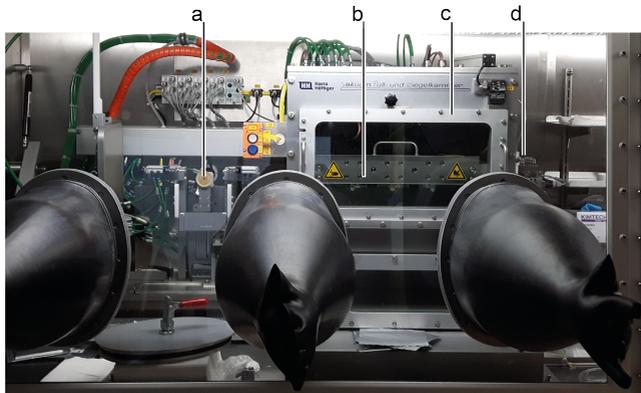


Abbildung 8.8: Anlage zur Befüllung von Pouchzellen mit Aufnahmesystem (a), Versiegelungssystem (b), Prozessraum in Form einer Vakuumkammer (c) und Dosiersystem (d)

**Prozessgestaltung:** Der Zellstapel der Pouchzelle besteht aus 14 Basiszellen und einer zusätzlichen Anode. Außer Klebestreifen zur Fixierung des Zellstapels sind keine weiteren Komponenten enthalten. Das Soll-Befüllvolumen beträgt 12,9 ml. Um den Argon-Verbrauch zu reduzieren, wird der Prozess mit möglichst wenigen Stimulationsschritten implementiert. Daher umfasst der Prozess nur die Hauptaktivitäten Befüllen vorbereiten, Befüllen, Versiegeln und Stimulation nach Versiegeln. Das Totvolumen der Pouchzelle wäre ausreichend groß, um das Elektrolytvolumen in einem Dosierschritt aufzunehmen.

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

---

Da die Pumpe maximal 3 ml pro Hub abgeben kann, waren fünf Dosierschritte nötig. Füllverluste und Verschmutzung von Zelle und Anlage wurden vermindert, indem die Dosiergeschwindigkeit auf  $0,25 \text{ ml/s}$  beschränkt wurde. Um zu verhindern, dass Elektrolyt verdunstet und die Argon-Atmosphäre in der Glovebox verunreinigt, wurde die Zelle ohne Zwischenschritte nach Abschluss der Dosierung verschlossen. Das zwangsläufig nötige Belüften der Kammer ist Teil des Schrittes Stimulation nach Versiegelung. Die Visualisierungsversuche haben gezeigt, dass bei zu schnellem Belüften die Elektrolytflüssigkeit um den Zellstapel herum gepresst werden kann und Restgase einschließt. Aus diesem Grund wurde die Kammer mit einer Druckwechselrate von  $5 \text{ mbar/s}$  belüftet.

**Ergebnis und Diskussion:** Die dosierte Elektrolytmasse weist mit 0,12 g die niedrigste absolute Streuung unter den Anwendungsbeispielen auf. Die tatsächlich dosierte Masse liegt 0,02 g über der Sollmenge. Die Differenz ist durch Dosierungenauigkeiten und Messtoleranzen erklärbar. Es wurden zudem keine Spuren von Elektrolyt an Anlage oder Außenseiten der Zellen festgestellt.

Kennwert	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
$m_{el}$	29,77 g	32,83 g	15,37 g
$\sigma_m$ (absolut)	0,17 g	0,44 g	0,12 g
$\sigma_m$ (relativ)	0,57 %	1,34 %	0,78 %
n	4	27	4
$t_{\text{Prozess}}$	369 s	190 s	312 s
Verschmutzung	0	1	0

Tabelle 8.1: Kennwerte der erarbeiteten Prozesse. Die Angabe der Masse ist der durchschnittliche Wert. Ergänzend sind die absoluten und relativen Standardabweichungen  $\sigma_m$  bei  $n$  Versuchen und die Dauer des Prozesses durch  $t_{\text{Prozess}}$  angegeben. Die Verschmutzung von Zelle und Anlage wurde in den Abstufungen 0 (keine), 1 (leichte), 2 (mittlere) und 3 (starke Verschmutzung) bewertet.

---

## 8.4.4 Fazit

### Anwendungsbeispiele

In allen drei Anwendungsbeispielen wurden mithilfe der Methodik durchführbare Prozesse gestaltet, die die jeweiligen Eigenschaften von Zelle und Anlage berücksichtigen. Keiner der Prozesse führte zu Fehlbefüllungen. Hierunter fallen beispielsweise Zellen, bei deren Befüllung deutliche Verluste auftreten.

In der Auslegungsphase hat es sich als essentiell erwiesen, dass die Systemarchitektur zuvor korrekt abgebildet wurde. Die geometrischen Eigenschaften der Zelle haben großen Einfluss auf die Parametrisierung des Prozesses, wie etwa das freie Volumen auf die Zeitkette der Dosierschritte. Die Abschätzung der Volumina von Spacern oder isolierenden Elementen mit komplizierten Geometrien ist aufwendig und fehlerbehaftet. In der Abbildungsphase definierte Werte können jedoch noch zu späteren Zeitpunkten verändert werden, woraufhin das Software-Tool umgehend alle verknüpften Werte aktualisiert. Damit ist es möglich, erstens die Werte der Eigenschaften im Verlauf der Methodik anzupassen und zweitens die Sensitivität dieser Eigenschaften im konkreten Anwendungsfall abzuschätzen. Die Möglichkeit, Eigenschaften im Modell zu variieren und die daraus entstehenden Folgen abzuleiten, trägt insbesondere dazu bei, den experimentellen Aufwand der Prozessauslegung zu reduzieren. Letztlich wird auch die Optimierung des Prozesses durch die präsentierten Ergebnisse unterstützt. Anhand der in den BFD dokumentierten Ursache-Wirkungs-Ketten kann der Anwender gezielt durch Anpassung der Vorgabegrößen in den Prozess eingreifen und dessen Verlauf beeinflussen.

Es bestehen noch Einschränkungen in der Anwendung der Methodik. Zum derzeitigen Stand ist die Methode nicht in der Lage, die Taktzeit des vorgeschlagenen Prozesses zu kalkulieren. Die Berechnung der Startzeitkette bei mehreren Dosierschritten beruht auf der Annahme des ungünstigsten Falles, in dem zum Startzeitpunkt des jeweiligen Dosierschrittes die Teilmenge schlagartig dosiert wird. Auch wird dem Anwender nicht vorgegeben, welche der durchführbaren Hauptaktivitäten in den Prozess aufzunehmen sind. Die Methodik kann für Befüllverfahren angewendet werden, bei denen die Flüssigkeit in die montierte Einheit aus Gehäuse und Zellkörper dosiert wird. Davon abweichende Verfah-

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

---

ren, wie das Tränken des Zellkörpers in Elektrolytflüssigkeit ohne Gehäuse oder die Dosierung gasförmiger Elektrolyte, sind nicht Gegenstand der Methodik.

### Allgemeine Hinweise zur Prozessdurchführung

Die vorgestellten Ergebnisse gestatten es, die folgenden allgemeinen Hinweise zur Durchführung der Befüllung abzuleiten. Falls die Methodik nicht angewendet wird, können diese Anhaltspunkte die Gestaltung des Befüllungsprozesses unterstützen.

- Das Totvolumen der Zelle bestimmt maßgeblich, wie schnell die Flüssigkeit dosiert werden kann. Ein großes Totvolumen ist aus Sicht der Elektrolytbefüllung vorteilhaft, einer hohen Energiedichte der LIZ jedoch abträglich.
- Die Flüssigkeit wird vorrangig von der Unterseite in den Zellstapel aufgesogen. Aus diesem Grund sollte die Zelle bei der Befüllung so positioniert werden, dass die horizontalen Seiten länger als die vertikalen Seiten sind. Dies reduziert die von der Flüssigkeit im Zellstapel zurückzulegende Steighöhe.
- Wird die Flüssigkeit mit zu hoher Geschwindigkeit und offenem Anschluss in die Zelle eingefüllt, besteht die Gefahr von Füllverlusten durch verspritzende Flüssigkeit. Eine niedrige Dosiergeschwindigkeit hingegen erhöht die Prozessdauer.
- In der LIZ sollte zum Zeitpunkt der Dosierung ein möglichst niedriger Druck herrschen. Der Druck wird durch den Siedepunkt der Elektrolytflüssigkeit begrenzt. Gleiches gilt bei der Versiegelung von Pouchzellen.
- Erhöhte Temperaturen verringern die Viskosität der Elektrolytflüssigkeit, bewirken aber eine Verschiebung des Siedepunktes zu höheren Drücken.
- Bei Druckwechselzyklen sollten oberer und unterer Grenzdruck möglichst weit auseinander liegen, da die Druckdifferenz direkt mit der Größenvariation der eingeschlossenen Luftblasen während der Druckzyklen korreliert. Jedoch sollte der Dosierdruck nicht unterschritten werden. Andernfalls wird Flüssigkeit aus Zellstapel und Totvolumen verdrängt, wodurch Spritzverluste auftreten können. Wird eine verschlossene Zelle

---

einem Druck unterhalb des Siegeldrucks ausgesetzt, kann sie verformt und beschädigt werden.

## 8.5 Bewertung

### 8.5.1 Technologische Bewertung

Zur technologischen Bewertung der Auslegungsmethodik werden die in Abschnitt 8.1 definierten Anforderungen herangezogen. Das Ergebnis der Bewertung ist in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

*Durchführbarer Prozess:* Wird die Systemarchitektur vom Anwender korrekt abgebildet, stehen nur durchführbare Basisaktivitäten zur Auswahl. Die erste inhaltliche Anforderung ist daher vollständig erfüllt.

*Berücksichtigung der Systemarchitektur:* Die Systemarchitektur ist in Form von instanziierten ibd abgebildet. Die zweite inhaltliche Anforderung ist somit eine Voraussetzung für die Anwendung der Methodik und vollständig erfüllt.

*Integration neuen Prozesswissens:* Neues Prozesswissen ist im Kontext der Auslegungsmethodik ein aktualisierter logischer Zusammenhang zwischen Systemelementen. Da die Strukturen zur Abbildung der Beziehungen zwischen den Elementen schon vorhanden sind, können in den entsprechenden Feldern der Tabellen neue Beziehungen hinterlegt werden. Somit kann die Methodik an neue Erkenntnisse angepasst werden. Die dritte inhaltliche Anforderung ist daher ebenfalls voll erfüllt.

*Strukturen für qualitative und quantitative Beziehungen:* In den Tabellen der Basisaktivitäten werden zu jeder Eigenschaften Minimal- und Maximalwerte, festgelegte Werte und Tendenzen abgebildet und mit den Eigenschaften der entsprechenden Elemente von Zelle und Anlage verknüpft. Die Verknüpfungen können jede Form logischer Zusammenhänge annehmen. Somit ist auch die vierte Anforderung vollständig erfüllt.

Für die Erfüllung der formalen Anforderungen gilt Folgendes:

*Eignung für unsichere Wissensbasis:* Die Wissensbasis wird durch die in den Tabellen hinterlegten Beziehungen zwischen den Systemelementen repräsentiert. Die Zusammenhänge, die zur Parametrisierung der Basisaktivitäten herangezogen werden, basieren auf der Beschreibung der Prozesseffekte mit qualitativen

BFD-Diagrammen oder auf abgeleiteten analytischen Modellen. Insofern ist die Wissensbasis, die der Auslegung des Befüllungsprozesses zugrundeliegt, als klein und unsicher zu beschreiben. Welche Hauptaktivitäten durchzuführen sind, muss vom Anwender ausgewählt werden. Hierfür ist es nötig, dass die Anlage bereits vollständig instanziiert modelliert ist. Daher ist die erste formale Anforderung nicht vollständig, aber zum größten Teil erfüllt.

*Verständliche Methoden und Werkzeuge:* Die Methodik greift auf etablierte Methoden (SysML, System Dynamics, Tabellenkalkulation) zurück. Das unterstützende Werkzeug wurde in einer flächendeckend eingesetzten Software implementiert (Microsoft Excel). Der Detaillierungsgrad der Modellierung beschränkt sich auf die funktionale Ebene der Systemkomponenten und wird daher als angemessen für die Prozessentwicklung erachtet. Dennoch werden, wie in Tabelle 8.3 dargestellt, die Einarbeitung und die erste Durchführung der Methodik als aufwendig betrachtet. Aus diesem Grund wird die zweite formale Anforderung als größtenteils erfüllt bewertet.

*Transparenz:* Die Methodik ist aus sechs aufeinander folgenden Schritten aufgebaut. Da keine Verzweigungen auftreten, ist das Vorgehen sehr einfach nachvollzieh- und reproduzierbar. Im Schritt „Prozessauslegung: Selektion“ muss der Anwender jedoch die durchzuführenden Aktivitäten auswählen. Die Software unterstützt hier nicht durch Vorgaben oder Empfehlungen, sondern nur durch Ausblendung nicht durchführbarer Aktivitäten. Da die Entscheidungsfindung des Anwenders nicht transparent ist, wird die dritte Anforderung nicht als vollständig, sondern als größtenteils erfüllt erachtet.

*Wiederverwendbarkeit und Übertragbarkeit:* Ändern sich die Rahmenbedingungen, können die in den Tabellen hinterlegten Zusammenhänge angepasst und die Ergebnisse aktualisiert werden. Wird die Methodik für einen anderen Prozess angewendet, müssen die das System beschreibenden bdd angepasst werden. Das grundsätzliche Vorgehen hinter der Methodik kann dann auf beliebige ähnliche Fragestellungen übertragen werden. Die Bestandteile der Methodik können, wie schon in Abschnitt 7.5 für das Modell der Zelle geschildert, auch separat in anderen Kontexten verwendet werden. Die vierte und die fünfte Anforderung werden daher als vollständig erfüllt erachtet.

Anforderung Nr.	Grad der Erfüllung	Kommentar
inhaltlich		
1	4	Reduzierung des Modells auf durchführbare Aktivitäten
2	4	Schritte 1 und 2 des Vorgehens
3	4	Aktualisierung der in den DMM hinterlegten Beziehungen
4	4	Qualitative und quantitative Beziehungen in DMM abbildbar
formal		
1	3	Parametrisierung auf Basis der BFD und analytischer Modelle
2	3	Einarbeitungsaufwand trotz Nutzung etablierter Methoden
3	3	Logischer Ablauf, aber Selektion der Aktivitäten durch den Anwender
4	4	Anpassung der DMM
5	4	Anpassung der bdd

*Tabelle 8.2: Erfüllung der in Abschnitt 8.1 definierten Anforderungen an die Methodik. Der Grad der Erfüllung wird in den Abstufungen 0 (nicht erfüllt), 1 (kaum erfüllt), 2 (teilweise erfüllt), 3 (überwiegend erfüllt) oder 4 (vollständig erfüllt) angegeben.*

### 8.5.2 Wirtschaftliche Bewertung

Mit der Anwendung der Methodik sind Kosten verbunden. Um den Nutzen der Methodik zu bestimmen, wird ein Referenzszenario definiert. Die Abschätzungen umfassen ausschließlich die Gestaltung des Prozesses nach Abbildung 8.2. Absicherungsversuche oder die Optimierung des Prozesses werden nicht betrachtet. Der zeitliche und monetäre Aufwand, der bei Anwendung der Methodik entsteht, ist in Tabelle 8.3 dargestellt.

Der hohe initiale Aufwand ist dem großen Umfang der hinterlegten Modelle geschuldet. Beim erstmaligen Anwenden der Methode beträgt der Arbeitsaufwand drei Tage. Die mit der initialen Anwendung verbundenen Kosten werden als  $K_{meth, init}$  bezeichnet. Beim wiederholten Anwenden reduziert sich

## 8 Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung

	Erstanwendung	wiederholte Anwendung
Einarbeitung	16 h	0 h
Abbildung	4 h	2 h
Auslegung	4 h	2 h
Kosten	3000 €	500 €

Tabelle 8.3: Zeitlicher und monetärer Aufwand für die erstmalige und wiederholte Anwendung der Methodik.

der Aufwand deutlich ( $K_{meth, wh}$ ), sodass binnen weniger Stunden ein Prozess gestaltet werden kann. Da für die Selektion der Aktivitäten Expertenwissen vorausgesetzt wird, wird für die Kostenabschätzung ein Stundensatz nach PAPP (2015) von 125 € veranschlagt. Werden mit der Methodik  $n$  Prozesse ausgelegt, ergibt sich der kumulierte Kostenverlauf  $K_{meth}(n)$  nach Gleichung 8.3.

$$K_{meth}(n) = K_{meth, init} + (n - 1) \cdot K_{meth, wh} \quad (8.3)$$

Da bislang keine Richtlinien oder Vorgehensweisen zur Prozessauslegung veröffentlicht wurden, ist davon auszugehen, dass die Elektrolytbefüllung bisher auf Basis von empirischem Expertenwissen oder Versuchsreihen gestaltet wurde. Die mit der konventionellen Prozessauslegung verbundenen Kosten werden als  $K_{konv}$  bezeichnet. Es wird angenommen, dass der Verlauf der kumulierten Kosten für die Gestaltung von  $n$  Prozessen  $K_{konv, n}$  mit

$$K_{konv, n} = n \cdot K_{konv} \quad (8.4)$$

linear verläuft. Um die Kostenverläufe der methodischen und der konventionellen Prozessauslegung vergleichen zu können, wird nach Erfahrungswerten des Autors angenommen, dass ein Prozessexperte für die konventionelle Auslegung sechs Stunden benötigt und auf Versuchsmaterial (Zellen, Elektrolyt) im Wert von 750 € angewiesen ist. Mit oben aufgeführtem Stundensatz ergeben sich Kosten in Höhe von 1500 €. In Abbildung 8.9 sind die Kostenverläufe des Referenzszenarios und des methodischen Vorgehens gezeigt. Die Geraden schneiden sich bei einem Grenzwert  $n_{Grenz}$ , der nach Gleichung 8.5 berechnet wird.

$$n_{Grenz} = \frac{K_{meth, wh} - K_{meth, init}}{K_{meth, wh} - K_{konv}} \quad (8.5)$$

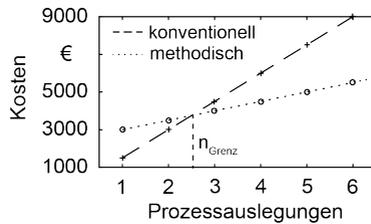


Abbildung 8.9: Kostenverläufe der konventionellen und der methodischen Prozessauslegung

Ab  $n_{Grenz}$  Prozessauslegungen erzielt die vorgestellte Methodik einen Kostenvorteil gegenüber dem konventionellen Vorgehen, was im geschilderten Szenario ab der dritten Anwendung der Fall ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Methodik experimentelles und empirisches Vorgehen zur Prozessgestaltung durch einen systematischen Ansatz ersetzt. Insbesondere bei wiederholter Anwendung der Methodik ergibt sich ein hoher Nutzen, da binnen weniger Stunden ein durchführbarer Prozess gestaltet werden kann.



## 9 Schlussbetrachtung

### 9.1 Zusammenfassung

Die Befüllung einer LIZ mit Elektrolytflüssigkeit ist ein Kernprozess der Zellfertigung mit hohem Einfluss auf Kosten sowie Qualität der Zelle. Der Prozess wird mit zunehmender Größe der Zelle technisch anspruchsvoller. Angesichts der Energiewende steigt die Nachfrage nach großformatigen Zellen für stationäre und automobiler Anwendungen. Trotz ihrer funktionellen und wirtschaftlichen Bedeutung ist die Elektrolytbefüllung noch nicht hinreichend untersucht worden. Die vorliegende Arbeit ist die erste umfassende, wissenschaftliche Auseinandersetzung mit der Elektrolytbefüllung und verfolgt das übergeordnete Ziel, einen Beitrag zur Erhöhung des Prozessverständnisses zu leisten. Dieses Ziel wird konkretisiert durch die Teilziele Erarbeitung einer Visualisierungsmethode, analytische Beschreibung der Elektrolytaufnahme in den Zellkörper, Modellierung der Ursache-Wirkungs-Beziehungen, Erstellung eines Systemmodells und Ableitung einer Prozessauslegungsmethodik.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden zunächst die nötigen Grundlagen und der Stand der Erkenntnisse erläutert. Anschließend wurde eine Methode zur in situ Visualisierung der Elektrolytbefüllung mit Neutronenradiographie vorgestellt und erfolgreich angewendet. Damit konnte erstmals der Prozess beobachtet und die Aufnahme des Elektrolyts in den Zellstapel mit in der Literatur veröffentlichten Modellen beschrieben werden. Die in den Visualisierungsversuchen beobachteten Effekte und die im Grundlagen-Kapitel geschilderten physikalischen Zusammenhänge wurden in ein Prozessmodell überführt. Dieses stellt mit der Methode System Dynamics die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge dar, die während der Befüllung auftreten. Mit der Methode SysML wurde das System der Elektrolytbefüllung, bestehend aus Anlage, Produkt und Prozess, modelliert. Aus dem System- und dem Prozessmodell wurde eine Methodik zur Auslegung der Elektrolytbefüllung abgeleitet und an drei Beispielen erfolgreich angewendet. Die Bewertung zeigt, dass die Methodik die an sie gestellten Anforderungen erfüllt und wirtschaftliche Vorteile bietet. Es ist also gelungen,

das Prozesswissen nicht nur aufzubauen, sondern auch in die Anwendung zu überführen.

### 9.2 Ausblick

Da der Prozess der Elektrolytbefüllung bis heute wissenschaftlich kaum behandelt wurde, bieten sich viele Anknüpfungspunkte für nachfolgende Arbeiten. Der nächste logische Schritt ist die Weiterentwicklung des bisherigen Prozessmodells hin zu einem quantifizierten, berechenbaren Prozessmodell. Bisherige numerische Fluidsimulationen der Elektrolytaufnahme in den Zellkörper konnten mangels Visualisierungsmöglichkeiten nicht validiert werden. Die Ergebnisse der Radiographieversuche ermöglichen es daher, valide Simulationen zu entwickeln. Es bietet sich darüber hinaus an, den Betrachtungsraum auf das Wetting zu erweitern. Um auch den Mikrofluss der Elektrolytflüssigkeit im Zellstapel beobachten zu können, müssen neue Visualisierungsmethoden entwickelt werden, die idealerweise im Labor oder im industriellen Maßstab eingesetzt werden können und keine Neutronenquelle voraussetzen. Die Methodik zur Auslegung des Prozesses berücksichtigt grundlegende Zusammenhänge zwischen Produkt, Anlage und Prozess. Das die Methode unterstützende Werkzeug in Form einer Excel-Datei kann mit neuen Erkenntnissen erweitert und daher als Grundlage für folgende Forschungsarbeiten genutzt werden.

Der Autor der vorliegenden Arbeit hat viele der aufgeführten Aspekte bereits erfolgreich in die Forschungsprojekte „Cell-Fi“ (Förderkennzeichen 03XP0069C) und „ExZellTUM II“ (Förderkennzeichen 03XP0081) überführt. Dank der Förderung dieser Projekte durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung wurde die Voraussetzung dafür geschaffen, dass der Elektrolytbefüllung und dem Wetting in Zukunft die gebotene wissenschaftliche Aufmerksamkeit zuteil wird.

## Literaturverzeichnis

ABE 2014

Abe, K.: Nonaqueous Electrolytes and Advances in Additives. In: Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Hrsg. von Jow, T., Xu, K., Borodin, O., Ue, M. Bd. 58. Modern aspects of electrochemistry. New York: Springer. 2014. ISBN: 978-1-49390-301-6.

ADAMEK 2016

Adamek, T.: Statistik für Anwender. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer Spektrum. 2016. ISBN: 978-3-66244-147-3.

ALT 2012

Alt, O.: Modellbasierte Systementwicklung mit SysML. München: Carl Hanser Fachbuchverlag. 2012. ISBN: 978-3-44643-066-2.

ANDERSEN & HEPBURN 2015

Andersen, H.; Hepburn, B.: Scientific Method. In: The Stanford Encyclopedia of Philosophy. Hrsg. von Zalta, E. N. Stanford. 2015. URL: <http://plato.stanford.edu/entries/scientific-method/> (besucht am 26. 11. 2016).

ANDERSON ET AL. 2009

Anderson, I. S.; McGreevy, R. L.; Bilheux, H. Z., Hrsg. (2009): Neutron imaging and applications: A reference for the imaging community. Neutron scattering applications and techniques. New York: Springer. 2009. ISBN: 978-1-44194-619-5.

ANDRE ET AL. 2015

Andre, D.; Kim, S.-J.; Lamp, P.; Lux, S. F.; Maglia, F.; Paschos, O.; Stiaszny, B.: Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective. Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 13, S. 6709–6732.

ARAI & CRAWFORD 2009

Arai, M.; Crawford, K.: Neutron Sources and Facilities. In: Neutron imaging and applications. Hrsg. von Anderson, I. S.; McGreevy, R. L.; Bilheux, H. Z. Neutron scattering applications and techniques. New York: Springer. 2009, S. 13–30. ISBN: 978-1-44194-619-5.

ARAVINDAN ET AL. 2011

Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Madhavi, S.; Liu, H.-K.: Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. Chemistry A European Journal 17 (2011) 51, S. 14326–14346.

ARMAND ET AL. 2009

Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B.: Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. Nature materials 8 (2009) 8, S. 621–629.

ARORA & ZHANG 2004

Arora, P.; Zhang, Z.: Battery Separators. Chemical Reviews 104 (2004) 10, S. 4419–4462.

BAEHR & KABELAC 2012

Baehr, H. D.; Kabelac, S.: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen. 15. Aufl. Berlin: Springer Vieweg. 2012. ISBN: 978-3-64224-161-1.

BASF 2015

BASF: Solutions for enhanced battery performance: Battery Materials. URL: <http://catalystinfo.com/listing.aspx?did=Battery+Materials&hdr=Battery+Materials> (besucht am 18. 12. 2016).

BAUER 2005

Bauer, N.: Leitfaden zur Wärmefluss-Thermographie: Zerstörungsfreie Prüfung mit Bildverarbeitung. Bd. 8. Vision. Erlangen: Fraunhofer-Allianz Vision. 2005. ISBN: 3-81676-754-0.

BEAR 1972

Bear, J.: Dynamics of Fluids in Porous Media. New York: Dover Publications. 1972. ISBN: 0-48665-675-6.

BENAVENTE ET AL. 2002

Benavente, D.; Lock, P.; Ángeles García Del Cura, M.; Ordóñez, S.: Predicting the Capillarity Imbibition of Porous Rocks from Microstructure. *Transport in Porous Media* 49 (2002) 1, S. 59–76.

BIRKE & SCHIEMANN 2013

Birke, P.; Schiemann, M.: *Akkumulatoren: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft elektrochemischer Energiespeicher*. München: Utz. 2013. ISBN: 978-3-83160-958-1.

BLÜML & FISCHER 2009

Blüml, S.; Fischer, S.: *Handbuch der Fülltechnik: Grundlagen und Praxis für das Abfüllen flüssiger Produkte*. 2. Aufl. Hamburg: Behr. 2009. ISBN: 978-3-89947-542-5.

BOSSEL 2004

Bossel, H.: *Systeme, Dynamik, Simulation: Modellbildung, Analyse und Simulation komplexer Systeme*. Norderstedt: Books on Demand. 2004. ISBN: 3-83340-984-3.

BRAUER 1971

Brauer, H.: *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmung*. Berlin, Aarau: Sauerländer. 1971. ISBN: o.A.

BROWN 2014

Brown, T. L.: *Basiswissen Chemie: Grundlagen der Allgemeinen, Anorganischen und Organischen Chemie*. Hallbergmoos: Pearson. 2014. ISBN: 3-86326-721-4.

CAI & YU 2011

Cai, J.; Yu, B.: A Discussion of the Effect of Tortuosity on the Capillary Imbibition in Porous Media. *Transport in Porous Media* 89 (2011) 2, S. 251–263.

CALZADA ET AL. 2009

Calzada, E.; Gruenauer, F.; Mühlbauer, M.; Schillinger, B.; Schulz, M.: New design for the ANTARES-II facility for neutron imaging at FRM II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 605 (2009) 1-2, S. 50–53.

## Literaturverzeichnis

---

CATENACCI ET AL. 2013

Catenacci, M.; Verdolini, E.; Bosetti, V.; Fiorese, G.: Going electric: Expert survey on the future of battery technologies for electric vehicles. *Energy Policy* 61 (2013), S. 403–413.

CZESLIK ET AL. 2010

Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R.: *Basiswissen Physikalische Chemie*. 4. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner. 2010. ISBN: 978-3-83480-937-7.

DIN 66 001

DIN 66 001: *Sinnbilder und ihre Anwendung*. Berlin: Beuth 1983.

DIN 8593-2

DIN 8593-2: *Fertigungsverfahren Fügen - Teil 2: Füllen*. Berlin: Beuth 2003.

DIN SPEC 91252

DIN SPEC 91252: *Elektrische Straßenfahrzeuge - Batteriesysteme - Abmessungen für Lithium-Ionen-Zellen*. Berlin: Beuth 2011.

DÖRING ET AL. 2012

Döring, E.; Schedwill, H.; Dehli, M.: *Grundlagen der Technischen Thermodynamik: Lehrbuch für Studierende der Ingenieurwissenschaften*. 7. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner. 2012. ISBN: 978-3-83481-026-7.

DRECHSEL & VETTER 2008

Drechsel, D.; Vetter, F.: *Wäge-, Abfüll- und Verpackungsprozesse*. 2. Aufl. München: Oldenbourg Industrieverlag. 2008. ISBN: 978-3-83563-131-1.

DROGARIS 1983

Drogaris, G.: *Koaleszenz von Gasblasen in wässrigen Lösungen*. Diss. Universität Dortmund. 1983.

FISCHER 2001

Fischer, S.: *Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen*. Diss. TU München. 2001. URL: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/603207/603207.pdf> (besucht am 06.05.2016).

FORRESTER 1994

Forrester, J. W.: System dynamics, systems thinking, and soft OR. *System Dynamics Review* 10 (1994) 2-3, S. 245–256.

FRIEBOLIN 2013

Friebolin, H.: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH. 2013. ISBN: 978-3-52733-492-6.

FRIEDENTHAL ET AL. 2015

Friedenthal, S.; Moore, A.; Steiner, R.: A practical guide to SysML. 3. Aufl. The MK / OMG Press. Amsterdam: Elsevier. 2015. ISBN: 978-0-12800-202-5.

FRIES & DREYER 2008

Fries, N.; Dreyer, M.: An analytic solution of capillary rise restrained by gravity. *Journal of colloid and interface science* 320 (2008) 1, S. 259–263.

GAUDLITZ 2008

Gaudlitz, D.: Numerische Untersuchung des Aufstiegsverhaltens von Gasblasen in Flüssigkeiten. Diss. TU München. 2008. URL: <https://mediatum.ub.tum.de/doc/648890/648890.pdf> (besucht am 06. 05. 2016).

GENNES ET AL. 2010

Gennes, P.-G. d.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D.: Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves. New York: Springer. 2010. ISBN: 978-0-38721-656-0.

GERSSEN-GONDELACH & FAAIJ 2012

Gerssen-Gondelach, S. J.; Faaij, A. P.: Performance of batteries for electric vehicles on short and longer term. *Journal of Power Sources* 212 (2012), S. 111–129.

GOERS ET AL. 2004

Goers, D.; Holzapfel, M.; Scheifele, W.; Lehmann, E.; Vontobel, P.; Novák, P.: In situ neutron radiography of lithium-ion batteries: the gas evolution on graphite electrodes during the charging. *Journal of Power Sources* 130 (2004) 1-2, S. 221–226.

GONZALEZ ET AL. 2009

Gonzalez, R. C.; Woods, R. E.; Eddins, S. L.: Digital Image processing using MATLAB®. 2. Aufl. Natick: Gatesmark Publishing. 2009. ISBN: 978-0-98208-540-0.

GOODENOUGH 2013

Goodenough, J. B.: Battery Components, Active Materials for. In: Batteries for Sustainability: Selected Entries form the Encyclopedia of Substainability Science and Technology. Hrsg. von Brodd, R. J. New York: Springer. 2013, S. 51–92. ISBN: 978-1-4614-5790-9.

GÖRNER & HÜBNER 1999

Görner, K.; Hübner, K.: Umweltschutztechnik. VDI-Buch. Berlin: Springer. 1999. ISBN: 978-3-64259-810-4.

HABERFELLNER 2015

Haberfellner, R.: Systems Engineering: Grundlagen und Anwendung. Zürich: Orell Füssli. 2015. ISBN: 978-3-28004-068-3.

HAMRAOUI & NYLANDER 2002

Hamraoui, A.; Nylander, T.: Analytical approach for the Lucas-Washburn equation. Journal of colloid and interface science 250 (2002) 2, S. 415–421.

HARTNIG & SCHMIDT 2013

Hartnig, C.; Schmidt, M.: Elektrolyte und Leitsalze. In: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 61–77. ISBN: 978-3-64230-652-5.

HEID & BRÉGER 2014

Heid, S.; Bréger, J.: European Li-Ion Battery Advanced Manufacturing for Electric Vehicles: Cells's filling - Final step of cell assembly: the last but not the least. URL: <https://elibama.files.wordpress.com/2014/10/iv-b-cells-filling.pdf> (besucht am 07.07.2015).

### HEIDER & GILLESPIE 2008

Heider, D.; Gillespie, J.: VARTM Variability and Substantiation. Hrsg. von Center for Composite Materials. Newark. URL: [https://depts.washington.edu/amtas/events/jams\\_10/pap10-Heider.pdf](https://depts.washington.edu/amtas/events/jams_10/pap10-Heider.pdf) (besucht am 25. 05. 2016).

### HEIMES 2014

Heimes, H. H.: Methodik zur Auswahl von Fertigungsressourcen in der Batterieproduktion. Diss. RWTH Aachen (2014). Aachen: Apprimus. 2014. ISBN: 978-3-86359-263-9.

### HEINZ MAIER-LEIBNITZ ZENTRUM 2015

Heinz Maier-Leibnitz Zentrum: ANTARES: Cold neutron radiography and tomography facility. *Journal of large-scale research facilities* 1 (2015) A17.

### HELLER & BRENIZER 2009

Heller, A. K.; Brenizer, J. S.: Neutron Radiography. In: Neutron imaging and applications. Hrsg. von Anderson, I. S.; McGreevy, R. L.; Bilheux, H. Z. Neutron scattering applications and techniques. New York: Springer. 2009, S. 67–80. ISBN: 978-1-44194-619-5.

### HENDERSON 2014

Henderson, W. A.: Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts. In: Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Hrsg. von Jow, T., Xu, K., Borodin, O., Ue, M. Bd. 58. Modern aspects of electrochemistry. New York: Springer. 2014, S. 1–92. ISBN: 978-1-49390-301-6.

### HERWIG 2009

Herwig, K. W.: Introduction to the Neutron. In: Neutron imaging and applications. Hrsg. von Anderson, I. S.; McGreevy, R. L.; Bilheux, H. Z. Neutron scattering applications and techniques. New York: Springer. 2009, S. 3–12. ISBN: 978-1-44194-619-5.

### HINDASYAH ET AL. 2015

Hindasyah, A.; Sudiana, D.; Gunawan, D.: A Simple Filtering Algorithm for Gamma Spot Removal in Neutron Radiography. *International Journal of Advances in Computer Science and Technology* 4 (2015) 2, S. 1–5.

HOINKIS & LINDNER 2007

Hoinkis, J.; Lindner, E.: Chemie für Ingenieure. 13. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. 2007. ISBN: 978-3-52731-798-1.

HOLT & PERRY 2013

Holt, J.; Perry, S.: SysML for systems engineering: A model based approach. London: Institution of Engineering and Technology. 2013. ISBN: 978-1-84919-651-2.

HOLZBECHER 1996

Holzbecher, E.: Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrologie: Grundwasser und ungesättigte Zone: Eine Einführung. Berlin: Springer. 1996. ISBN: 978-3-64261-073-8.

HU ET AL. 2015

Hu, L.; Zhang, S. S.; Zhang, Z.: Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. In: Rechargeable Batteries. Hrsg. von Zhang, Z.; Zhang, S. S. Green energy and technology. Cham: Springer International Publishing. 2015, S. 231–261. ISBN: 978-3-31915-457-2.

HUANG 2011

Huang, X.: Separator technologies for lithium-ion batteries. Journal of Solid State Electrochemistry 15 (2011) 4, S. 649–662.

JOSSEN & WEYDANZ 2006

Jossen, A.; Weydanz, W.: Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. Neusäß: Ubooks. 2006. ISBN: 978-3-93753-601-9.

JUNG ET AL. 2012

Jung, Y. S.; Cavanagh, A. S.; Gedvilas, L.; Widjonarko, N. E.; Scott, I. D.; Lee, S.-H.; Kim, G.-H.; George, S. M.; Dillon, A. C.: Improved Functionality of Lithium-Ion Batteries Enabled by Atomic Layer Deposition on the Porous Microstructure of Polymer Separators and Coating Electrodes. Advanced Energy Materials 2 (2012) 8, S. 1022–1027.

KAESTNER & SCHULZ 2015

Kaestner, A. P.; Schulz, M.: Processing Neutron Imaging Data – Quo Vadis? *Physics Procedia* 69 (2015), S. 336–342.

KAMATA ET AL. 1997

Kamata, M.; Esaka, T.; Fuiine, S.; Yoneda, K.; Kanda, K.: Lithium Batteries: Application of Neutron Radiography. *Journal of Power Sources* 68 (1997), S. 459–462.

KAMPKER 2014

Kampker, A.: *Elektromobilproduktion*. Dordrecht: Springer. 2014. ISBN: 978-3-64242-021-4.

KAMPKER ET AL. 2013

Kampker, A.; Hohenthanner, C.-R.; Deutskens, C.; Heimes, H. H.; Sesterheim, C.: Fertigungsverfahren von Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 237–247. ISBN: 978-3-64230-652-5.

KEARLEY & PETERSON 2015

Kearley, G. J.; Peterson, V. K., Hrsg. (2015): *Neutron Applications in Materials for Energy. Neutron scattering applications and techniques*. Cham: Springer International Publishing. 2015. ISBN: 978-3-31906-655-4.

KLOTZBACH ET AL. 2014

Klotzbach, U.; Washio, K.; Arnold, C. B.; Pflöging, W.; Kohler, R.; Pröll, J.: Laser generated microstructures in tape cast electrodes for rapid electrolyte wetting: new technical approach for cost efficient battery manufacturing. In: *SPIE Laser. SPIE Proceedings*. SPIE. 2014, pages.

KNOCHE & REINHART 2015

Knoche, T.; Reinhart, G.: Electrolyte Filling of Large-Scale Lithium-Ion Batteries: Main Influences and Challenges for Production Technology. *Applied Mechanics and Materials* 794 (2015), S. 11–18.

KNOCHE ET AL. 2016a

Knoche, T.; Surek, F.; Reinhart, G.: A Process Model for the Electrolyte Filling of Lithium-ion Batteries. *Procedia CIRP* 41 (2016), S. 405–410.

KNOCHE ET AL. 2016b

Knoche, T.; Zinth, V.; Schulz, M.; Schnell, J.; Gilles, R.; Reinhart, G.: In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography. *Journal of Power Sources* 331 (2016), S. 267–276.

KÖHLER 2013

Köhler, U.: Aufbau von Lithium-Ionen-Batteriesystemen. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 95–106. ISBN: 978-3-64230-652-5.

KRALCHEVSKY ET AL. 2009

Kralchevsky, P.; Danov, K.; Denkov, N.: Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces. In: *Handbook of surface and colloid chemistry*. Hrsg. von Birdi, K. S. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis. 2009, S. 197–377. ISBN: 978-0-84937-327-5.

KRITZER & NAHRWOLD 2013

Kritzer, P.; Nahrwold, O.: Dichtungs- und Elastomerkomponenten für Lithium-Batteriesysteme. In: *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013. ISBN: 978-3-64230-652-5.

KÜHNE 1999

Kühne, U.: Wissenschaftstheorie. In: *Enzyklopädie Philosophie*. Hrsg. von Sandkühler, H. J.; Pätzold, D.; Regenbogen, A.; Stekeler-Weithofer, P. Bd. 2. Hamburg: Felix Meiner Verlag. 1999, S. 1778–1791. ISBN: 978-3-78731-452-2.

KÜHNEL ET AL. 2013

Kühnel, R.-S.; Obeidi, S.; Lübke, M.; Lex-Balducci, A.; Balducci, A.: Evaluation of the wetting time of porous electrodes in electrolytic solutions containing ionic liquid. *Journal of Applied Electrochemistry* 43 (2013) 7, S. 697–704.

### LAMP 2013

Lamp, P.: Anforderungen an Batterien für die Elektromobilität. In: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 393–416. ISBN: 978-3-64230-652-5.

### LANZ ET AL. 2001

Lanz, M.; Lehmann, E.; Imhof, R.; Exnar, I.; Novák, P.: In situ neutron radiography of lithium-ion batteries during charge/discharge cycling. *Journal of Power Sources* 101 (2001) 2, S. 177–181.

### LEE & FAN 2002

Lee, D.; Fan, L.: Bubble Column Reactors. In: The expanding world of chemical engineering. Hrsg. von Furusaki, S.; Garside, J.; Fan, L.-S. New York: Taylor & Francis. 2002, S. 157–184. ISBN: 1-56032-917-3.

### LEE & JEON 2014

Lee, S. G.; Jeon, D. H.: Effect of electrode compression on the wettability of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 265 (2014), S. 363–369.

### LEUTHNER 2013

Leuthner, S.: Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien. In: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 13–19. ISBN: 978-3-64230-652-5.

### LIENKAMP 2016

Lienkamp, M.: Status Elektromobilität 2016 oder wie Tesla nicht gewinnen wird. URL: <https://www.researchgate.net/publications/304247929> (besucht am 08. 12. 2016).

### LINDEMANN 2009

Lindemann, U.: Methodische Entwicklung technischer Produkte. 3. Aufl. VDI-Buch. Berlin: Springer. 2009. ISBN: 3-64201-423-2.

### LINDNER ET AL. 2000

Lindner, A.; Bonn, D.; Meunier, J.: Viscous fingering in complex fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000), A477–A482.

### LOTT 2014

Lott, M. C.: Technology Roadmap Energy Storage. Hrsg. von International Energy Agency. Paris. URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapEnergyStorage.pdf> (besucht am 08. 12. 2016).

### LUCAS 1918

Lucas, R.: Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. Kolloid-Zeitschrift 23 (1918) 1, S. 15–22.

### LUCKAS & KRISSMANN 2013

Lucas, M.; Krissmann, J.: Thermodynamik der Elektrolytlösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte. Berlin: Springer. 2013. ISBN: 978-3-64262-619-7.

### MAISER ET AL. 2014

Maiser, E.; Michaelis, S.; Müller, D.; Kampker, A.; Deutsken, C.; Heimes, H.; Sarovic, N.; Klusmann, N.; Thielmann, A.; Sauer, A.: Roadmap Batterieproduktionsmittel 2030. Hrsg. von VDMA Batterieproduktion. Frankfurt a.M.

### MAISER ET AL. 2016

Maiser, E.; Michaelis, S.; Kampker, A.; Heimes, H.; Lienmann, C.; Wessel, S.; Thielmann, A.; Sauer, A.; Hettesheimer, T.: Roadmap Batterie-Produktionsmittel 2030: Update 2016. Hrsg. von VDMA Batterieproduktion. Frankfurt a.M.

### MATSUMOTO 2014

Matsumoto, H.: Recent advances in ionic liquids for lithium secondary batteries. In: Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Hrsg. von Jow, T., Xu, K., Borodin, O., Ue, M. Bd. 58. Modern aspects of electrochemistry. New York: Springer. 2014, S. 209–225. ISBN: 978-1-49390-301-6.

### MCKIBBIN 2005

McKibbin, R.: Modeling Heat and Mass Transport Processes in Geothermal Systems. In: Handbook of Porous Media. Hrsg. von Vafai, K. Boca Raton: CRC Press. 2005, S. 545–572. ISBN: 978-0-82472-747-5.

MICHALAK ET AL. 2015

Michalak, B.; Sommer, H.; Mannes, D.; Kaestner, A.; Brezesinski, T.; Janek, J.: Gas Evolution in Operating Lithium-Ion Batteries Studied In Situ by Neutron Imaging. *Nature scientific reports* 5 (2015) 15627.

MORTIMER & MÜLLER 2001

Mortimer, C. E.; Müller, U.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 7. Aufl. Stuttgart: Thieme. 2001. ISBN: 3-13484-307-2.

MÜCKE 2008

Mücke, R.: *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)*: Diss. Universität Bochum (2007). Bd. 9. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt. Jülich: Forschungszentrum Jülich. 2008. ISBN: 978-3-89336-529-6.

NEUHAUSEN 2001

Neuhausen, J.: *Methodik zur Gestaltung modularer Produktionssysteme für Unternehmen der Serienproduktion*. Diss. RWTH Aachen (2001). Dissertation. Aachen. 2001. URL: [http://publications.rwth-aachen.de/record/58788/files/Neuhausen\\_Joern.pdf](http://publications.rwth-aachen.de/record/58788/files/Neuhausen_Joern.pdf) (besucht am 05. 08. 2016).

NPE 2011

NPE: *Zweiter Bericht der Nationalen Plattform Elektromobilität*. Hrsg. von Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung, Berlin. URL: [http://nationale-plattform-elektromobilitaet.de/fileadmin/user\\_upload/Redaktion/zweiter\\_bericht\\_nationale\\_plattform\\_elektromobilitaet.pdf](http://nationale-plattform-elektromobilitaet.de/fileadmin/user_upload/Redaktion/zweiter_bericht_nationale_plattform_elektromobilitaet.pdf) (besucht am 26. 05. 2016).

NPE 2016

NPE: *Roadmap integrierte Zell- und Batterieproduktion Deutschland*. Hrsg. von Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung, Berlin. URL: [http://nationale-plattform-elektromobilitaet.de/fileadmin/user\\_upload/Redaktion/NPE\\_AG2\\_Roadmap\\_Zellfertigung\\_final\\_bf.pdf](http://nationale-plattform-elektromobilitaet.de/fileadmin/user_upload/Redaktion/NPE_AG2_Roadmap_Zellfertigung_final_bf.pdf) (besucht am 19. 12. 2016).

### OMG SysML 1.4

OMG SysML 1.4: Systems Modeling Language Version 1.4. 2015. URL: <http://www.omg.org/spec/SysML/1.4/PDF>.

### PAPP 2015

Papp, K.: Gehaltsstudie: So verdienen Ingenieure wirklich. URL: <http://www.ingenieur.de/Arbeit-Beruf/Recht-Gehalt/So-verdienen-Ingenieure-wirklich> (besucht am 15. 10. 2016).

### PETTINGER 2013

Pettinger, K.-H.: Fertigungsprozesse von Lithium-Ionen-Zellen. In: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 221–235. ISBN: 978-3-64230-652-5.

### PRÖLL ET AL. 2015

Pröll, J.; Schmitz, B.; Niemoeller, A.; Robertz, B.; Schäfer, M.; Torge, M.; Smyrek, P.; Seifert, H. J.; Pflöging, W.: Femtosecond laser patterning of lithium-ion battery separator materials: impact on liquid electrolyte wetting and cell performance. In: SPIE Laser. Hrsg. von Klotzbach, U.; Washio, K.; Arnold, C. B. SPIE Proceedings. SPIE. 2015, 93511F.

### REDDY & LINDEN 2011

Reddy, T. B.; Linden, D.: Linden's handbook of batteries. 4. Aufl. New York: McGraw-Hill. 2011. ISBN: 0-07162-421-X.

### REINHART ET AL. 2014

Reinhart, G.; Kurfer, J.; Westermeier, M.; Zeilinger, T.: Integrated Product and Process Model for Production System Design and Quality Assurance for EV Battery Cells. Advanced Materials Research 907 (2014), S. 365–378.

### RICHARDS 2013

Richards, J. A.: Remote sensing digital image analysis: An introduction. 5. Aufl. Berlin: Springer. 2013. ISBN: 978-3-64230-062-2.

### RUPP 2014

Rupp, C.: Requirements-Engineering und -Management: Aus der Praxis von klassisch bis agil. 6. Aufl. München: Hanser. 2014. ISBN: 978-3-44643-893-4.

SAFFMAN 1986

Saffman, P. G.: Viscous fingering in Hele-Shaw cells. *Journal of Fluid Mechanics* 173 (1986) 1, S. 73.

SAFFMAN & TAYLOR 1958

Saffman, P. G.; Taylor, G.: The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid. *Proceedings of the Royal Society of London A* 245 (1958) 1242, S. 312–329.

SCHENK ET AL. 2014

Schenk, W.; Ilberg, W.; Krötzsch, M.; Geschke, D.; Kremer, F., Hrsg. (2014): *Physikalisches Praktikum*. 14. Aufl. Wiesbaden: Springer Spektrum. 2014. ISBN: 978-3-65800-665-5.

SCHLICK ET AL. 2011

Schlick, T.; Hertel, G.; Hagemann, B.; Maiser, E.; Kramer, M.: *Zukunftsfeld Elektromobilität: Chancen und Herausforderungen für den deutschen Maschinen- und Anlagenbau*. URL: [http://www.rolandberger.de/media/pdf/Roland\\_Berger\\_Zukunftsfeld\\_Elektromobilitaet\\_rev\\_20110509.pdf](http://www.rolandberger.de/media/pdf/Roland_Berger_Zukunftsfeld_Elektromobilitaet_rev_20110509.pdf) (besucht am 05.04.2016).

SCHRAMM 2014

Schramm, L. L.: *Emulsions, foams, suspensions, and aerosols: Microscience and applications*. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH. 2014. ISBN: 978-3-52767-949-2.

SCHUTZRECHT DE 10 2011 110479 A1

Schutzrecht DE 10 2011 110479 A1: Verfahren zur Herstellung eines mit einem flüssigen Elektrolyten gefüllten Akkumulators, Befüllungsgefäß dafür, Maschine und Akkumulator (21.02.2013). VB Autobatterie GmbH & Co. KGaA. - Meissner, E.

SCHUTZRECHT DE 10 2012 109032 A1

Schutzrecht DE 10 2012 109032 A1: Verfahren zum Befüllen elektrochemischer Zellen (28.05.2014). Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. - Thönnessen, T.; Neumann, G.

## Literaturverzeichnis

---

SCHUTZRECHT DE 10 2012 208222 A1

Schutzrecht DE 10 2012 208222 A1: Modellbasiertes Elektrolyt-Befüllverfahren (21.11.2013). Evonik Litarion GmbH. - Hecht, T.

SCHUTZRECHT DE 10 2012 211153 A1

Schutzrecht DE 10 2012 211153 A1: Selbstlimitierendes Elektrolyt-Befüllverfahren (10.04.2014). Evonik Litarion GmbH. - Hecht, T.

SCHUTZRECHT DE 10 2012 212384 A1

Schutzrecht DE 10 2012 212384 A1: Verfahren zum Befüllen einer Batterie und nach dem Verfahren konditionierte Batterie (16.01.2014). Robert Bosch GmbH. - Sebastian, G.; Ogihara, H.; Zielke, C.; Metzdorf, K.; Fischer, P.

SCHUTZRECHT DE 11911800 C1

Schutzrecht DE 11911800 C1: Verfahren und Vorrichtung zum Befüllen einer elektrochemischen Zelle mit einem aus in wenigstens einem bei Raumtemperatur gasförmigen Lösungsmittel solvatisierten Salzen bestehenden Elektrolyten (02.11.2000). Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.. - Dreher, J.; Lutter, W.; Weyrauch, H.

SCHUTZRECHT US 2003/0064280 A1

Schutzrecht US 2003/0064280 A1: Method for Electrolyte Injection (03.04.2003). NEC Mobile Energy Corporation. - Morizane, Y.

SCHUTZRECHT US 2005/0244705 A1

Schutzrecht US 2005/0244705 A1: Electrolyte Injection and Degas Method of Electric Energy Storage Device (03.11.2005). (o.A.) - Cherng, J.-Y.; Chen, M.-L.

SCHUTZRECHT US 2013/0029186 A1

Schutzrecht US 2013/0029186 A1: Electrolyte Injection Device and Electrolyte Injection Method (31.01.2013). Nissan Motor Co., Ltd. - Takada, K.

SCHUTZRECHT US 2013/065111 A1

Schutzrecht US 2013/065111 A1: Apparatus and method for enhancing impregnation with electrolyte in secondary battery (14.03.2013). LG Chemical LTD - Kim, I.-J.; Kim, J.-H.; Lim, H.-K.; Yang, I.-S.; Park, S.-J.

SCHUTZRECHT US 4061163 (A)

Schutzrecht US 4061163: Method of filling electrochemical cells with electrolyte (06.12.1997). GTE Sylvania INC. - Decker, J. J.; Ricards, C. R.

SCHUTZRECHT US 4529020 A1

Schutzrecht US 4529020 A1: Method and Apparatus for Pressure Filling and Electrochemical Cell (16.07.1985). General Electric Company. - Hoover, T. H.; Messer, R. K.

SCHUTZRECHT US 5738690 (A)

Schutzrecht US 5738690: Method of Filling Battery Cell (14.04.1998). Hughett, E.; Alexandres, R. B. - Hughett, E.; Alexandres, R. B.

SCHUTZRECHT US 6371996 B1

Schutzrecht US 6371996 B1: Manufacturing Method of Batteries (25.04.2002). Toshiba Battery Co., Ltd.. - Gen Takayama, T.; Toshiya Terui, A.; Nobu Kawamura, K.

SCHUTZRECHT US 6706440 B1

Schutzrecht US 6706440 B1: Apparatus and Method for Injecting Liquid into Container (16.03.2004). NEC Mobile Energy Corporation. - Takimoto, K.; Maekawa, Y.

SCHUTZRECHT US 8047241 B2

Schutzrecht US 8047241 B2: Method for Filling Electrolyte into Battery Cell and Apparatus for Carrying out the Method (01.11.2011). Hibar Systems. - Reschke, B.

SCHUTZRECHT WO 2012/069100 A1

Schutzrecht WO 2012/069100 A1: Method and device for filling an electrochemical cell (24.05.2012). Li-Tec Battery GmbH. - Hohenthanner, C.-R.; Klien, A.

SCROSATI & GARCHE 2010

Scrosati, B.; Garche, J.: Lithium batteries: Status, prospects and future. Journal of Power Sources 195 (2010) 9, S. 2419–2430.

SEARS 1992

Sears, V. F.: Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News* 3 (1992) 3, S. 26–37.

SHENG 2015

Sheng, Y.: Investigation of Electrolyte Wetting in Lithium Ion Batteries: Effects of Electrode Pore Structures and Solution. Dissertation. Wisconsin: University of Wisconsin-Milwaukee. 2015.

SHENG ET AL. 2014

Sheng, Y.; Fell, C. R.; Son, Y. K.; Metz, B. M.; Jiang, J.; Church, B. C.: Effect of Calendering on Electrode Wettability in Lithium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research* 2 (2014), S. 56.1–56.8.

SIDERIS & GREENBAUM 2013

Sideris, P. J.; Greenbaum, S. G.: Lithium-Ion Batteries, Electrochemical Reactions in. In: *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. Hrsg. von Brodd, R. J. New York: Springer. 2013, S. 239–283. ISBN: 978-1-4614-5790-9.

SIGMA-ALDRICH 2016

Sigma-Aldrich: Produktdaten Lithium-Hexafluorophosphat. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/450227?lang=de&region=DE> (besucht am 26. 11. 2016).

SPURK & AKSEL 2010

Spurk, J. H.; Aksel, N.: *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. 8. Aufl. Berlin: Springer. 2010. ISBN: 978-3-64213-142-4.

STEFAN ET AL. 2009

Stefan, C. S.; Lemordant, D.; Claude-Montigny, B.; Violleau, D.: Are ionic liquids based on pyrrolidinium imide able to wet separators and electrodes used for Li-ion batteries? *Journal of Power Sources* 189 (2009) 2, S. 1174–1178.

STERMAN 2000

Sterman, J.: *Business dynamics: Systems thinking and modeling for a complex world*. Boston: Irwin/McGraw-Hill. 2000. ISBN: 978-0-07238-915-9.

STROHHECKER 2008

Strohhecker, J.: System Dynamics für die Finanzindustrie: Simulieren und analysieren dynamisch-komplexer Probleme. Frankfurt am Main: Frankfurt-School-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-93751-954-8.

STROPPE 2015

Stroppe, H.: Physik: für Studierende der Natur- und Ingenieurwissenschaften. 15. Aufl. München: Carl Hanser, 2015. ISBN: 978-3-44642-771-6.

SU ET AL. 2014

Su, X.; Wu, Q.; Li, J.; Xiao, X.; Lott, A.; Lu, W.; Sheldon, B. W.; Wu, J.: Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials* 4 (2014) 1, S. 1300882.

TAGAWA & BRODD 2009

Tagawa, K.; Brodd, R. J.: Production Processes for Fabrication of Lithium-Ion Batteries. In: *Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Yoshio, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A. New York: Springer, 2009, S. 181–195. ISBN: 978-0-38734-444-7.

TARASCON & ARMAND 2001

Tarascon, J. M.; Armand, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414 (2001) 6861, S. 359–367.

UE ET AL. 2014

Ue, M.; Sasaki, Y.; Tanaka, Y.; Morita, M.: Nonaqueous Electrolytes with Advances in Solvents. In: *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Hrsg. von Jow, T., Xu, K., Borodin, O., Ue, M. Bd. 58. *Modern aspects of electrochemistry*. New York: Springer, 2014, S. 93–165. ISBN: 978-1-49390-301-6.

VAFAI 2005

Vafai, K., Hrsg. (2005): *Handbook of Porous Media*. 2. Aufl. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN: 978-0-82472-747-5.

VAN SCHALKWIJK & SCROSATI 2002

van Schalkwijk, W.; Scrosati, B.: *Advances in lithium-ion batteries*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. ISBN: 0-30647-356-9.

## Literaturverzeichnis

---

VÄYRYNEN & SALMINEN 2012

Väyrynen, A.; Salminen, J.: Lithium ion battery production. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 46 (2012), S. 80–85.

VDI 3633

VDI 3633: Simulation von Logistik-, Materialfluss- und Produktionssystemen: Grundlagen. Düsseldorf: Beuth 2014.

VETTER 2002

Vetter, G.: Handbuch Dosieren. München: Vulkan-Verlag. 2002. ISBN: 978-3-80272-199-1.

WASHBURN 1921

Washburn, E. W.: The Dynamics of Capillary Flow. *The Physical Review* 17 (1921) 3, S. 273–284.

WATTER 2015

Watter, H.: Hydraulik und Pneumatik: Grundlagen und Übungen - Anwendungen und Simulation. 4. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg. 2015. ISBN: 978-3-65807-859-1.

WEBER & ROTH 2013

Weber, C. J.; Roth, M.: Separatoren. In: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 79–93. ISBN: 978-3-64230-652-5.

WEDERSHOVEN 2010

Wedershoven, C.: Transportparameter dünner, geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle. Diss. RWTH Aachen (2009). Bd. 83. Schriften des Forschungszentrums Jülich: Reihe Energie & Umwelt. Jülich: Forschungszentrum Jülich. 2010. ISBN: 978-3-89336-666-8.

WEILKIENS 2014

Weilkiens, T.: Systems Engineering mit SysML/UML: Modellierung, Analyse, Design. 3. Aufl. Heidelberg: dpunkt. 2014. ISBN: 978-3-86490-091-4.

WENNIG 2015

Wennig, S.: Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien in Abhängigkeit des Stromabnehmers, des Binders und der Verdichtung sowie die Bewertung einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt. Dissertation. Universität Duisburg-Essen. 2015.

WESTERMEIER & KNOCHE 2014

Westermeier, M.; Knoche, T.: Forschungsproduktionslinie für Lithium-Ionen-Zellen. iwb Newsletter 22 (2014) 3, S. 1–2.

WESTERMEIER 2016

Westermeier, M.: Qualitätsorientierte Analyse komplexer Prozessketten am Beispiel der Herstellung von Batteriezellen. Diss. TU München (2016). Bd. 322. Forschungsberichte iwb. München: Utz, Herbert. 2016. ISBN: 978-3-83164-586-2.

WINTER & BRODD 2004

Winter, M.; Brodd, R. J.: What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Chemical Reviews 104 (2004) 10, S. 4245–4270.

WOOD ET AL. 2013

Wood, D. L.; Li, J.; Armstrong, B. L.; Contescu, C. I.: Advanced materials processing and novel characterization methods for low-cost, higher energy-density lithium-ion batteries. Advanced Automotive Battery Conference 2013. URL: <http://www.researchgate.net/publication/258161798> (besucht am 19. 12. 2016).

WOOD ET AL. 2015

Wood, D. L.; Li, J.; Daniel, C.: Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries. Journal of Power Sources 275 (2015), S. 234–242.

WU ET AL. 2004

Wu, M.-S.; Liao, T.-L.; Wang, Yung-Yun, Wan, Chi-Chao: Assessment of the wettability of porous electrodes for lithium-ion batteries. Journal of Applied Electrochemistry 34 (2004), S. 797–805.

WURM ET AL. 2013

Wurm, C.; Öttinger, O.; Wittkämper, S.; Zauter, R.; Vuorilehto, K.: Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. In: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Hrsg. von Korthauer, R. Berlin: Springer. 2013, S. 45–60. ISBN: 978-3-64230-652-5.

XIE ET AL. 2016

Xie, Y.; Zou, H.; Xiang, H.; Xia, R.; Liang, D.; Shi, P.; Dai, S.; Wang, H.: Enhancement on the wettability of lithium battery separator toward nonaqueous electrolytes. *Journal of Membrane Science* 503 (2016), S. 25–30.

XU 2004

Xu, K.: Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* 104 (2004) 10, S. 4303–4418.

ZAGST ET AL. 2015

Zagst, A.; Kirchhoff, M.; Zeilinger, T.; Menner, P.; Reinhart, G.: Forschungsprojekt "Produktionstechnik für Lithium-Ionen-Zellen": Abschlussbericht des Konsortiums. München. 2015.

ZAREM & GRAPE 2014

Zarem, H.; Grape, U.: Solid state batteries for grid-scale energy storage: Final project report. URL: <http://www.energy.ca.gov/2014publications/CEC-500-2014-101/CEC-500-2014-101.pdf> (besucht am 14. 11. 2016).

ZHANG 2007

Zhang, S. S.: A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 164 (2007) 1, S. 351–364.

ZHANG & RAMADASS 2013

Zhang, Z.; Ramadass, P.: Lithium-Ion Battery Systems and Technology. In: Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Hrsg. von Brodd, R. J. New York: Springer. 2013, S. 319–357. ISBN: 978-1-4614-5790-9.

ZHENG ET AL. 2012

Zheng, H.; Li, J.; Song, X.; Liu, G.; Battaglia, V. S.: A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. *Electrochimica Acta* 71 (2012), S. 258–265.

ZHMUD ET AL. 2000

Zhmud; Tiberg; Hallstenson: Dynamics of Capillary Rise. *Journal of colloid and interface science* 228 (2000) 2, S. 263–269.

ZINTH ET AL. 2016

Zinth, V.; Schulz, M.; Seidlmayer, S.; Zanon, N.; Gilles, R.; Hofmann, M.: Neutron Tomography and Radiography on a Sodium Metal Halide Cell under Operating Conditions. *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) 6, A838–A845.



## Verzeichnis betreuter Studienarbeiten

Während seiner Tätigkeit als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am *iwb* der TUM betreute der Autor die nachfolgend aufgeführten Studienarbeiten, deren Ergebnisse in Teilen in die vorliegende Dissertation eingeflossen sind. Der Autor unterstützte die Studierenden maßgeblich in wissenschaftlicher, methodischer, inhaltlicher, fachlicher und organisatorischer Hinsicht. Allen Studierenden gilt höchster Dank für ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit.

Abgabe	Verfasst von	Titel
07/2013	Benedikt Heller	Aufbau eines Dichtigkeitsprüfstandes für LIZ
05/2014	Benedikt Schmiegl	Inbetriebnahme einer Anlage zur Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit
05/2014	Husam Fruja	Physikalische Betrachtung der Benetzung von Elektroden und Separatoren großformatiger LIZ mit Elektrolyt
06/2014	Bing Qi	Recherche und Beschreibung technischer Benetzungsvorgänge
09/2014	Nicolas Bergengruen	Etablierung einer Methode zur Messung des Benetzungsverhaltens von Zelllagen in LIZ
12/2014	Florian Surek	Prozessmodell der Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit
03/2015	Sara Wagner	Befüllung von Testzellen mit Elektrolyt
03/2015	Annika Andresen	Konzeption eines Systems zur nicht-invasiven, ortsaufgelösten Messung des Benetzungsgrades eines Batteriezellstapels
04/2015	Sergi Rexach	Messmethode zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens von Elektroden und Separatoren in LIZ

## Verzeichnis betreuter Studienarbeiten

---

11/2015	David Schatz	Bilddatenanalyse von Neutronenradiographien an Lithium-Ionen-Pouchzellen
11/2015	Ali Sahin	Befüllstrategien von LIZ in Abhängigkeit der Elektrodenbenetzbarkeit
11/2015	Florian Günter	Zustandsänderungen von Elektrolytflüssigkeiten während des Befüllprozesses
06/2016	Martin Gabler	Erarbeitung eines Software-basierten Tools zur wirtschaftlichen Bewertung von Prozessalternativen der Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit
07/2016	Martin Neppl	Methodische Modellierung des Systems Elektrolytbefüllung
07/2016	Eva Maria Paul	Auslegungsmethodik der Befüllung von LIZ mit Elektrolytflüssigkeit

---

## Anhang

### A.1 Weitere Patente

Im Mittelpunkt der folgenden Schutzrechte stehen jeweils Befüllvorrichtungen:

- DE 10 2009 057155 A1: Filling device for filling e.g. electro-chemical cells of lithium-ion battery with electrolyte liquid, has cladding tube for coaxially shielding filling pipe that is insertable into cell through charging hole of cell (09.06.2011). Daimler AG. - Duerr, W.
- WO 03/005464 A2: Füllvorrichtung zum Befüllen einer Zelle eines Akkumulators mit Elektrolytflüssigkeit sowie Füllverfahren (16.01.2003). CMW Automation GmbH. - Wipperfürth, W.
- DE 4431357 (B4): Electrolyte injection device (29.01.2004). Toshiba Battery Co. - Kasahara, S.; Sueoka, K.; Satoh, S.; Houjyou, H.
- US 5731099 A: Apparatur for charging a controlled volume of an electrolyte to battery case (24.03.1998). JBI Corporation. - Badger, John P.; Badger, Joseph P.; Fuller, J.L.

Die Schwerpunkte der folgenden Schutzrechte sind Ausführungen der Zelle, die eine einfache Befüllung ermöglichen sollen:

- US 6387561 B1: Electrolyte-Solution Filling Method and Battery Structure of Lithium Secondary Battery (14.05.2002). NGK Insulators. - Nemoto, H.; Kitho, K.; Enomoto, A.
- US 2011/0171503 A1: Liquid Electrolyte Storage Battery and Method for Filling (14.07.2011). Commissariat a l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives. - Giroud, N.; Jost, P.; Rouault, H.
- DE 3222486 A1: Elektrochemische Zelle sowie Verfahren zu deren Herstellung (05.01.1983). Duracell International Inc.. - Klein, G.P.

### A.2 Capillary Rise Test

Aus den Visualisierungsversuchen wurde geschlossen, dass der Spalt zwischen Elektrode und Separator der Haupttransportpfad für die Flüssigkeit im Inneren der Zelle ist. Um diese Beobachtung zu belegen, wurden Capillary Rise Tests an Einzellagen und Elektrode-Separator-Verbänden durchgeführt.

#### Material und Methoden

Der Capillary Rise Test ist eine etablierte Methode zur Untersuchung der Steighöhen von Flüssigkeiten in porösen Medien. Dabei wird eine Probe in eine Flüssigkeit getaucht und der Anstieg der Flüssigkeit in der Probe beobachtet. Im vorliegenden Fall wurden einzelne Anoden-, Kathoden- und Separatorblätter (Trilayer und keramisch) sowie Verbände aus einer Elektrode und einem Separatorblatt untersucht. Bei den Elektrode-Separator-Verbänden haftete das Separatorblatt aufgrund elektrostatischer Anziehung an der Elektrode. Der Verbund wurde daher nicht verpresst. Die Proben wurden in einer geschlossenen Umgebung mit definierter Eintauchtiefe vertikal frei hängend in Lösungsmittel (Massenverhältnis  $EC/EMC=3/7$ ) ohne Leitsalz platziert. Der Flüssigkeitsvorrat war sehr viel größer als das von der Probe aufnehmbare Volumen. Der Anstieg der Flüssigkeit wurde gefilmt und anschließend mittels eines in das Bild eingebrachten Maßstabs ausgewertet. Die Steighöhe der Flüssigkeit ließ sich optisch einfach erkennen. Jede Messung wurde dreimal durchgeführt. Abbildung A.1 zeigt den schematischen Aufbau des Experiments.

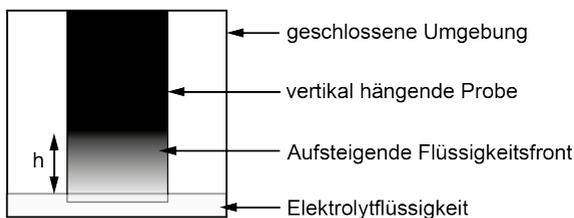


Abbildung A.1: Schema des Versuchsaufbaus

---

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung A.2 zeigt die Steighöhen der Flüssigkeit in den Proben über der Zeit. Es ist deutlich erkennbar, dass in den einzelnen Lagen (Anode, Kathode, Trilayer, keramischer Separator) die Flüssigkeit deutlich langsamer ansteigt als in den Elektrode-Separator-Verbänden. Die bei der Untersuchung der einzelnen Lagen auftretende Standardabweichung ist so gering, dass die Fehlerbalken in der Abbildung kaum zu erkennen sind. Bei den Elektrode-Separator-Verbänden liegt eine höhere Standardabweichung vor.

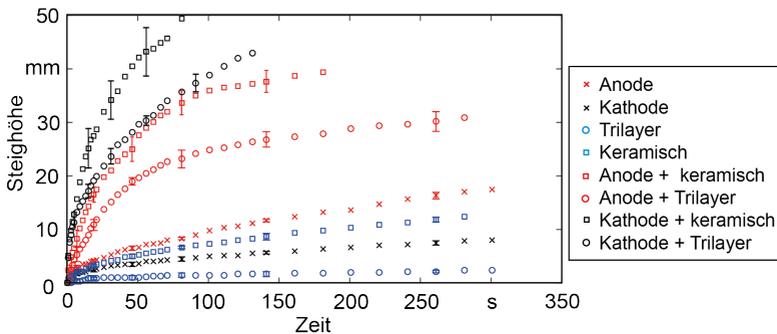


Abbildung A.2: Ergebnisse der Capillary Rise Tests. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung an.

Die Ergebnisse unterstützen die aus den Visualisierungsversuchen geschlossene Erkenntnis, dass die Spalte zwischen den Zellschichten die Haupttransportpfade für die Flüssigkeit in der Zelle sind.

### A.3 Einfluss der Verarbeitung auf Eigenschaften des Elektrolyten

Die Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit hängen vom Mischungsverhältnis ihrer Komponenten ab. Während des Befüllungsprozesses geht ein Teil der Elektrolytflüssigkeit in die Dampfphase über. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Elektrolyteigenschaften durch die Verarbeitung ändern. Es gibt hierzu jedoch keine Untersuchungen in der Literatur, auf die sich diese Arbeit stützen kann. Aus dem Grund wurde das Verdampfungsverhalten einer exemplarischen Elektrolytflüssigkeit untersucht. Die Viskosität und die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach Verarbeitung wurden bestimmt.

#### Material und Methoden

Die **verwendete Elektrolytflüssigkeit** besteht aus den Lösungsmitteln EC und EMC im Massenverhältnis  $EC/EMC=3/7$  mit 1 M  $LiPF_6$ . Der Mischung werden 2% (Masse) Vinylencarbonat  $C_3H_2O_3$  (VC) als Additiv beigelegt.

Um das **Verdunstungs- und Siedeverhalten** der Elektrolytflüssigkeit zu untersuchen, wurden 40 ml der Flüssigkeit in Borsilikatmessbechern mit einer Oberfläche von  $35,5\text{ cm}^2$  in einer Vakuumkammer mit einem Innenvolumen von 48 l über eine konstante Dauer von zwei Minuten Drücken ober- oder unterhalb des Siededruckes ausgesetzt. Die Masse der Elektrolytprobe wurde vor und nach Beaufschlagung mit Unterdruck gemessen, sodass die in die Gasphase übergegangene Elektrolytmasse bestimmt werden konnte. Die Versuche wurden in einem Trockenraum (Taupunkt  $-40\text{ °C}$ , Temperatur  $19\text{ °C}$ ) durchgeführt.

Die **Massenanteile der einzelnen Elektrolytkomponenten** wurden mittels Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie (vom Englischen Nuclear Magnetic Resonance) ermittelt. Die NMR-Spektroskopie misst die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Atomkerne einer Probe, die einem statischen Magnetfeld ausgesetzt ist, mit überlagerten hochfrequenten magnetischen Wechselfeldern. Das Verfahren eignet sich besonders für die Charakterisierung von löslichen, niedermolekularen Materialien. Für Details zur NMR-Spektroskopie wird auf FRIEBOLIN (2013) verwiesen. Die Anwendung der NMR-Spektroskopie in LIZ wird bei SIDERIS & GREENBAUM (2013, S. 8.13 ff.) beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Flüssig-NMR-Spektrometer

---

*Bruker AVHD400* genutzt. Die Resonanzfrequenzen der Wasserstoffkerne  $^1\text{H}$  der Proben wurden in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel gemessen. Zur Unterscheidung der einzelnen Bestandteile im Gesamtspektrum der Elektrolytflüssigkeit wurden zunächst Spektren der Reinstoffe erstellt. Anschließend wurden eine Referenzprobe und eine unterhalb des Siedepunktes prozessierte Flüssigkeit vermessen und die entstandenen Spektren ausgewertet.

Die **Viskosität** wurde mit einem *Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR302* gemessen. Das Messgerät temperiert die Probe durch eine Matrize und misst das Drehmoment, das erforderlich ist, um einen kreisförmigen Stempel auf der Oberfläche des zu vermessenden Mediums zu rotieren. Der Spalt zwischen Stempel und Matrize betrug 0,25 mm. Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  wurde bei konstanter Temperatur in jeder Messung von 0 auf  $300\text{ s}^{-1}$  gesteigert. Die Messungen der Viskosität wurden bei Temperaturen zwischen 0 und  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

Durch Untersuchung des **Verdunstungsverhaltens** wurde ermittelt, dass der Siedepunkt der Elektrolytflüssigkeit bei 19 mbar liegt. Bei Unterschreiten dieses Drucks entstehen Blasen in der Flüssigkeit. Die Blasenbildung klingt nach wenigen Sekunden ab. Die Oberfläche der Elektrolytflüssigkeit bleibt jedoch in Bewegung, was auf andauernde Verdunstung schließen lässt. Bei Proben, deren Siededruck über eine Dauer von 2 min unterschritten wurde, nimmt die Masse um durchschnittlich 12,7 % ( $\sigma_{SD} = 6,4\%$ ) ab. Wurde der Druck im Prozessraum hingegen auf Werte knapp über dem Siededruck eingestellt (25 mbar), beträgt die Massenabnahme im gleichen Zeitraum weniger als 1 %.

Die Verdunstung führt zur **Änderung der Zusammensetzung** der Flüssigkeit. Abbildung A.3 zeigt die Massenanteile der Elektrolytkomponenten einer unverarbeiteten Referenzprobe (linker Balken) und einer verarbeiteten Elektrolytprobe (mittlerer und rechter Balken). Um die Genauigkeit der NMR-Messung zu zeigen, wurden die Ergebnisse der Referenzmessung mit den Angaben des Elektrolytherstellers verglichen. Hierbei ergab sich eine absolute Abweichung von maximal 0,73 %. Die verarbeitete Probe wurde einem Druck unterhalb des Siededrucks ausgesetzt, wodurch die Masse der Probe um 11,25 % abnahm. Der mittlere Balken zeigt, dass die relativen Anteile des EC, VC und  $\text{LiPF}_6$  durch die

Verarbeitung zunehmen, während der Anteil von EMC abnimmt. Da  $\text{LiPF}_6$  eine Schmelztemperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  aufweist (SIGMA-ALDRICH 2016), ist davon auszugehen, dass kein Leitsalz in die Gasphase übergeht. Referenziert man daher die relativen Massenbestandteile der Probe auf die ursprüngliche Zusammensetzung der Elektrolytflüssigkeit, ergibt sich die im rechten Balken dargestellte Zusammensetzung, die auch den Verlust an EMC durch Verdunstung berücksichtigt. Der errechnete EMC-Verlust bestätigt die gemessene Abnahme der Probenmasse von 11,25 %. Durch die Messung konnte die Vermutung, dass zunächst nur leicht flüchtige Bestandteile der Elektrolytflüssigkeit in die Gasphase übergehen, für den betrachteten Elektrolyt bestätigt werden.

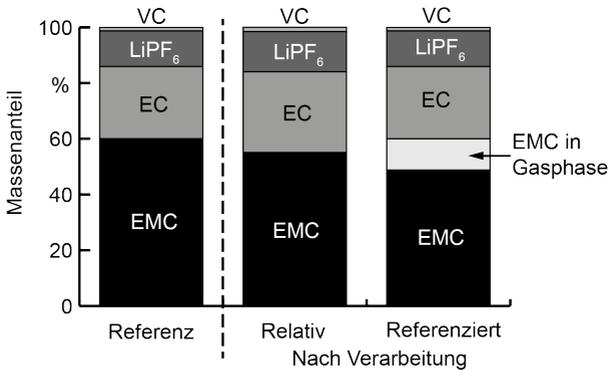


Abbildung A.3: Massenanteile der Elektrolytkomponenten vor (Referenz) und nach der Verarbeitung. Der mittlere Balken zeigt die relative Zusammensetzung der Elektrolytflüssigkeit. Der rechte Balken bezieht die jeweiligen Massen der Bestandteile auf die Referenz, um den absoluten Verlust von EMC durch Verdunstung darzustellen.

Alle Proben wiesen ein lineares Verhältnis von Schubspannung zu Scherrate auf. Die **Viskosität** der Elektrolytflüssigkeit ist also nicht von der Scherrate abhängig. Wie sich die Verdunstung von EMC auf die Viskosität der Flüssigkeit auswirkt, zeigt Abbildung A.4. Die Viskosität steigt mit zunehmender Verdunstung von EMC an, da die Konzentrationen der weiteren Elektrolytkomponenten zunehmen. Dies zeigt, dass die an anderen Elektrolyten von WU ET AL. (2004) erarbeiteten Ergebnisse prinzipiell auch auf den im Rahmen dieser Arbeit genutzten Elektrolyten übertragbar sind. Das Verdunstungsverhalten

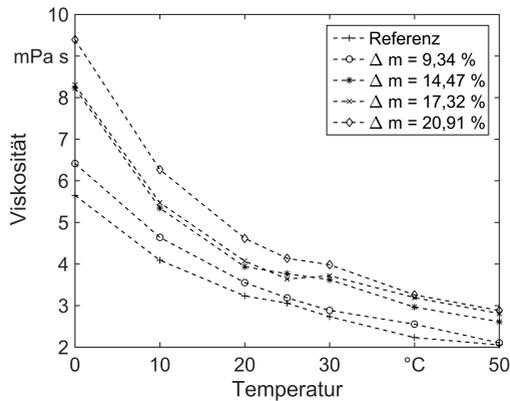


Abbildung A.4: Die Viskosität der Elektrolytflüssigkeit steigt mit zunehmendem Massenverlust  $\Delta m$  gegenüber der Referenz durch Verdunstung von EMC.

der offenkettigen Carbonate bestimmt somit maßgeblich die Benetzungseigenschaften.

### Fazit

Mit NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass vorrangig das offenkettige Carbonat verdunstet. Dadurch steigt die Viskosität, was in schlechteren Benetzungseigenschaften resultiert. Dieser Effekt tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn der Siededruck unterschritten wird. Ein Unterschreiten des Siededrucks gilt es im Befüllungsprozess demzufolge zu vermeiden. Die Flüssigkeit verhält sich nicht wie ein azeotropes Gemisch. Der Siededruck der Elektrolytflüssigkeit entspricht dem Siededruck der flüchtigsten Komponente, die selektiv in die Gasphase übergeht. Diese Komponente limitiert somit die Prozessdurchführung.

### **A.4 Ergänzende Informationen zum Systemmodell**

Im Folgenden sind das Kapitel 7 ergänzende Abbildungen gezeigt. Abbildung A.5 stellt das bdd der elektrochemischen Grundzelle dar. Abbildung A.6 zeigt die Dekomposition aller Hauptaktivitäten auf Basisaktivitäten. Abbildung A.7 illustriert abschließend, wie die in Kapitel 6 erstellten BFD in das Systemmodell integriert werden können.



Leerseite aus Formatierungsgründen

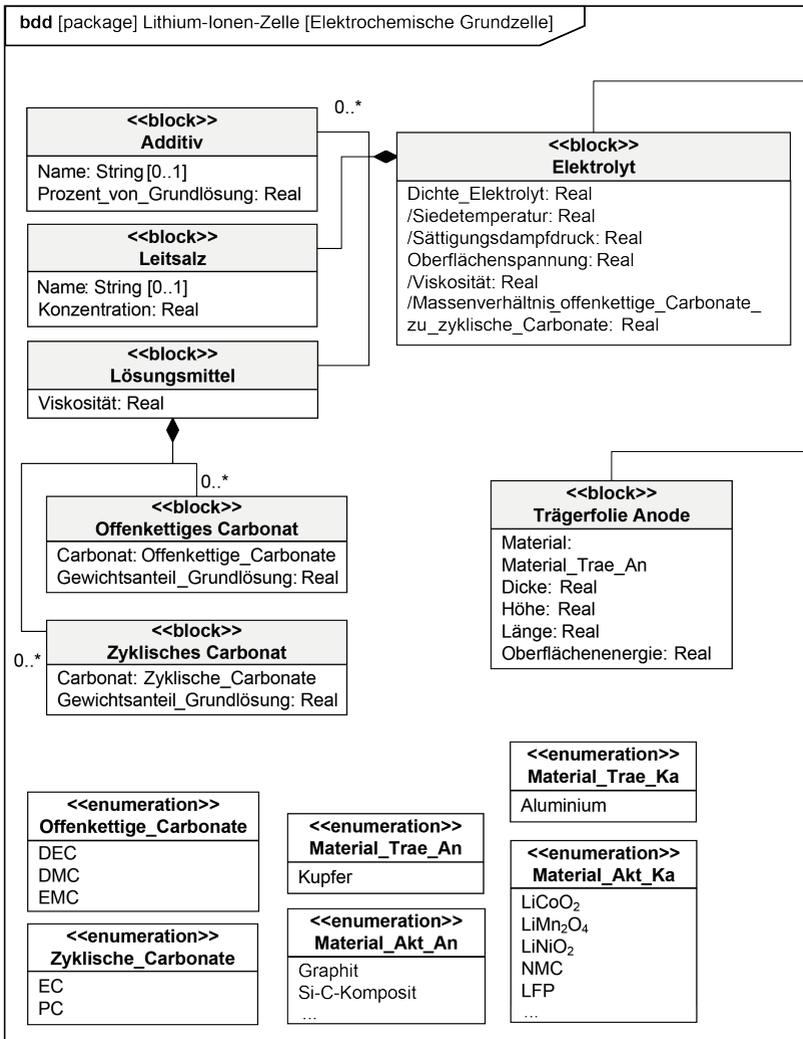
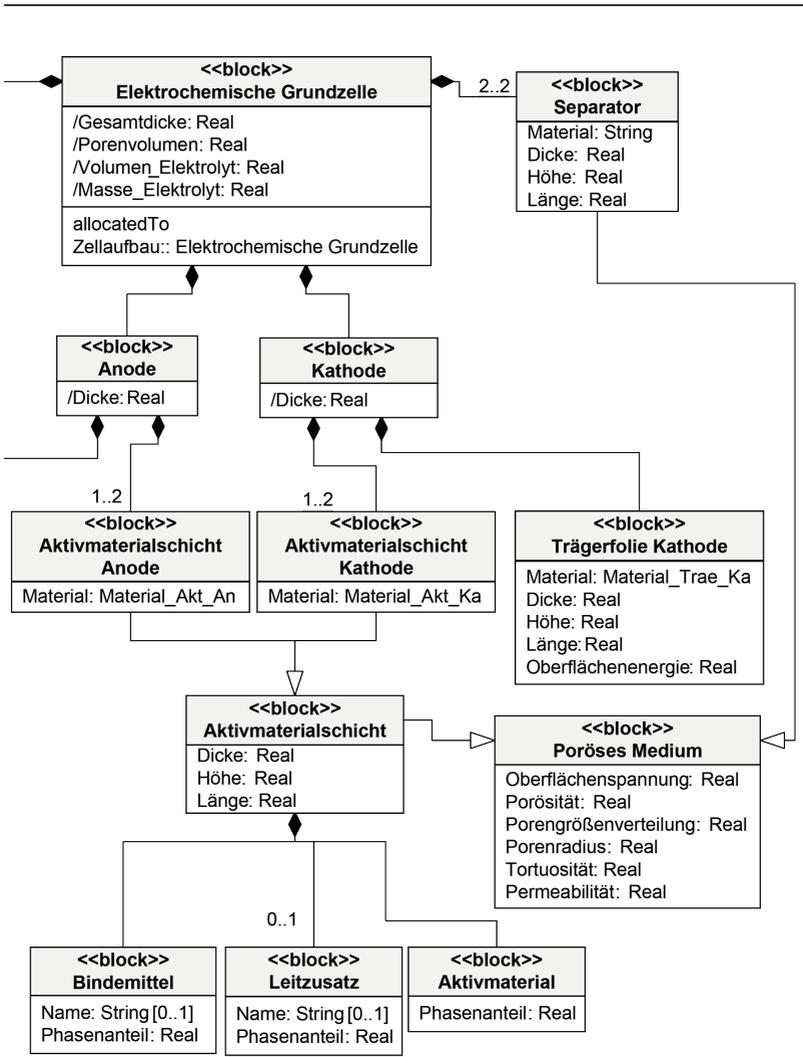


Abbildung A.5: bdd der Grundzelle (Fortsetzung auf folgender Seite)



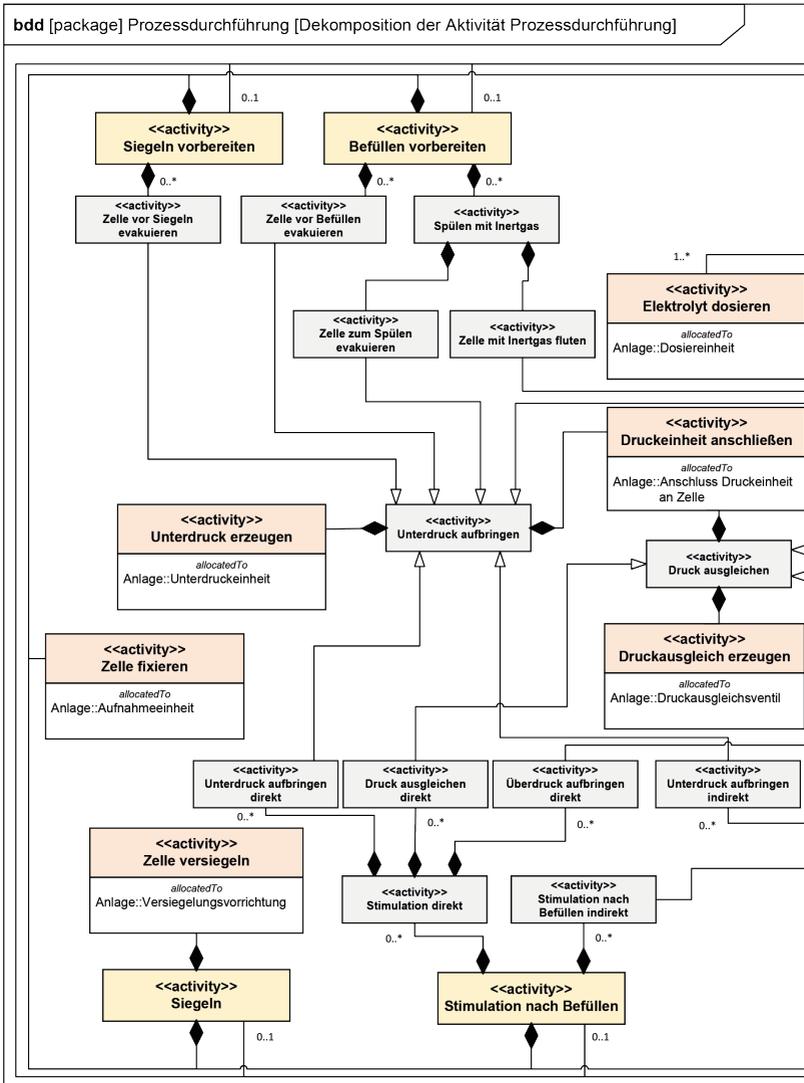
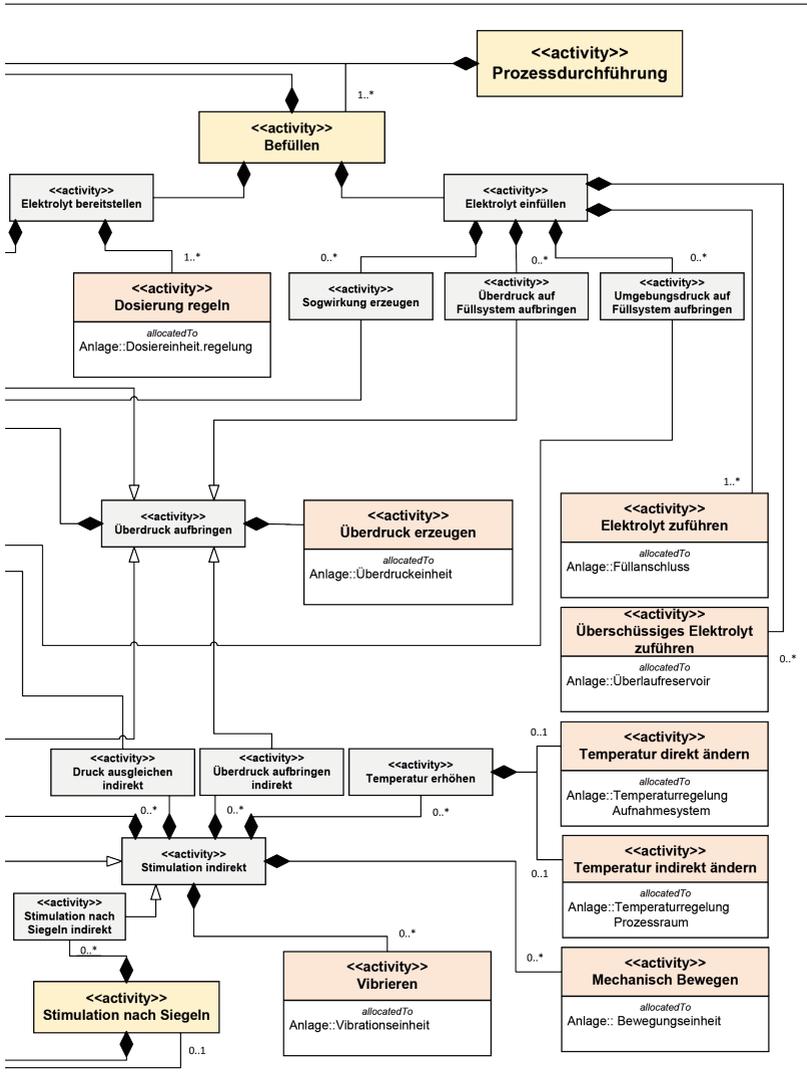


Abbildung A.6: Dekomposition der Hauptaktivitäten (gelb hinterlegt) auf Basisaktivitäten (grüßlich hinterlegt), die Anlagenkomponenten zugeordnet sind (Fortsetzung auf Folgeseite).



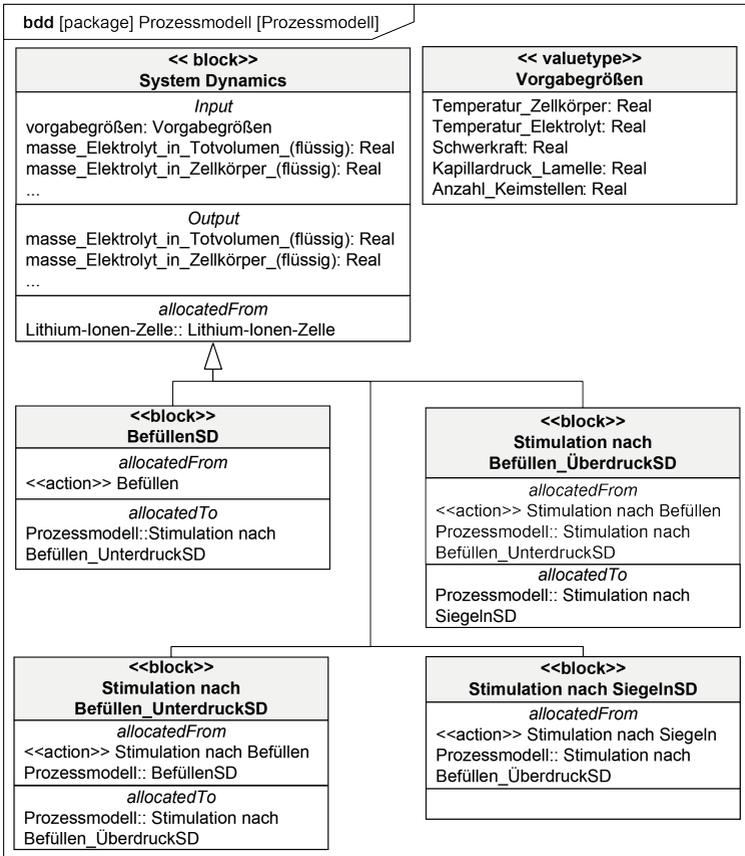


Abbildung A.7: Einbindung der BFD in das Systemmodell. Im Block System Dynamics sind die Zustandsgrößen aus Platzgründen nicht vollständig aufgeführt.

## A.5 Ergänzende Informationen zur Prozessauslegung

Unten stehende Tabelle A.1 zeigt einen Auszug aus der Parametrierungstabelle einer beispielhaften Basisaktivität, um die Verknüpfung von Zelleigenschaften, Anlageneigenschaften und Prozessparametern zu illustrieren. Die Tabellen sind mit den Eingabemasken der Software verknüpft und werden automatisch während der Abbildung von Zelle und Anlage angelegt. Die Tabellen müssen nur bearbeitet werden, wenn die hinterlegten Beziehungen zu modifizieren sind. Im Beispiel kann die Basisaktivität von zwei Instanzen einer Anlagenkomponente ausgeführt werden. Die Zelle muss mit einer Injektionsnadel befüllt werden. Da Anlagenkomponente 1a einen dichten Anschluss aufweist, ist sie nicht mit der Zelle kompatibel. Dies wird durch den Hinweis „Fehler“ angezeigt. Bei Komponente 1b sind der von der Zelle geforderte und von der Anlagenkomponente angebotene Anschluss typ identisch. Die Parameter  $p_1$  und  $p_2$  der Zelle sind über funktionale Zusammenhänge ( $f(p_1)$ ,  $f(p_2)$ ) mit den Parametern der Aktivität verknüpft. Im Beispiel sind dies Ober- und Untergrenzen eines Parameters. Diese werden auch von den Eigenschaften  $E_{1\_min}$  und  $E_{1\_max}$  der Anlagenkomponenten beeinflusst. Über die Abfragen in der letzten Zeile werden der höchste Minimalwert und der niedrigste Maximalwert ermittelt. Diese werden dem Anwender in der Eingabemaske des Software-Tools angezeigt.

Auszug Basisaktivität Beispiel									
		Parameter n				Parameter n+1			
		Fix	Min	Max	Tendenz	Fix	Min	Max	Tendenz
Zelle	p1	1	=f(p1)						
	p2	2		=f(p2)					
Anlagenkomponente 1a	p3	3							
	Zelltyp	Pouchzelle							
Anlagenkomponente 1b	Anschluss	Injektionsnadel							
	E_1_min	30mm	30 mm	100 mm					
Zwischenwerte	E_1_max	100mm							
	E_2	...							
Anlagenkomponente 1b	Anschluss	Gasdicht							
	E_1_min	40mm	40mm	80mm					
Auswahl	E_1_max	80mm							
	E_2	...							
Auswahl		Injektionsnadel	=MAX(f(p_1), 40 mm)	=MIN(f(p_2), 80 mm)					

Tabelle A.1: Beispielhafter Auszug aus einer Parametrisierungstabelle

# Anhang

Zielgrößen	Vorgabe	Gewichtung	Einstellgrößen								
			Prozessraumdruck		Zellinnendruck		Temperatur		Einfüllrate		
			Polarität	Tend.	Polarität	Tend.	Polarität	Tend.	Polarität	Tend.	
Befüllen vorbereiten	Masse Elektrolyt in Zellkörper	n.v.	0.00	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0
	Masse Elektrolyt in Totvolumen	n.v.	0.00	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0
	benetzte Seitenflächen	n.v.	0.00	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0
	Masse Gas in Zellkörper	-1	0.50	n.v.	0	1	-1	n.v.	0	n.v.	0
	Masse Gas in Totvolumen	-1	0.50	n.v.	0	1	-1	n.v.	0	n.v.	0
	Verlust Elektrolyt	n.v.	0.00	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0	n.v.	0
Tendenz zur Parametrisierung				0		-1		0		0	
Befüllen	Masse Elektrolyt in Zellkörper	1	0.13	1	1	-1	-1	n.v.	0	0	0
	Masse Elektrolyt in Totvolumen	1	0.33	1	1	-1	-1	n.v.	0	1	1
	benetzte Seitenflächen	1	0.20	1	1	-1	-1	n.v.	0	1	1
	Masse Gas in Zellkörper	-1	0.07	-1	1	1	-1	n.v.	0	0	0
	Masse Gas in Totvolumen	-1	0.00	1	-1	-1	1	n.v.	0	0	0
	Verlust Elektrolyt	-1	0.27	1	-1	-1	1	n.v.	0	1	-1
Tendenz zur Parametrisierung				0.47		-0.47		0		0.27	
Stimulation nach Befüllen	Masse Elektrolyt in Zellkörper	1	0.32	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Masse Elektrolyt in Totvolumen	-1	0.25	-1	1	1	-1	-1	1	n.v.	0
	benetzte Seitenflächen	1	0.14	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Masse Gas in Zellkörper	-1	0.21	-1	1	1	-1	-1	1	n.v.	0
	Masse Gas in Totvolumen	-1	0.00	1	-1	-1	1	1	-1	n.v.	0
	Verlust Elektrolyt	-1	0.07	-1	1	-1	1	1	-1	n.v.	0
Tendenz zur Parametrisierung				1.00		-0.86		0.86		0	
Siegehn vorbereiten	Masse Elektrolyt in Zellkörper	1	0.23	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Masse Elektrolyt in Totvolumen	-1	0.12	-1	1	1	-1	-1	1	n.v.	0
	benetzte Seitenflächen	1	0.00	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Masse Gas in Zellkörper	-1	0.27	-1	1	1	-1	-1	1	n.v.	0
	Masse Gas in Totvolumen	-1	0.27	1	-1	-1	1	1	-1	n.v.	0
	Verlust Elektrolyt	-1	0.12	-1	1	-1	1	1	-1	n.v.	0
Tendenz zur Parametrisierung				0.46		-0.23		0.23		0	
Siegehn	Masse Elektrolyt in Zellkörper	n. beeinfl.	0.00	1	0	-1	0	1	0	n.v.	0
	Masse Elektrolyt in Totvolumen	n. beeinfl.	0.00	-1	0	1	0	-1	0	n.v.	0
	benetzte Seitenflächen	n. beeinfl.	0.00	1	0	-1	0	1	0	n.v.	0
	Masse Gas in Zellkörper	n. beeinfl.	0.00	-1	0	1	0	-1	0	n.v.	0
	Masse Gas in Totvolumen	n. beeinfl.	0.00	1	0	-1	0	1	0	n.v.	0
	Verlust Elektrolyt	n.v.	0.00	-1	0	-1	0	1	0	n.v.	0
Tendenz zur Parametrisierung				0		0		0		0	
Stimulation nach Siegehn	Masse Elektrolyt in Zellkörper	1	0.35	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Masse Elektrolyt in Totvolumen	-1	0.15	-1	1	1	-1	-1	1	n.v.	0
	benetzte Seitenflächen	1	0	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Masse Gas in Zellkörper	-1	0.35	-1	1	1	-1	-1	1	n.v.	0
	Masse Gas in Totvolumen	1	0.15	1	1	-1	-1	1	1	n.v.	0
	Verlust Elektrolyt	n.v.	0	-1	0	-1	0	1	0	n.v.	0
Tendenz zur Parametrisierung				1		-1		1		0	

Tabelle A.2: Ermittlung der Empfehlungen zur Einstellung von Prozessparametern.  
 Nicht beeinflussbare Zielgrößen sind mit „n. beeinfl.“ gekennzeichnet,  
 nicht vorhandene Zielgrößen mit „n. v.“.