



TUM School of Engineering and Design

Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Schwefel-Zellen

Christian Maurer, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Rolf Witzmann
Prüfer: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen
2. Prof. Dr. Walter Commerell

Die Dissertation wurde am 27.09.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 15.11.2022 angenommen.

Abstract

Lithium-Schwefel ist eine vielversprechende Post-Lithium-Ionen-Batterietechnologie mit einer hohen theoretischen spezifischen Kapazität und Energie. In dieser Arbeit wurden Batteriezellen dieser Technologie charakterisiert und in einem 0-dimensionalen Modell physikochemisch modelliert. Die Charakterisierung untersuchte die Selbstentladung und die Ausgleichsströme zweier parallelgeschalteter Lithium-Schwefel-Zellen. Zu Beginn der Arbeit wurde zunächst das grundlegende Verhalten der Zelle beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf den multiplen Reaktionen des Reaktionsmechanismus, der eine Ausfällungsreaktion beinhaltet. Anschließend wurden bisherige Modellierungen der Technologie dargestellt. Darauf aufbauend wurde ein 0-dimensionales Modell entwickelt, dessen Kern die Keimbildung der Ausfällungsreaktion und das Keimwachstum ist. Dieses Modell wurde zur Untersuchung technologiespezifischer Phänomene verwendet. Dazu gehören der *Voltage-Dip*, das Kapazitätsverhalten während der Konstantstromentladung, das Recoveryverhalten und der Spannungspik zu Beginn eines Ladevorgangs. Anschließend wurde die Selbstentladung untersucht. Eine neue Methode zur kontinuierlichen Messung der Selbstentladung wurde entwickelt und durch eine potentiostatische diskrete Messung validiert. Während der kontinuierlichen Selbstentladung wurde ein Selbstentladeplateau gemessen. Die Messung der kontinuierlichen Selbstentladung bei multiplen Temperaturen ermöglichte die Berechnung der Aktivierungsenergie der Selbstentladungsreaktionen. Schließlich wurde der Ausgleichsstrom zwischen zwei Zellen gemessen und analysiert. Dieser weist eine hohe Abhängigkeit von der ausgefällten Stoffmenge auf. Die Mitkopplung im unteren Plateau führt zum Ladezustandsdrift der Zellen.

Lithium-Sulfur is a promising Post-Lithium-Ion energy storage technology with very high theoretical limits in terms of specific capacity and specific energy. This thesis models a 0-dimensional physicochemical battery model. Furthermore, the technology is electrically characterized. During the characterization the cell inherent self-discharge current and the current distribution between two cells is analyzed. In the first chapters, the fundamental theories are described. Herein, the main focus is on the multiple reaction mechanism, which additionally consists of a precipitation reaction. Furthermore, the state of the art in modeling Lithium-Sulfur cells is presented. This leads to the development of a 0-dimensional model consisting of nucleation, growth and averaging of precipitated species. This model is used to investigate Lithium-Sulfur specific phenomena like the *voltage-dip*, constant current capacity behavior, capacity recovery or the voltage peak at the start of charging. Further, the cells self-discharge is investigated. Therefore, a novel continuous self-discharge current measurement method is developed. The results are validated by potentiostatic direct measurements. A self-discharge plateau is measured during the continuous self-discharge measurement. The self-discharge measurement at different temperatures enables the activation energy calculation of these parasitic reactions. Finally, the current distribution between two cells is measured and analyzed. The current distribution is highly dependent on the initial amount of precipitated species at the start of discharge. The partial positive-feedback during the lower plateau leads to state of charge drifts.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Publikationen	VII
Abkürzungen	IX
Symbole	XI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Forschungsfragestellung	2
1.3 Struktur dieser Arbeit	3
2 Lithium-Schwefel-Technologie	5
2.1 Aufbau einer Lithium-Schwefel-Zelle	5
2.2 Elektrochemischer Reaktionsmechanismus	7
2.3 Ausfällungsreaktionen	11
2.4 Materialien	13
2.5 Shuttle-Effekt	15
2.6 Schwefelausnutzung	17
2.7 Impedanz	19
2.8 Parallelschaltung	21
3 Stand der Modellierung von Lithium-Schwefel-Zellen	27
3.1 Klassifizierung der Modellkategorien	27
3.2 Elektrisches Ersatzschaltbild	28
3.3 Physikochemische Modellbildung	29
3.3.1 Grundlagen elektrochemischer Modelle	29
3.3.2 Modelle	34
3.4 Selbstentladungsmodell	39

4	Mess- und Analysetechnik	41
4.1	Equipment der experimentellen Untersuchung	41
4.1.1	Zelle	41
4.1.2	Prüfstand	42
4.2	Grundsätzliche Analysetechniken	42
4.3	Analysemethoden	43
4.3.1	Recovery-Effekt	43
4.3.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	44
4.3.3	Strompulse	48
4.3.4	Differentielle Spannungsanalyse	49
4.4	Simulationstool	50
5	Physikochemisches Modell	51
5.1	Modellbildung	51
5.1.1	Reaktionsmechanismus	51
5.1.2	Ausfällung	52
5.1.3	Ladungsdurchtritt	55
5.1.4	Diffusion	56
5.1.5	Klemmspannung	59
5.1.6	Anfangswerte	59
5.2	Simulation	60
5.2.1	Konstantstromentladung	60
5.2.2	Sättigungskonzentration	65
5.2.3	Recovery-Effekt	66
5.2.4	Ladevorgang	71
5.2.5	Zyklisierung	74
5.2.6	Temperatur	75

6 Selbstentladung	79
6.1 Messmethode	79
6.1.1 Direkte Shuttlestrom Messmethode	79
6.1.2 Kontinuierliche Shuttlestrom Messmethode	80
6.2 Offene Zellspannung	82
6.3 Kontinuierliche Selbstentladung	84
6.3.1 Selbstladestromplateau	84
6.3.2 Validierung des kontinuierlichen Selbstladestroms	85
6.3.3 Transiente Ausgleichszeiten des direkten Selbstladestroms	87
6.4 Aktivierungsenergie	88
7 Ausgleichsströme paralleler Lithium-Schwefel-Zellen	91
7.1 Messmethode der Stromaufteilung	91
7.1.1 Messschaltung	92
7.1.2 Messmethode Fehlerbetrachtung	93
7.2 Messergebnisse	94
7.2.1 Grundsätzliche Einflussgrößen	95
7.2.2 Entladung	97
8 Zusammenfassung	103
Anhang	117
A Datenblatt Lithium-Schwefel-Zelle	117
B Modellparameter	120

Danksagung

Denn wir sind seine Schöpfung, erschaffen in Christus Jesus zu guten Werken, die Gott zuvor bereitet hat, damit wir in ihnen wandeln sollen.

Epheser 2, 10 (SCH2000)

Mein erster und höchster Dank gehört meinem Herrn Jesus Christus, durch dessen Gnade und Liebe ich erlöst und errettet bin. Danke für die Gnade, mein Studium und diese Promotion erfolgreich abzuschließen. Es ist ein Geschenk, Kind Gottes sein zu dürfen. Ich bin dankbar für das große und kleine Eingreifen Gottes, das mich heute noch in Staunen versetzt. Es war ein Wunder, die Lithium-Schwefel-Zellen, auf denen diese Arbeit basiert, zur Verfügung gestellt bekommen zu haben. Während dieser Zeit wurde ich stets von seiner unbeschreiblichen Liebe und Gnade getragen, die ich jeden Tag aufs Neue erfahre.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Professor Andreas Jossen, der mir die Möglichkeit gegeben hat, am Lehrstuhl für Elektrische Energiespeicher (EES) der TUM als externer Doktorand zu promovieren und diese Arbeit betreute. Vielen Dank für die vielen Impulse sowie die schnelle und analytische Auffassungsgabe, die jedes Gespräch mit neuen Ideen bereicherte. Ein weiterer besonderer Dank gilt Professor Walter Commerell, der die Promotion an der Technischen Hochschule Ulm (THU) begleitete und den Kontakt zu Herrn Jossen herstellte. Vielen Dank für die Freiheiten und die Unterstützung während dieser Arbeit. Ich bedanke mich bei meinem Mentor Claus Kröger, der mich stets unterstützte und ein offenes Ohr hatte. Ich bedanke mich bei Andreas Hintennach für das Bereitstellen der Lithium-Schwefel-Zellen. Ohne ihn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bin dankbar für die Zeit und das Investment dieser beiden Personen, die leider während der Promotionszeit unverhofft verstarben.

Ein großer Dank gilt den Instituten für Fahrzeugsystemtechnik (IFS) und Energie- und Antriebstechnik (IEA) mit allen seinen Mitarbeitern, die mich stets unterstützt haben in der Durchführung dieser Arbeit und offen für kreative Lösungen waren. Ich bedanke mich herzlichst bei den Studenten der THU und den Mitarbeitern des EES, die diese Arbeit bereichernd vorangetrieben haben.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meiner Frau Anja, für die stetige Unterstützung, das kontinuierliche Tragen im Gebet, ihre Flexibilität und Toleranz in stressigen Zeiten. Letztlich bedanke ich mich besonders herzlich bei Jan Dentler, der mir stets beratend und unterstützend zur Seite stand und so manchen Stress und Ärger pufferte. Ebenfalls bin ich meinen Eltern Willi und Christa, meinen Geschwistern und meiner restlichen Familie dankbar für die fortwährende Unterstützung in dieser Zeit.

Zu guter Letzt bedanke ich mich herzlichst bei allen Teilnehmern meines Hauskreises in Ulm, die mich in beständigem Gebet getragen haben. Danke an all die lieben Menschen, die ich in dieser Zeit kennen lernen durfte und die mich bewusst oder unbewusst unterstützt haben.

Lörrach, den 27.09.2022

Christian Maurer

Seid in allem dankbar; denn das ist der Wille Gottes in Christus Jesus für euch.

1. Thessalonicher 5,18 (SCH2000)

Publikationen

Peer Reviewed

- I. **Maurer, C.**; Commerell, W.; Hintennach, A.; Jossen, A.: *Continuous Shuttle Current Measurement Method for Lithium Sulfur Cells*, *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (9), 90534 (2020).

Konferenzbeitrag

- I. **Maurer, C.**; Commerell, W.; Hintennach, A.; Jossen, A.: *Capacity Recovery Effect in Lithium Sulfur Batteries for Electric Vehicles*, *World Electric Vehicle Journal*, 9 (2), 34 (2018).

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic/scanning force microscope</i>)
BMS	Batteriemanagementsystem
CC	galvanostatisch (engl. <i>constant current</i>)
CE	coulombsche Effizienz
CPE	konstantes Phasenelement (engl. <i>constant phase element</i>)
C/S	Kohlenstoff-Schwefel
CV	potentiostatisch (engl. <i>constant voltage</i>)
DME	Dimethylether
DGL	Differentialgleichung
DOI	Digitaler Objektbezeichner (engl. <i>digital object identifier</i>)
DOL	Dioxolan
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. <i>distribution of relaxation times</i>)
DVA	differentielle Spannungsanalyse (engl. <i>differential voltage analysis</i>)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
E/S	Gewichtsverhältnis Elektrolyt zu Schwefel
ESB	elektrisches Ersatzschaltbild
FEM	Finite-Element-Methode
FVM	Finite-Volumen-Methode
Li-Ionen	Lithium-Ionen
Li-S	Lithium-Schwefel
OCV	offene Zellspannung (engl. <i>open circuit voltage</i>)
SEI	solid electrolyte interphase
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. <i>scanning electron microscope</i>)
SoC	Ladezustand (engl. <i>State of Charge</i>)
SoH	Gesundheitszustand (engl. <i>State of Health</i>)
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-Ray Diffraction</i>)
ZARC	ZARC Impedanz Bogen Elemente

Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
Variablen		
a		Aktivität
a_v	$\frac{m^2}{m^3}$	spezifische Oberfläche der Kathode
A	m^2	Oberfläche
A		Frequenzfaktor
A_{FV}	m^2	Fläche eines Finiten-Volumen-Elementes
c	$\frac{mol}{m^3}$	Konzentration
C	F	Kapazität
C	$\frac{1}{h_2}$	C-Rate
D	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskonstante
e	C	Elektronen, Elementarladung = $1.60217 \cdot 10^{-19} C$
e		Eulersche Zahl = 2.71828
E_a	$\frac{J}{mol}$	Aktivierungsenergie
f	Hz	Frequenz
F	$\frac{As}{mol}$	Faradaykonstante = $96485.33 As mol^{-1}$
G	J	Gibbs-Energie, Freie Enthalpie
H	J	Enthalpie
i	A	Strom
\hat{i}	A	Stromamplitude
j		imaginäre Einheit
j	$\frac{A}{m^2}$	Stromdichte
j_0	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte
k	$\frac{J}{K}$	Boltzmann-Konstante
k_p	$\frac{m^7}{mol^2 s}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Ausfällung Li_2S
k_M		Proportionalitätskonstante der Migrationsspannung
K_L	$\frac{mol^3}{m^9}$	Löslichkeitsprodukt Li_2S
l	m	Länge
m	g	Masse
m		Substitutionsvariable
M	$\frac{g}{mol}$	molare Masse
n	mol	Stoffmenge
\vec{n}		Normalenvektor der Flussrichtung
N_0	$\frac{1}{s}$	Proportionalitätskonstante der Keimbildung
N_k		Anzahl Keime
N_A	$\frac{1}{mol}$	Avogadro-Konstante = $6.0221 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
N_D	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$	Konzentrationsstrom Diffusion
N_M	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$	Konzentrationsstrom Migration
N_{NP}	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$	Konzentrationsstrom Nernst-Planck
Q	As	Ladung, Kapazität

Symbol	Einheit	Beschreibung
r	m	Radius
r	$\frac{mol}{m^2}$	Reaktionsrate
R	Ω	ohmscher Widerstand
R	$\frac{J}{mol \cdot K}$	universelle Gaskonstante
S	$\frac{J}{K}$	Entropie
S		Übersättigung
SoC		Ladezustand
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
u	$\frac{m}{s}$	Beweglichkeit Ionen
u	V	Spannung
\hat{u}	V	Spannungsamplitude
u_N	V	Nernstspannung
U^0	V	Standardbezugspotential
v		stöchiometrischer Koeffizient
V	m^3	Volumen
V_m	$\frac{m^3}{mol}$	molares Volumen
x	m	Domain 1. Dimension
y	m	Domain 2. Dimension
z_r		Elektronen der Reaktion r
z_s		Ladungszahl der Ionen der Spezies s
Z	Ω	Impedanz
Griechische Buchstaben		
α		Ladungsdurchtrittskoeffizient
γ	$\frac{J}{m^2}$	freie Oberflächenenergie
Γ		exponentielle Proportionalitätskonstante der Keimbildung
Δ		Differenz
ϵ		Porosität
η	V	Überspannung
Θ		Bedeckungsgrad
μ	$\frac{J}{mol}$	chemisches und elektrochemisches Potential
π		Kreiszahl
ρ	$\frac{g}{cm^3}$	Dichte
ρ	$\frac{1}{\Omega m}$	elektrische Leitfähigkeit
τ	s	Zeitkonstante
φ	V	allgemeines elektrisches Potential
ϕ	$\frac{mol}{m^2 s}$	Kantenfluss in Finiten-Volumen-Elemente
Φ	V	Phasenwinkel
Subscript		
1, 2		Zellindex, Reaktionsindex
ac		EIS-Messung
C		Kohlenstoff
cat		Kathode
$cell$		Zelle

Symbol	Einheit	Beschreibung
<i>cha</i>		laden
<i>con</i>		Kontaktierung
<i>cont</i>		kontinuierlich
<i>cyc</i>		Zyklus
<i>dc</i>		Pulsstrommessung
<i>diff</i>		Differenz
<i>dip</i>		Voltage-Dip
<i>dis</i>		entladen
<i>disc</i>		diskret
<i>dl</i>		Doppelschicht
<i>el</i>		Elektrolyt
<i>end</i>		Ende
<i>env</i>		Umgebung
<i>eff</i>		effektiv
<i>FV</i>		Durchtrittsebene
<i>G</i>		Ghost-Zelle
<i>i</i>		Strom
<i>im</i>		imaginär
<i>k</i>		Volumenelementindex
(<i>l</i>)		flüssig
<i>lim</i>		Limit
<i>max</i>		maximal
<i>min</i>		minimal
<i>OCV</i>		Ruhepotential
<i>off</i>		Offset
<i>ohm</i>		realer (ohmscher) Widerstand
<i>ox</i>		Oxidation
<i>p</i>		Kante der Finite-Volumen-Elemente
<i>p</i>		Ausfällung
<i>r</i>		Reaktionsindex
<i>re</i>		real
<i>rec</i>		recovery
<i>red</i>		Reduktion
(<i>s</i>)		fest
<i>s</i>		Speziesindex
<i>sep</i>		Separator
<i>self</i>		Selbstentladung
<i>step</i>		Sprung
<i>sulfur</i>		Schwefel
<i>total</i>		gesamt
<i>u</i>		Spannung
Superscript		
+		positive Ladung des Kations
-		negative Ladung des Anions
0		Anfangs- oder Standardwert

Symbol	Einheit	Beschreibung
μ_0		Gleichgewichtszustand (Nernstpotential)
A		Oberfläche
S		Sättigung
V		Volumen

1

Einleitung

Die Batterie ist eine Schlüsseltechnologie in der Energiespeicherung. Heutzutage werden Batteriespeicher sowohl in mobilen als auch stationären Anwendungen verwendet. Dabei reichen die Anwendungen von mobilen Endgeräten, Powertools über Automobilspeicher bis zu großen stationären Netzspeichern. Bedingt durch den technologischen Fortschritt sind besonders im Bereich der mobilen Anwendung energiedichtere und leistungsfähigere Speicher notwendig, die zudem kostengünstig sind. Ein Durchbruch der modernen Batteriespeichertechnologie gelang Sony 1991 in der Kamera CCD-TR1 8 mm mit der Lithium-Ionen (Li-Ionen)-Batterie [114].

1.1 Motivation

Die Anforderungen der einzelnen Anwendungen an den Energiespeicher unterscheiden sich in Energiedichte, Leistungsdichte, Lebensdauer, Kosten und Sicherheit. Die Erfüllung dieser Anforderungen erfordert

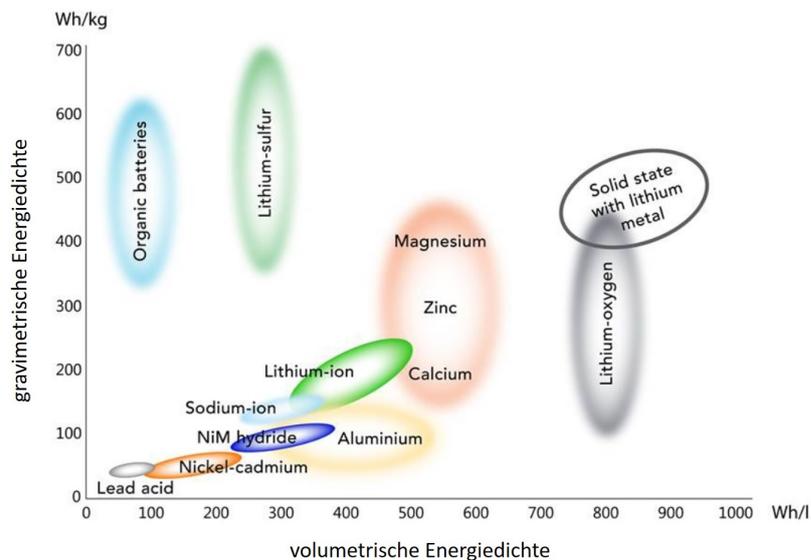


Abbildung 1.1: Gravimetrische und volumetrische Energie aktueller kommerzieller Batterien und Zielsetzungen zukünftiger Batterietechnologien aus [8].

neue Post-Li-Ionen-Batterietechnologien. In Abbildung 1.1 ist die volumetrische und die gravimetrische



Energiedichte der aktuellen sowie Post-Li-Ionen-Batterietechnologien dargestellt. Die Lithium-Schwefel (Li-S)-Technologie ist mit einer theoretischen gravimetrischen Energie von 2600 Wh kg^{-1} ein potentieller Nachfolger der Li-Ionen-Technologie. Die erste Li-S-Zelle wurde bereits Anfang der 60er-Jahre entdeckt und patentiert [49]. Der Erfolg der Li-Ionen-Batterie in den 90er-Jahren brachte die Forschung der Li-S-Batterie praktisch zum Stillstand [133]. Die potentiell höhere Energiedichte macht diese Technologie heutzutage wieder zu einem interessanten Post-Li-Ionen-Kandidat. Die erreichbare gravimetrische Energiedichte wird auf $400 - 600 \text{ Wh kg}^{-1}$ geschätzt [133]. Überdies hat diese Technologie den Vorteil potentiell niedriger Zellkosten. Dies ist zum einen auf die höhere Energiedichte zurückzuführen, wodurch vergleichsweise weniger aktives Material benötigt wird. Zum anderen ist die Schlüsselkomponente Schwefel ein günstiger Rohstoff [126, S. 276].

In den letzten Jahren häuften sich sicherheitsrelevante Unfälle durch Li-Ionen-Zellen. Dazu gehören ein Rückruf der Galaxy Note 7 Smartphones von Samsung sowie Batterien im Tesla, die in Flammen aufgingen [126, S. 276]. Die Li-S-Technologie konnte einen Nagel-Kurzschluss test bestehen durch die Wahl eines geeigneten Elektrolyten und dank der internen Lithium-Sulfid-Schutzschicht [57, 126]. In diesem Test wurde eine 16 Ah Zelle verwendet, die während des Kurzschlusses betrieben wurde. Nach dem Kurzschluss war eine weitere Entladung der Zelle möglich. Während des Kurzschlusses wurde eine maximale Temperaturerhöhung von 10 K gemessen. Zuletzt ist der Umwelteinfluss der Technologie verglichen mit der aktuellen Li-Ionen-Technologie geringer, da Schwefel anstatt Schwermetalle wie beispielsweise Cobalt verwendet wird [126, S. 278].

Trotz intensiver Forschung in den letzten 10 Jahren hat die Li-S-Zelle viele ungeklärte Fragestellungen in ihrer Funktionsweise. Zur Klärung dieser Fragestellungen wurden vornehmlich Materialkombinationen und das Zelldesign untersucht. Im Bereich der Anwendbarkeit der Zelle wurde weit weniger Forschung betrieben. Für Forschungszwecke sind erste kommerzielle Pouch-Zellen von der Firma Oxis Energy verfügbar. Der Erfolg der Technologie erfordert neben der Optimierung auf Zellebene die Charakterisierung und Modellierung der Batterie zur Anwendung in Machbarkeitsstudien und Engineeringfragestellungen.

1.2 Forschungsfragestellung

Der komplexe Reaktionsmechanismus der Li-S-Zelle ist bisher unvollständig verstanden und untersucht. Die aktuelle Forschung fokussiert sich daher hauptsächlich auf das chemische Verständnis der Reaktionen in der Batteriezelle. Eine erfolgreiche kommerzielle Anwendung benötigt neben dieser detaillierten chemischen Perspektive eine anwendungsorientierte Perspektive großformatiger Li-S-Pouchzellen. Das elektrische Verhalten sowie lokales, thermisches und mechanisches Verhalten großformatiger Li-S-Zellen ist stark belastungsabhängig. Das Verhalten dieser Abhängigkeiten wurde bisher unzureichend untersucht.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Modellierung verschiedener technologiespezifischer Effekte, der Vermessung der Selbstentladung und der Vermessung der Parallelschaltung großformatiger Li-S-Pouch-Zellen.

Modellierung Jede Simulation benötigt ein grundlegendes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse. In der Applikation wird die Batterie als Speicher zum Betrieb der Applikation verwendet. Die Entwicklung neuer Produkt benötigt dabei die Simulation des Produkts inklusive Batteriespeicher. Aus diesem Grund ist ein Kernthema der Arbeit die Modellierung der grundlegenden physikalischen und chemischen Prozesse in einem ressourcenschonenden Simulationsmodell.

Selbstentladung Die bisherige Forschung der Selbstentladung untersucht hauptsächlich das chemische Verhalten des Selbstentladeprozesses. Aus Anwendungssicht ist eine kontinuierliche Quantifizierung der Selbstentladung unabdingbar. In dieser Arbeit wird die Selbstentladung untersucht und eine Methode zur kontinuierlichen Vermessung der Selbstentladung entwickelt.

Parallelschaltung Ein sehr praktischer Anwendungsfall ist das parallele Verschalten mehrerer Zellen, um den Betriebsstrom zu erhöhen. Das Verhalten der einzelnen Zellen ist dabei besonders für größere Entladeströme von Interesse, um entsprechende Lade- und Entladestrategien im Batteriemanagementsystem (BMS) zu entwickeln. Grundlage hierfür ist die niederohmige Vermessung und Interpretation der Ausgleichsströme zwischen zwei Zellen.

Die Temperatur, die für die Applikation eine weitere wichtige Einflussgröße ist, wird in dieser Arbeit nur am Rand betrachtet.

1.3 Struktur dieser Arbeit

Der Aufbau der Arbeit ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Die Kapitel 2 und 3 zeigen den aktuellen Stand der Technik. In Kapitel 4 wird die Methodik der Untersuchungen gezeigt und in den Kapiteln 5 bis 7 werden die Ergebnisse der Arbeit präsentiert. Schließlich wird in Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick geschlossen.

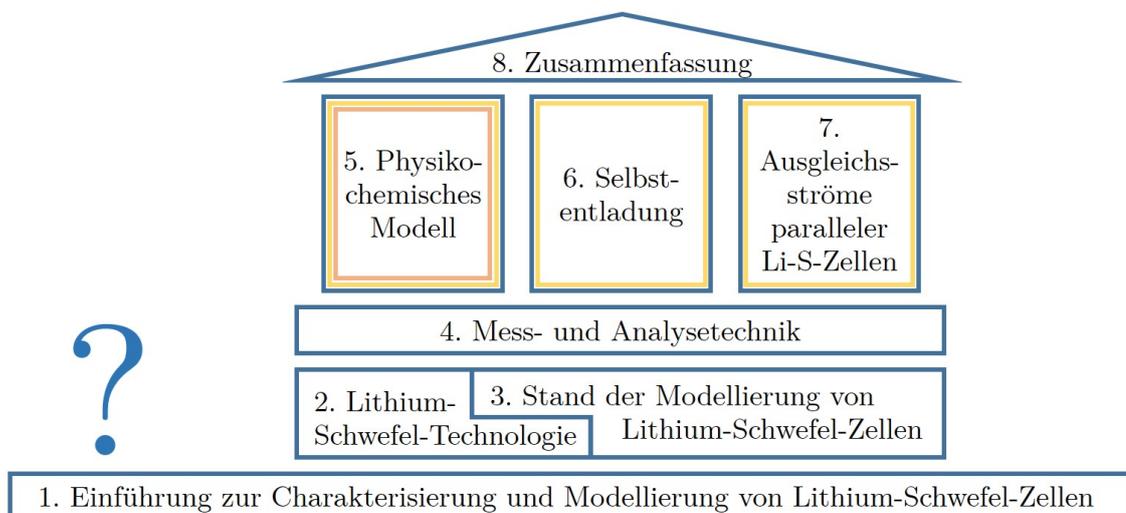


Abbildung 1.2: Aufbau der Arbeit. (gelb) Charakterisierung und (rot) Modellierung der Li-S-Zelle.

Zusammenfassend bilden damit die Kapitel 2 – 4 das Fundament der Untersuchung. Im Kapitel 5 wird die Zelle charakterisiert und modelliert. In den Kapiteln 6 – 7 werden weitere Zellphänomene charakterisiert. Im Folgenden werden die Inhalte der Kapitel näher beschrieben.

Kapitel 2 präsentiert die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen der Li-S-Technologie anhand der aktuellen Literatur. Ein zentrales Thema ist dabei der Reaktionsmechanismus. Neben den Li-S-Grundlagen werden Grundlagen der Parallelschaltung beschrieben.



Kapitel 3 baut darauf auf und beschreibt den aktuellen Stand der Modellierung der Li-S-Technologie. Einerseits werden die einzelnen Modelle verglichen. Andererseits werden grundlegende physikalische und chemische Zusammenhänge beschrieben.

Kapitel 4 beschreibt die Mess- und Analysemethoden, die in der Arbeit verwendet werden. Darin werden die Zelle und der Prüfstand beschrieben. Weiterhin werden standardisierte Methoden und Prüfzyklen zur Kapazitätsuntersuchung eingeführt. Abschließend wird das verwendete Simulationstool beschrieben.

Kapitel 5 untersucht vereinfachte Modellansätze für den komplexen Reaktionsmechanismus der Li-S-Zelle. Entsprechend Abbildung 1.2 werden die wichtigsten Effekte charakterisiert, modelliert und schließlich simuliert. Zu diesen Effekten gehören die Ausfällungsreaktion, die Polysulfiddiffusion, das Recoveryverhalten und die Spannungsspitze zu Beginn eines Ladevorgangs.

Kapitel 6 zeigt eine Methode zur kontinuierlichen Messung der Selbstentladung. Diese wird mit bestehenden Verfahren verglichen und die Aktivierungsenergie der Selbstentladungsreaktionen bestimmt.

Kapitel 7 zeigt den Messaufbau und die Ergebnisse der niederohmigen Parallelschaltung zweier Li-S-Zellen. Mittelpunkt der Untersuchung sind die Ausgleichsströme und der damit verbundene Ladezustand (engl. *State of Charge*) (SoC)-Drift der Zellen.

Kapitel 8 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick über die mögliche Fortführung der Forschung.

Lithium-Schwefel-Technologie

Dieses Kapitel präsentiert die wesentlichen Grundlagen der Li-S-Zelle. Darin werden deren Aufbau, Funktionsweise und Materialien beschrieben. Darauf aufbauend werden die Grundlagen der Ausfällungsreaktion und der damit verbundenen Schwefelausnutzung beschrieben. Mit dem Shuttle-Effekt wird der primäre parasitäre Reaktionsmechanismus der Technologie dargestellt. Schließlich werden die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen der Zellimpedanz und der Parallelschaltung beschrieben.

2.1 Aufbau einer Lithium-Schwefel-Zelle

Abbildung 2.1 zeigt den typischen schematischen Aufbau einer Li-S-Zelle unabhängig vom verwendeten Zelltyp.

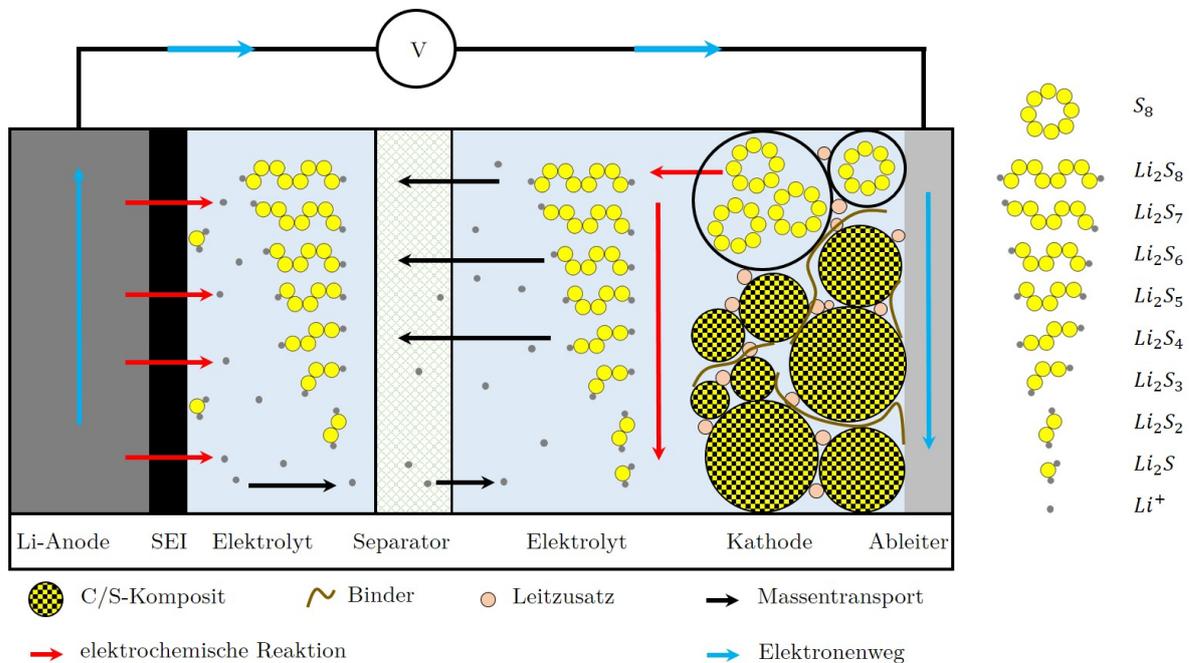


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Li-S-Zelle.

Eine Batterie besteht aus zwei Elektroden. Jede Elektrode setzt sich aus einer elektrochemischen Halbzelle zusammen, die mit einem Elektrolyten durchsetzt ist. Der Elektrolyt ermöglicht eine ionische



Leitung. Die Elektroden werden von einem Separator getrennt, der die interne Elektronenleitung zwischen den beiden Elektroden verhindert [44]. Der Separator sowie die Elektroden bestehen häufig aus porösen Strukturen, die vom Elektrolyten durchsetzt sind. Diese Strukturen ermöglichen eine hohe Speicherdichte bei gleichzeitiger großer Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Im Entladefall einer Batteriezelle dient die Anode als Elektronendonator und gibt Elektronen ab (Oxidation). Die Kathode dagegen dient als Elektronenakzeptor und nimmt Elektronen auf (Reduktion). In der Batterieforschung bleibt die Konvention der Kathode als positive Elektrode unabhängig von der Reaktionsrichtung erhalten.



Bei Li-S-Zellen besteht die Anode aus festem metallischem Lithium. Abhängig vom Zelldesign ist dieser gleichzeitig der Stromableiter der negativen Elektrode. Alternativ wird als Stromableiter eine zusätzliche dünne Kupferfolie verwendet [126]. Metallisches Lithium enthält keine poröse Struktur und eignet sich aufgrund seiner hohen theoretischen spezifischen Kapazität von 3860 mAh g^{-1} und dem niedrigsten elektrochemischen Potential für die Anodenelektrode [132]. Die Kathodenelektrode unterteilt sich dagegen in die Beschichtung (Komposit) und einen separaten Stromableiter. Für den Stromableiter der Kathode wird häufig Aluminium verwendet. Dieses besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe elektrochemische Stabilität [28]. Aufgrund der isolierenden Eigenschaft von Schwefel [7] wird im Komposit eine Kohlenstoffstruktur verwendet, in die der Schwefel eingelagert ist. Dieses Kohlenstoff-Schwefel (C/S)-Komposit hat multiple Aufgaben. An der leitfähigen Oberfläche des Kohlenstoffs findet die elektrochemische Umwandlung des Schwefels statt. Die poröse Kohlenstoffstruktur bietet Volumen für den Schwefel und den Elektrolyten. Zudem dient sie der mechanischen Stabilität bei Volumenänderungen während des Betriebs der Zelle. Die mechanische Integrität wird durch Binder weiter erhöht. Daher ist das Komposit wegweisend für die erhöhte Zyklenstabilität der Li-S-Chemie [60]. Die Leitfähigkeit wird durch Leitsalze im Elektrolyten zusätzlich erhöht. Der verwendete Schwefel in der Kathode besitzt in Wasser sowie in vielen polaren Elektrolytlösungsmitteln eine geringe Löslichkeit [138]. Aus den genannten Gründen sind die Kathodenstruktur und das C/S-Komposit Bestandteil erhöhtem Forschungsaufkommen.

Der Separator verhindert den internen elektronischen Stromfluss von der Anode zur Kathode. Zum Schließen des Stromkreises muss der Separator entsprechend ionenleitend sein. Von zentraler Bedeutung ist die Rolle des Separators bei der Selbstentladung, siehe dazu Kapitel 2.5 *Shuttle-Effekt*.

Der Elektrolyt hat einen großen Einfluss auf den Betrieb und die Performance der Li-S-Zelle. Die Anforderungen an ihn sind eine hohe Leitfähigkeit, eine gute Löslichkeit des Schwefels und der Schwefel-Anionen, eine niedrige Viskosität sowie eine chemische und elektrochemische Stabilität gegenüber den Potentialen an der Grenzfläche der Elektrodenmaterialien [24]. Die hohe Leitfähigkeit und die geringe Viskosität reduzieren den ohmschen Widerstand der Zelle. Die Löslichkeit des Schwefels garantiert eine schnelle Redoxreaktion. Die Stabilität reduziert und verhindert unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten. Um alle Anforderungen zu erfüllen, werden Mischungen aus Elektrolyten und Zusätze in Form von Additiven eingesetzt.

Beim Zusammenbau und der folgenden Erstladung der Zelle formiert sich an der Anode die solid electrolyte interphase (SEI)-Deckschicht, die ungewollte Nebenreaktionen des metallischen Lithiums mit dem Elektrolyten verhindert. Diese Schicht ist Voraussetzung für einen reversiblen und stabilen Betrieb der Zelle. Zu diesem Zweck werden häufig Lithiumnitrate in Li-S-Zellen in Form von Additiven hinzugefügt.



Aufgrund des hohen Forschungsaufkommens im Bereich der Kathode und des Reaktionsmechanismus sind die meisten Li-S-Zellen Knopfzellen, die für spezifische Forschungszwecke gebaut werden. Daneben werden kleinformatige Pouchzellen für Forschungszwecke gebaut. Einer der wenigen Hersteller von großformatigen Pouchzellen für Forschungs- und Evaluationszwecken ist die Firma Oxis Energy.

In das Gehäuse werden in Li-Ionen-Zellen teilweise Sicherheitseinrichtungen eingebaut. Dazu gehören beispielsweise Stromunterbrechungseinheiten (CID, circuit/current interruption device) oder PTC-Elemente (positive temperature coefficient). Für Forschungszwecke wird darauf in bisherigen Li-S-Zellen verzichtet. Weiterhin konnte für diese Technologie eine hohe Sicherheit durch einen Nageltest nachgewiesen werden [57]. Die Selbstentladung (siehe Kapitel 2.5 *Shuttle-Effekt*) der Zelle verhindert zudem eine Überladung der Zelle.

2.2 Elektrochemischer Reaktionsmechanismus

Im Entladefall fließen Elektronen durch eine extern verbundene Last von der Anode zur Kathode. Ein interner elektronischer Stromfluss wird durch den Separator verhindert. Der Stromkreis wird durch einen internen Ionenfluss von Anionen zur Anode und/oder von Kationen zur Kathode geschlossen. Im Ladefall wird eine äußere Quelle angeschlossen, die den Strom- und Ionenfluss umkehrt. Ungeachtet der vergleichbaren Komplexität des Entlade- und Ladevorgangs [126, S. 151], wird im Folgenden vorrangig der Entladefall des Li-S-Reaktionsmechanismus betrachtet.

In einer Li-S-Zelle reagiert Lithium mit Schwefel. Gleichung 2.2 zeigt die gesamte Redoxreaktion des Schwefels mit Lithium zu Lithiumsulfid.



Die Oxidation des Anodenmaterials besteht aus einer einzigen Reaktion. Dies gilt ebenso für bisher verbreitete Batterietechnologien wie Blei-Säure-, Nickel-Metallhydrid- oder Li-Ionen-Batterien. Das metallische Lithium wird während der Entladung aufgelöst und fällt während der Ladung aus. Aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums ist die Anode durch eine SEI-Schicht geschützt. Dies verhindert unerwünschte Nebenreaktionen inklusive Verlust an Lithium und ist für den Betrieb essentiell. Außerdem beeinflusst diese Schicht die Reaktionskinetik des Lithiums und kann die Zellspannung reduzieren [126, S. 121]. Die Dicke der SEI-Schicht erhöht zudem den Innenwiderstand der Zelle. Natürliche Störstellen der glatten Anodenoberfläche dienen als Keimbildungspunkte, an denen das Lithium im Ladevorgang wurzelartig und moosartig wächst [45, 123, 126]. Dadurch werden die Oberfläche und die Porosität des Lithiums stark vergrößert. Die SEI-Schicht wird vom Elektrolyten zur Anode hin zunehmend dichter und kompakter [126, S. 122]. Ein dendritisches Wachstum des Lithiums, wie es häufig in Li-Ionen-Zellen auftritt, konnte bisher nicht nachgewiesen werden [126]. Das Lithiumwachstum vergrößert auf der einen Seite die Oberfläche und verbessert damit die Reaktivität der Anode. Auf der anderen Seite wird die SEI-Schicht wiederkehrend aufgebrochen und neu gebildet [126, 135]. Die Neubildung verbraucht unwiederbringlich Lithium sowie SEI-Schicht bildende Komponenten im Elektrolyten. Dieser Verbrauch kann zur Zerstörung der Lithium-Anode als Stromkollektor führen. Weiterhin kann die SEI-Schicht die Anode elektrisch isolieren [126]. Der dadurch entstehende Alterungsmechanismus erhöht den ohmschen Widerstand der Zelle [45]. Zur Reduktion dieser Alterung reduzierte Becking et al. die initialen Keimbildungspunkte der natürlichen SEI-Schicht durch eine gepresste und gerollte Zelle [12].

Abbildung 2.2 zeigt den typischen Verlauf der Klemmspannung einer Li-S-Zelle. Die Entladekurve

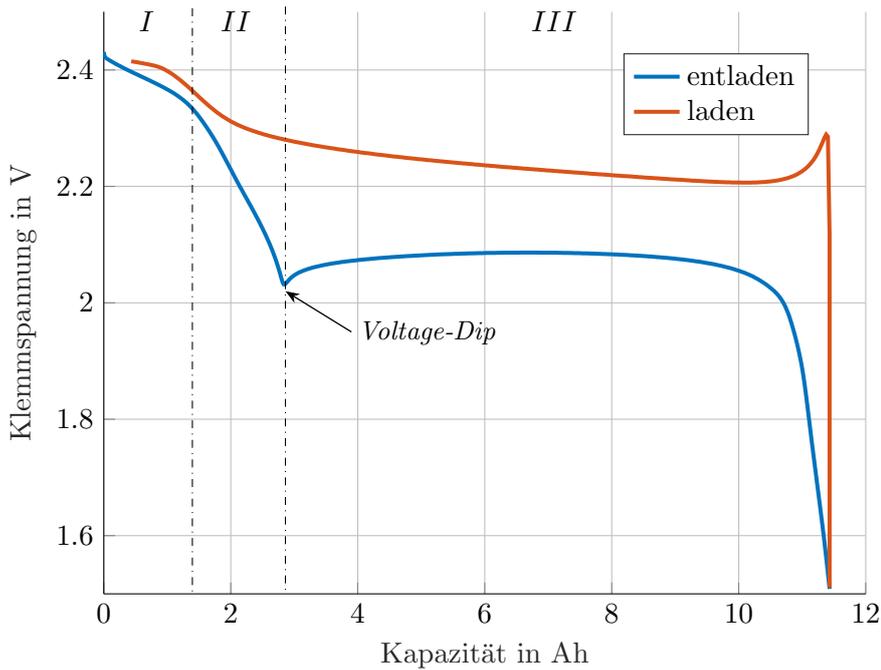


Abbildung 2.2: Lade- und Entladekennlinie einer Li-S-Zelle für einen Entladestrom von $i_{dis} = -0.5 A$ und einen Ladestrom von $i_{cha} = 1 A$ bei einer Umgebungstemperatur von $T_{env} = 25 ^\circ C$.

(blau) zeigt 2 Plateaus, die durch den sogenannten *Voltage-Dip* verbunden sind [83, 101, 112]. Das obere oder erste Plateau ist vor dem *Voltage-Dip*, das untere oder zweite entsprechend danach. Dieses Spannungsverhalten kommt durch die Aufteilung der Gesamtreaktion in Gleichung 2.2 in multiple Zwischenreaktionen zustande. Die darin enthaltenen Redoxreaktionen formen eine Mischelektrode mit einem Mischpotential [44, S. 237]. Zhang zeigte in seinen Ergebnissen eine geringe Veränderung des Elektrodenpotentials der Anode während der Zyklierung der Li-S-Zelle [136]. Aus diesem Grund ist das Verhalten der offene Zellspannung (engl. *open circuit voltage*) (OCV) hauptsächlich abhängig von den Reaktionen an der Kathode. Der Reaktionsmechanismus und damit die OCV ist dabei äußerst sensible gegenüber vielen Faktoren, wie dem Zelldesign, der Kathodenstruktur sowie der Zusammensetzung und Menge des Elektrolyten [113]. Unabhängig von den unterschiedlichen Reaktionspfaden lassen sich grundlegende Mechanismen beschreiben. Dem oberen und dem unteren Plateau lassen sich mittels Cyclovoltametrie Plateauspannungen zuordnen [133]. Bei dieser Zelle liegen die Plateauspannungen bei $2.35 V$ für das obere Plateau sowie bei $2.15 V$ für das untere Plateau. Die Ladekurve (rot) zeigt zu Beginn des Ladevorgangs einen charakteristischen Spannungsspeak. Anschließend steigt die Ladespannungskurve konstant bis zum oberen Plateau an, an dem sich der Spannungsgradient der Ladespannung dann nochmals erhöht.

In einer vollständig geladenen Zelle liegt der feste elementare Schwefel innerhalb des C/S-Komposits in der thermodynamisch stabilen orthorhombischen Schwefel (α -Schwefel) Form eines achtgliedrigen Rings (S_8) vor. Unabhängig davon hat Waluś et al. nach dem 2. Zyklus monoklinen Schwefel (β -Schwefel) mittels Röntgendiffraktometrie (engl. *X-Ray Diffraction*) (XRD) detektiert [122]. Diese kristalline Schwefelform ist weniger kompakt und normalerweise nur für Temperaturen $> 95.6 ^\circ C$ stabil. Daher ist dieses Ergebnis bemerkenswert. Durch rapide Abkühlung auf Raumtemperatur ist dieser monokline Schwefel für mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil [126]. Unabhängig davon wird angenommen,



dass während der Entladung der Schwefel aus der festen Phase im Elektrolyt gelöst (solvatisiert) wird (siehe Gleichung 2.3) und anschließend reduziert wird. Schwefel ist in aprotisch basierenden Elektrolyten, im Gegensatz zu polaren, sehr gut löslich [111]. Zu diesen Elektrolyten gehören unter anderem organische Elektrolyte.



Anschließend wird der gelöste Schwefel reduziert. In diesem Reaktionsschritt wird der achtgliedrige Ring aufgebrochen und zu Schwefelanionen (Polysulfide) (Li_2S_n , $2 \leq n \leq 8$) reduziert. Diese Polysulfidanionen sind im Elektrolyten gelöst. Das bedeutet, dass entgegen bisheriger Batterietechnologien in Li-S-Zellen das aktive Material in Form der Polysulfidanionen im Elektrolyten gelöst bzw. am Kohlenstoffwirtsgitter adsorbiert ist. Die Gibbs-Energien ΔG^0 der Polysulfidanionen unterschiedlicher Kettenlänge liegen nahe beieinander und bedingt deren Koexistenz innerhalb der Li-S-Zelle basierend auf multiplen chemischen Gleichgewichten [62]. Die parallele Reaktion der Anionen im oberen Plateau werden in der Literatur für gewöhnlich nochmals unterteilt in den flacheren Bereich zu Beginn der Entladung (*I* in Abbildung 2.2), in dem elementarer und/oder fester Schwefel existiert, und in den Bereich direkt vor dem *Voltage-Dip* (*II* in Abbildung 2.2), der einen steileren Spannungsgradienten hat und in dem keine feste aktive Spezies kathodenseitig mehr vorhanden ist. Das obere Plateau enthält mit $418 \text{ mAh } g_{sulfur}^{-1}$ etwa $1/4$ der gesamten Zellkapazität. Dies entspricht der Reduktion von S_8 nach S_4^{2-} [133]. Entsprechend enthält das untere Plateau eine Kapazität von $1256 \text{ mAh } g_{sulfur}^{-1}$, die der Kapazität der Reduktion von S_4^{2-} nach S^{2-} entspricht [126, S. 148].

Aufgrund des unvollständig bekannten Reaktionsmechanismus und der Abhängigkeit von vielen Parametern existieren sowohl aufeinanderfolgende, parallele und disproportionierende Reaktionsmechanismen zur Beschreibung des Li-S-Zellverhaltens [6]. Eine Disproportionierungsreaktion ist eine elektrisch neutrale elektrochemische Reaktion einer simultanen Oxidation und Reduktion gleichartiger Reaktionsteilnehmer, die zur stromlosen Stoffumwandlung führt.

Während der Zellentladung finden in den einzelnen Regionen unterschiedliche Reaktionen statt. Im oberen Plateau findet die Reduktion von S_8 nach S_4^{2-} statt. In der ersten Region des oberen Plateaus wird der gelöste Schwefel im Elektrolyten zu S_8^{2-} reduziert. Anschließend findet eine weitere Reduktion zu S_6^{2-} und S_4^{2-} statt entsprechend Gleichung 2.4 bis 2.6. Diese Reaktionen werden in der Literatur allgemein akzeptiert. Im Reaktionsmechanismus wurde bisher kein Nachweis der Anionen S_7^{2-} sowie S_5^{2-} gefunden. Dagegen werden die Anionen S_6^{2-} sowie S_4^{2-} als stabil angenommen [32].



Unabhängig davon nehmen Cuisinier et al. an, dass S_8^{2-} direkt zu S_6^{2-} reduziert wird. Damit wäre das Polysulfidanion S_8^{2-} ebenso instabil [26]. Dieses Ergebnis wird von der geringeren Gibbs-Energie der S_6^{2-} gegenüber den S_8^{2-} unterstützt [62]. Der Einfluss dieser Reaktion auf die Entladekapazität des Reaktionsmechanismus ist aufgrund der kleinen spezifische Kapazitätsdifferenz von $69.6 \text{ mAh } g_{sulfur}^{-1}$ gering und ermöglicht prinzipiell die Vernachlässigung der S_8^{2-} Anionen als Zwischenprodukt (siehe Abbildung 2.5).

Auf das obere Plateau folgt der *Voltage-Dip* und anschließend das untere Plateau. An diesem *Voltage-Dip* ist die Konzentration der S_4^{2-} Anionen maximal. Die Anionen werden entsprechend Gleichung 2.7 zu S^{2-} reduziert. Am charakteristischen *Voltage-Dip* ist die Konzentration der S^{2-} groß genug, um



in die unlösliche und isolierende feste Phase $Li_2S_{(s)}$ zu kristallisieren und auszufällen (siehe Kapitel 2.3 *Ausfällungsreaktionen*). Diese Ausfällung führt im Anschluss zu einer Anhebung der Spannung (siehe Abbildung 2.2) und damit zum *Voltage-Dip* [71]. Die fortwährende weitere Ausfällung im unteren Plateau resultiert im flachen unteren Plateau der OCV [71].



In der Literatur wird S_2^{2-} als Zwischenprodukt in der Reduktion von S_4^{2-} weitestgehend akzeptiert [126, S. 151]. Daraus ergibt sich ein paralleler Reaktionsmechanismus im unteren Plateau bestehend aus Gleichung 2.8 und Gleichung 2.9.



Auf der einen Seite wird die Kinetik der Reduktionen mit abnehmender Kettenlänge der Polysulfidionen langsamer. Auf der anderen Seite zeigt sich eine langsamere Diffusion von Li^+ durch das ausgefällte Li_2S , verbunden mit einer verlangsamten Redoxreaktion [126, S. 154]. Ausfällungen auf der leitfähigen Kohlenstoffstruktur führen zum sogenannten *pore-clogging*. Dabei werden Poren der Kohlenstoffstruktur durch die Ausfällung von Li_2S verstopft und der darin enthaltene Schwefel, Polysulfide und Elektrolyt eingeschlossen. Das eingeschlossene aktive Material kann an weiteren elektrochemischen Reaktionen nicht mehr teilnehmen. Während der fortschreitenden Entladung detektierte Waluś et al. eine zunehmende ausgefällte Menge an Li_2S [121, 122], das sehr gut zum Verhalten des *Voltage-Dips* des unteren Plateaus und den Simulationsergebnissen von Kumaresan et al. passt [71]. Die zunehmende Bedeckung der Kathode erhöht die Polarisationsspannung zum Ende der Entladung, die letztlich zum Erreichen der unteren Grenzspannung führt (siehe Abbildung 2.2). Aus diesem Grund wird eine vollständige Umwandlung des Schwefels in Li_2S selbst mit hohen Leitfähigkeitszusätzen selten erreicht [131].

Abbildung 2.3 zeigt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Wang et al. Dieser zeigt exemplarisch die Komplexität des Reaktionsmechanismus. Die oben genannten Reaktionen finden sich in dieser Übersicht wieder. Darüber hinaus gehen Wang et al. von einer zentralen Rolle des S_3^- Radikals aus. Demzufolge finden im oberen sowie im unteren Plateau Disproportionierungsreaktionen unter Beteiligung von S_6^{2-} Anionen und S_3^- Radikalen statt. Unabhängig davon wurde die Existenz von S_3^{2-} mehrfach nachgewiesen [3, 6, 78]. Diese Reaktionsmechanismen zeigen ein grobes allgemeines Bild der zellinternen Vorgänge einer Li-S-Zelle. Unabhängig davon ist Helen et al. eine direkte Reduktion von S_8 zu Li_2S_2 und weiter zu Li_2S gelungen. Dazu verwendete sie eine Kathode mit Ultramikroporen [48].

Innerhalb des Reaktionsmechanismus hat Li_2S eine zentrale Rolle in der Bildung der OCV. Das ausgefällte Li_2S wird während des Ladevorgangs oxidiert. Die vollständige Oxidation von Li_2S zu elementarem Schwefel [122] wird in der Literatur kontrovers zur unvollständigen Oxidation [30] diskutiert. Das feste ausgefällte Li_2S lässt sich aufgrund der geringen Löslichkeit sowie geringen elektrischen Leitfähigkeit äußerst schlecht oxidieren. Diese Oxidation ist daher wesentlich schwieriger als die Reduktion des Schwefels S_8 , der aufgrund seiner hohen Löslichkeit im Elektrolyt gut reduzierbar ist. Die Schwierigkeiten der Oxidation zeigen sich zu Beginn des Ladevorgangs im technologiespezifischen Spannungsspeak (siehe Abbildung 2.2).

Aufgrund der Komplexität der Reaktionsmechanismen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein einfacher Ansatz untersucht, um eine einfache Applikationsfähigkeit zu erreichen, der sowohl aus konsekutiven als auch aus parallelen Reaktionen besteht.

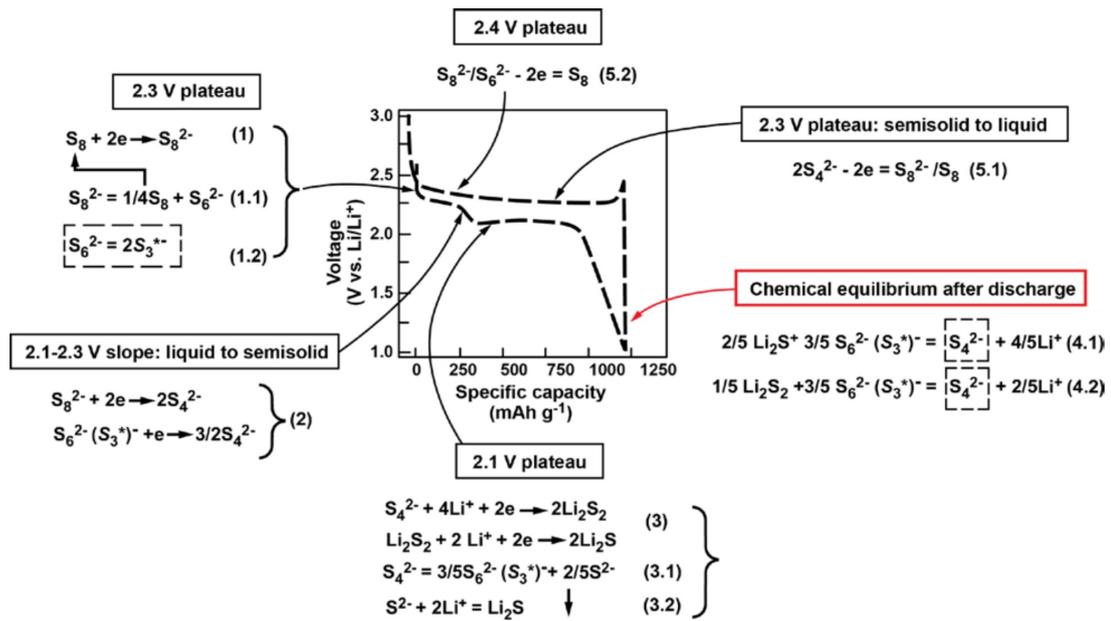


Abbildung 2.3: Redoxreaktionen in der Literatur entlang der Klemmspannung aus [124].

2.3 Ausfällungsreaktionen

Während des Betriebs einer Li-S-Zelle treten mehrere Ausfällungs- und Auflösungsreaktionen auf. Diese Reaktionen bestehen grundsätzlich aus einem heterogenen Gleichgewicht. Dabei liegt der ausfällende Stoff sowohl solvatisiert im Lösungsmittel vor als auch ausgefällt in seiner festen Phase. Die Gleichgewichtsreaktion ist in Gleichung 2.10 allgemein formuliert.



In dieser Reaktion sind die Stoffe $A_{(l)}^+$ und $B_{(l)}^-$ in einem Lösungsmittel gelöst und fallen im Produkt $A^+ B_{(s)}^-$ aus. Im dynamischen Gleichgewicht von Ausfällungsreaktionen bleibt die ausgefällte Stoffmenge konstant, da im zeitlichen Mittel die gleiche Stoffmenge gelöst und ausgefällt wird. Das Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion in Gleichung 2.11 vereinfacht sich aufgrund der konstanten Konzentration eines Feststoffes, die mit 1 definiert ist.

$$K_L = \frac{c_{A_{(l)}^+} \cdot c_{B_{(l)}^-}}{c_{A^+ B_{(s)}^-}} = c_{A_{(l)}^+} \cdot c_{B_{(l)}^-} \quad (2.11)$$

Die Konstante K_L ist das Löslichkeitsprodukt der Ausfällungsreaktion und abhängig von den Konzentrationen der gelösten Stoffe im dynamischen Gleichgewicht.

Eine Übersättigung der Konzentration der solvatisierten Ionen über das Löslichkeitsprodukt führt zur Ausfällung, wohingegen eine Untersättigung zur Auflösung führt. Es wird darauf hingewiesen, dass das Massenwirkungsgesetz und damit das Löslichkeitsprodukt von den stöchiometrischen Faktoren der Reaktion abhängen. Die Spannung einer galvanischen Zelle wird entsprechend der Nernst-Gleichung durch die Konzentration der Ionen an der Grenzfläche berechnet. Die feste Phase der Ausfällungsreaktion ist dabei elektrochemisch inaktiv und nur indirekt durch die gelösten Konzentrationen der Ausfällungsreaktion an der Spannungsbildung der Zelle beteiligt.



Am Ende des Ladevorgangs entsteht elementarer Schwefel. Der gelöste Schwefel fällt in der Kohlenstoffmatrix aus. Fester Schwefel wurde von Waluś et al. bei einer Spannung von 2.4 V nachgewiesen [122]. Im umgekehrten Fall löst sich Schwefel auf (siehe Gleichung 2.3). Der Vorteil dieser Ausfällungsreaktion ist die schnelle Kinetik aufgrund der hohen aprotischen Löslichkeit des S_8 im Elektrolyten.

Li_2S ist das finale Reaktionsprodukt der Schwefelreduzierung und im gesamten unteren Plateau nachgewiesen [122]. Die Entladung führt zur Übersättigung von gelösten Li_2S und bedingt die Ausfällung entsprechend Gleichung 2.12.



Die feste Li_2S Phase ist elektrochemisch inaktiv und isolierend [126]. Durch die Ausfällung reduziert sich die elektrochemisch aktive Oberfläche innerhalb der Kathode. Dadurch erschwert sich der Ladungsdurchtritt mit zunehmender Entladung. Dies führt zur Leistungsverringerung der gesamten Zelle. Die Ausfällung verlangsamt zusätzlich die Diffusion der Li^+ Ionen [126, S. 154]. Die Morphologie des ausgefällten Li_2S ist abhängig von der Übersättigung und damit vom Entladestrom. In der Literatur wurde die Morphologie des Li_2S häufig post mortem durch Rasterelektronenmikroskop (engl. *scanning electron microscope*) (SEM) untersucht [22, 23, 92, 105]. Die Morphologie wird dabei für zunehmende Entladeströme amorpher. Die amorphe Li_2S -Schicht kann leichter aufgelöst und oxidiert werden [92]. Durch das *pore-clogging* und bei hohen Strömen wird Schwefel eventuell durch die Ausfällung in den Poren der Kohlenstoffstruktur eingeschlossen und wäre damit für diesen Entladezyklus nicht verwendbar [105]. Der ausfällungsbedingten reduzierten Grenzfläche folgt eine erhöhte Überspannung zu Beginn des Ladevorgangs (siehe Abbildung 2.2). Zhang et al. zeigte die Abhängigkeit dieses Überpotentials von der entladenen Kapazität der Zelle und damit eine Unabhängigkeit von der Entladestromstärke [140]. Nachdem sich die Grenzfläche durch Auflösung von Li_2S erhöht, reduziert sich auch die Überspannung wieder. Die Ausfällung findet hauptsächlich auf der Kathode statt. Eine Ausfällung von Li_2S auf der Anode, bedingt durch die Reduktion von Polysulfiden an der Anode, wurde darüber hinaus während der Selbstentladung nachgewiesen [19, 83].

Neben der gesicherten Ausfällung von Li_2S wird die Ausfällung von Li_2S_2 entsprechend Gleichung 2.13 kontrovers diskutiert.



Die berechneten Gesamtenergien des kristallinen Li_2S und Li_2S_2 sind nahezu identisch [38]. Waluś et al. konnte mittels XRD-Messung und deren Interpretation auf die Entstehung von Li_2S_2 schließen [121]. Mit einer Kombination aus ex-Situ Spektroskopie und Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic/scanning force microscope*) (AFM) konnte Lang et al. ebenfalls festes Li_2S_2 nachweisen [74]. Die Existenz von $Li_2S_{2(l)}$ als Zwischenprodukt gilt dagegen als gesichert und wurde in verschiedenen Studien nachgewiesen [6, 65, 97]. Waluś et al. beschreibt darüber hinaus die Möglichkeit einer fest zu fest Reduktion des Li_2S_2 zu Li_2S [126, S. 149].

Des Weiteren ist Li_2S_2 thermodynamisch instabil. Daher ist eine Disproportionierungsreaktion möglich [38]. Eine Disproportionierung würde der Auflösung des festen Li_2S_2 folgen und einen experimentellen Nachweis der ausgefällten Spezies in einer post mortem Analyse zeitlich begrenzen und erschweren.



2.4 Materialien

Auf Zellebene wird ein enormer Forschungsaufwand betrieben, um den Reaktionsmechanismus zu verstehen und die Kathodenstruktur, den Separator und die Zusammensetzung derselbigen sowie des Elektrolyts für eine hohe Lebensdauer, Zyklenstabilität sowie Schwefelnutzung zu optimieren [126].

Dörfler et al. zeigen eine exemplarische Massenverteilung einer Li-S-Zelle ohne das Gewicht der Tabs und des Gehäuses. Die prozentualen Gewichtsanteile sind: 51.6% Elektrolyt, 16.4% metallisches Lithium, 9.8% Schwefel, 6.5% Kohlenstoff in der Kathode, 9.2% Stromkollektor Kathode, 1.2% Stromkollektor Anode und 5.4% Separator. Diese Massenverteilung ist stark abhängig vom Zelldesign [35]. Dennoch wird allgemein ein deutlicher Überschuss des metallischen Lithiums sowie des Elektrolyten in Li-S-Zellen verwendet. Dieser Überschuss wird während des zyklischen und kontinuierlichen Betriebs verbraucht, um eine hohe Zyklenstabilität und Lebensdauer zu erreichen.

Der Elektrolyt hat eine zentrale Rolle im Betrieb der Li-S-Zelle und bildet einen Schlüssel für den Erfolg der Li-S-Technologie. Neben der Aufgabe des Ionenaustausches ist er maßgeblich an der Auflösung sowie Ausfällung des Li_2S beteiligt [107]. In der Forschung werden vorrangig Elektrolyte basierend auf organischen Ethern, wie Dimethylether (DME), Dioxolan (DOL) oder Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) verwendet. In diesen organischen Elektrolyten wird die Elektrolytleitfähigkeit durch zusätzlich Leitsalze erhöht. In Li-S-Zellen wird hierfür häufig $LiTFSI$, $LiOTf$ oder $LiClO_4$ verwendet. Weitaus seltener wurden Untersuchungen mit dem in Li-Ionen-Zellen verbreiteten $LiPF_6$ durchgeführt. Einen großen Überblick über die Entwicklungen und die Untersuchungen der Elektrolyte findet sich in [126]. Neben den auf Ether basierenden Elektrolyten werden alternative Ansätze mit festen Elektrolyten [1, 88] sowie mit Elektrolyten niedriger Polysulfidlöslichkeit [25, 34] untersucht. Diese Ansätze resultieren in einer fest-fest Umwandlung in einem Schritt. Dieser Reaktionsmechanismus ist mit dem in dieser Arbeit untersuchten Reaktionsmechanismus nicht vergleichbar.

Neben dem Elektrolyten ist die Kathode eine weitere Schlüsselkomponente. Das Kathodendesign ist allerdings vom Elektrolyten abhängig. Die Dicke umspannt einen Bereich von 20 bis 200 μm . Innerhalb dieser Kathoden variiert der Kohlenstoffanteil zwischen 20 und 50%, der Schwefelanteil zwischen 25 und 75% und der Binder entsprechend zwischen 3 und 20% [126, S. 33]. Hagen et al. gibt einen statistischen Überblick über Zellparameter der Kathode und Schwefelanteile [43].

Die stabilste Form des Schwefels ist der orthorhombische αS_8 Ring. Dies ist ein elektrischer Isolator mit $5 \cdot 10^{-30} S cm^{-1}$ und einer Dichte von $2.069 g cm^{-3}$ [7]. Abhängig vom Lösungsmittel ist Schwefel zwischen 0.06% und 35% löslich [126]. Durch die hohe Verfügbarkeit des Schwefels auf der Erde und der Herstellung als Nebenprodukte ist er vergleichsweise günstig [126, S.276].

Eine wegweisende Untersuchung wurde von der Gruppe um Nazar durchgeführt durch die Verwendung nanostrukturierter Kohlenstoffstruktur als Leitfähigkeitsmaterial und Stabilitätsmatrix im C/S-Komposit [60]. Kohlenstoff ist allgemein ein günstiges Material mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und akzeptabler chemischer Beständigkeit [126].

Der Kohlenstoff eröffnet vielfältige Möglichkeiten der Strukturierung von einfachen Graphitplättchen über Nanoröhren bis zu Graphenkugeln. Damit lässt sich eine stabile und leitfähige Struktur zur elektrochemischen Umwandlung erstellen. Diese Struktur benötigt eine hohe spezifische Oberfläche, an der die elektrochemischen Reaktionen stattfinden können und ein hohes Volumen, in dem der Schwefel gespeichert werden kann [126].



Die langkettigen Polysulfide im oben beschriebenen Reaktionsmechanismus haben eine hohe Löslichkeit und führen zu einer Selbstentladung der Zelle, die in Kapitel 2.5 *Shuttle-Effekt* beschrieben ist. Um die Selbstentladung zu reduzieren beziehungsweise zu verhindern, sind hohe Anlagerungen der Polysulfide an die Kohlenstoffstruktur notwendig (Adsorption). Die Adsorptionspotentiale sind abhängig von den Durchmessern der Kohlenstoffstruktur und nehmen mit kleineren Durchmessern zu. In der Li-S-Technologie werden 3 Größenordnungen unterschieden.

Mikroporen Durchmesser $< 2 \text{ nm}$

Diese Poren haben eine sehr hohe Interaktion zwischen ihrer Oberfläche und den Polysulfiden [134]. Dabei haben sie eine sehr gute Schwefelausnutzung, da die Polysulfide in der Kathode adsorbiert werden. Allerdings ist die Schwefelbeladung durch die aufwendige und kleine Struktur auf maximal 55% der Kathodenmasse limitiert [51]. Zusätzlich befindet sich wenig Elektrolyt in den Mikroporen. Xin et al. zeigten unterdrückte S_8^{2-} Anionen für noch kleinere Ultramikroporen [127]. Aufgrund der fehlenden langkettigen Polysulfide wurde die Selbstentladung ebenfalls unterdrückt.

Mesoporen Durchmesser $2 - 50 \text{ nm}$

Der Schwefelinhalt der Kathode kann in diesen Poren auf 60–85% gesteigert werden. Aufgrund des größeren Durchmessers sind die Adsorptionspotentiale an der Oberfläche der Kohlenstoffstruktur geringer. Dadurch diffundieren Polysulfide aus der Kathode und aktives Material wird verloren. Im Vergleich zu den Mikroporen ist die Schwefelausnutzung in diesen Poren kleiner. Ji et al. erstellte im CMK-3/Schwefel-Komposit eine kanalartige Mesopore mit einem Durchmesser von $3 - 4 \text{ nm}$ [60]. Diese hatte einen besseren elektrischen Kontakt und wurde mit Schwefel beschichtet. Der Kanal verringert zusätzlich die Diffusion der Polysulfide aus der Kathode.

Makroporen Durchmesser $> 50 \text{ nm}$

Diese Poren haben eine geringe Schwefelausnutzung. Ihre kleinen Adsorptionspotentiale halten die Polysulfide mit hoher Mobilität schlecht in der Kathode [5, 126]. Bei der Kombination von Makroporen mit hochviskosen Elektrolyten kann die Mobilität der Polysulfide eingeschränkt werden. Allerdings hat dies einen hohen Innenwiderstand zur Folge [115].

Abhängig vom verwendeten Komposit und der daraus resultierenden Adsorptionsenergie zeigen sich unterschiedliche Hysteresen der Li-S-Zelle [126, S. 44].

Aktuell wird versucht, die unterschiedlichen Porengrößen zu kombinieren, um hierarchische Strukturen zu erstellen und somit die Vorteile der einzelnen Porentypen zu verbinden. Dadurch soll eine hohe Schwefelbeladung, eine hohe Energiedichte und eine hohe Adsorption der Polysulfide in der Kathode erreicht werden. Parallel dazu werden andere Kohlenstoffstrukturen untersucht, beispielsweise auf Graphenbasis [77].

Letztlich erschwert die hohe Reaktivität des metallischen Lithiums den Batteriebetrieb. In der Literatur gibt es vereinzelt Ansätze, dieses durch Alternativen wie Silizium oder Kohlenstoff zu ersetzen. Dies ist durch eine Beladung der Kathode mit dem Ausfällungsprodukt Li_2S möglich, das bereits das zur Redoxreaktion notwendige Lithium und den Schwefel enthält [138]. Aufgrund der abgestimmten Menge Lithium zu Schwefel fehlt ein Überschuss an Lithium. Daher sind zum zyklischen Betrieb der Zellen eine hohe coulombsche Effizienz (CE) erforderlich. Weiterhin ist zur optimalen Nutzung des aktiven Materials ein geringer Verlust an Lithium beispielsweise zur Bildung der SEI-Schicht notwendig.

2.5 Shuttle-Effekt

In Batteriezellen finden Nebenreaktionen statt. Diese sind während der Formierung der Zelle erwünscht, um beispielsweise die SEI-Schicht zu erstellen und zu erhalten. Darüber hinaus verbrauchen parasitäre Nebenreaktionen das aktive Material oder den Elektrolyten und reagieren zu reversiblen oder irreversiblen Produkten. Die irreversiblen Produkte sind Teil der Alterung der Batteriezelle. In der Li-S-Zelle gehört dazu der Verbrauch an metallischem Lithium und des Elektrolyten. Ein Großteil der Selbstentladung in Li-S-Zellen ist reversibel. Dieser Anteil der Selbstentladung wird Shuttle-Effekt genannt.

Dieser Effekt entlädt das obere Plateau 10 bis 30% pro Tag [84]. Diese hohe Selbstentladung konnte durch Additive auf 25% einer voll geladenen Zelle in drei Tagen reduziert werden [73]. Die Selbstentladung ist ein Hauptgrund für die niedrige CE einer Li-S-Zelle [19] und tritt hauptsächlich im oberen Plateau bei langkettigen Polysulfiden auf (S_n^{2-} , $n \geq 4$). Die elektrochemische Aktivität, die Löslichkeit und damit die elektrochemische Kinetik sind für langkettige Polysulfide höher. Aus diesem Grund findet die Selbstentladung besonders im oberen Plateau statt. Das resultierende Mischpotential aus den multiplen Reaktionen im oberen Plateau ist abhängig vom SoC. Abbildung 2.4 zeigt den Shuttle-

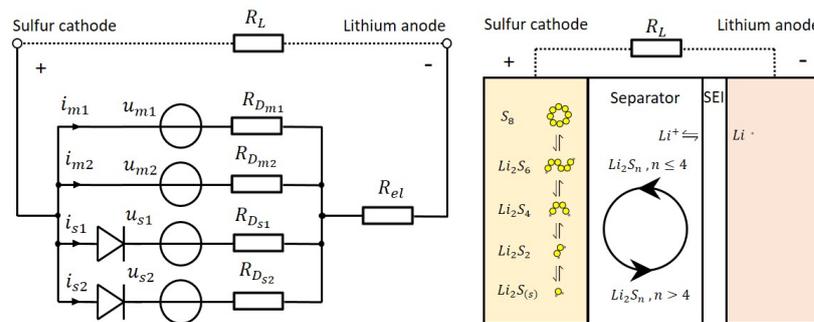


Abbildung 2.4: (links) elektrische und (rechts) chemische Interpretation des Shuttle-Effekts aus [81].

Effekt aus einer chemischen sowie einer elektrischen Perspektive. Aus chemischer Sicht resultiert der Shuttle-Effekt aus den niedrigen Adsorptionspotentialen in der Kathode und der hohen Löslichkeit der langkettigen Polysulfide im Elektrolyten. Die Stoffmenge der Polysulfide, die nicht adsorbiert wird, diffundiert aufgrund der hohen Löslichkeit zur negativen Lithiumanode und wird dort reduziert. Diese Reduktion wird von einer Konzentrationsänderung der Polysulfide an der Kathode sowie an der Anode begleitet. Die zunehmende Konzentration an kurzkettingen Polysulfiden in der Anode führt zu einem Konzentrationsunterschied und damit zu einem Stoffstrom dieser Spezies zurück zur Kathode. Die Konzentration langkettiger Polysulfide reduziert sich durch diesen Mechanismus in der Kathode, wohingegen die Konzentration der kurzkettingen Polysulfide ansteigt. Schließlich reagiert der elementare Schwefel sowie verbleibende langkettige Polysulfide in der Kathode mit den kurzkettingen Polysulfiden zu langkettigen Polysulfiden, um das elektrochemische Gleichgewicht aufrechtzuerhalten. Die neu gebildeten langkettigen Polysulfide diffundieren wiederum zur Anode und der Kreislauf schließt sich. Der gesamte Vorgang führt zur Abnahme des aktiven Materials und damit zur Abnahme des Mischpotentials der Kathode. Dieses Mischpotential ist damit abhängig vom Reaktionsmechanismus des aktiven Materials sowie den Nebenreaktionen.

Aus elektrischer Sicht bildet dieses Mischpotential eine Parallelschaltung, bestehend aus mehreren Spannungsquellen auf Basis der Nernstspannung der jeweiligen Reaktion. Jede Reaktion des Reaktionsmechanismus bildet eine Spannungsquelle, seriell verbunden mit einem Widerstand, der den



Ladungsdurchtritt (Ladungstransferwiderstand) als Innenwiderstand modelliert. Die Selbstentladung aus elektrischer Sicht besteht aus einer Quelle und einer Senke des Selbstentladestroms. Jede Spannungsquelle mit Innenwiderstand ist parallelgeschaltet (siehe Abbildung 2.4). Die Senken der Selbstentladung sind Nebenreaktionen der Zelle. Diese Nebenreaktionen verbrauchen das aktive Material. Dazu werden kurzkettinge Polysulfide an der Kathode oxidiert. Die Nebenreaktionen bilden damit ebenso eine Spannungsquelle mit Innenwiderstand und sind Teil des Mischpotentials. Im Gegensatz zu den Hauptreaktionen sind die Nebenreaktionen richtungsgebunden. Aufgrund der niedrigeren Spannung der Nebenreaktionen verglichen mit den Hauptreaktionen wird aktives Material durch den zellinternen Selbstentladestrom verbraucht. Die Amplitude des Selbstentladestroms wird dabei durch die Potentialdifferenz zwischen der Spannungsquelle der Haupt- und der Nebenreaktionen und dem Spannungsabfall an den Ladungstransferwiderständen definiert.

Die Selbstentladung einer Li-S-Zelle hängt hauptsächlich von fünf Faktoren ab. Als Erstes bestimmt der SoC die Konzentration der einzelnen Spezies innerhalb der Kathode und damit das Mischpotential. Zusätzlich bedingen die Spezieskonzentrationen, besonders die der S_4^{2-} Anionen [20], den Elektrolytwiderstand im oberen Plateau, der damit SoC abhängig ist. Als Zweites definiert der Zellaufbau mit seiner Porosität und Schichtdicke der Elektrode die Reaktionsgeschwindigkeiten des Ladungsdurchtritts und die Adsorptionspotentiale [126]. Als Drittes beeinflusst die Elektrolytmenge sowie die Schwefelbeladung die Diffusion innerhalb der Zelle sowie den Ladungstransferwiderstand [126]. Weiterhin wird dadurch die Anzahl der Polysulfide, die am Shuttleprozess teilnehmen, bestimmt. Als Viertes wird die Kinetik der Reaktionen an der Kathode und Anode durch die jeweilige Oberfläche bestimmt. Diese haben damit ebenfalls Einfluss auf den Shuttlestrom. Zuletzt beeinflusst die Zellalterung die zuvor genannten Parameter und damit indirekt den Shuttlestrom. Ein Teil der Selbstentladung reagiert irreversibel zu elektrochemisch inaktivem, festem und lokal isolierendem Li_2S und führt zur Alterung durch Verminderung des aktiven Materials.

Eine erste und grundlegende Untersuchung des Shuttlestroms wurde von Mikhaylik et al. in Amplitudenhöhe und Temperaturabhängigkeit untersucht [83]. Darin wurde eine Temperaturabhängigkeit entsprechend der Arrheniusgleichung festgestellt. Die Selbstentladung wurde mittels einer chemischen Reaktion erster Ordnung des elementaren festen Schwefels angenommen, unter Vernachlässigung der elektrochemischen Kinetik. Anhand dieses Modells wurde die Entladekapazität des oberen Plateaus validiert.

Moy et al. untersuchten anwendungsnah den Shuttlestrom durch eine direkte potentiostatische Lademethode [86]. Darin wurde der Selbstentladestrom kompensiert und die Klemmspannung konstant gehalten. Mit dieser Methode wurde die Selbstentladung an diskreten Spannungsniveaus über den gesamten Ladezustand der Zelle untersucht. Die Selbstentladung wurde dabei vorrangig im oberen Plateau festgestellt und bestätigt damit die allgemeine Begrenzung des Shuttle-Effektes auf die langkettigen Polysulfide [86].

Hua et al. untersuchte den Shuttlestrom durch eine differentielle thermische Spannungsanalyse bei unterschiedlichen Ladevorgängen und Umgebungstemperaturen. Diese Methode wurde verwendet, um die automatische Abschaltung des Ladevorgangs zu untersuchen. Dadurch soll die Zellüberladung durch zukünftige BMSs verhindert werden [55].

Aufgrund der hohen Selbstentladungsrate der Li-S-Chemie wird verstärkt an Verbesserungen der Shuttlevermeidung geforscht. Eine Möglichkeit der Shuttlevermeidung wurde von Mikhaylik bei Si-on Power in dem Lithiumnitrat $LiNO_3$ als Elektrolytadditive gefunden und patentiert [82]. Die Verwendung dieses Additives wurde daraufhin zur vorherrschenden Methode der Shuttlevermeidung.



Dieses Additiv wird zur (Neu)Bildung der SEI-Schicht verwendet und reduziert den Shuttlestrom bis zu seiner Verarmung im Elektrolyten [129, 130]. Zhang beschreibt schließlich die katalysierende Reaktion der Polysulfide zu elementarem Schwefel durch die NO_3^- Anionen des $LiNO_3$ Additives [136]. Allgemein besteht die SEI-Schicht dann aus organischen sowie unorganischen Anteilen [126, S. 123]. Der reduzierte Shuttlestrom führt zu einem hohen coulombschen Wirkungsgrad. Außerdem bleibt durch dieses Additiv selbstentladenes aktives Material erreichbar und kann wieder oxidiert werden. Unglücklicherweise unterbindet dieses Additiv den Shuttle-Effekt nicht vollständig und das $LiNO_3$ wird zunehmend verbraucht [119]. Letztlich wird es in der Zelle vollständig verbraucht und kann die Nebenreaktionen durch den Aufbau einer intakten SEI-Schicht nicht mehr verhindern. Dadurch kommt es zur rapiden Alterung der Zelle [126]. Zusätzlich ist durch die Reaktion des $LiNO_3$ ein irreversibler Verlust an Lithium verbunden. Darüber hinaus reduziert sich $LiNO_3$ zu $LiNO_2$ bei Zellspannungen kleiner 1.7 V [136]. Dadurch kommt es zu einer Oberflächenpassivierung der Kathode, wodurch die elektrische Leistungsfähigkeit der Zelle bei niedrigen SoC weiter eingeschränkt wird. Um ausreichend $LiNO_3$ für eine lange Lebensdauer bereitstellen zu können, bedarf es einer erhöhten Elektrolytmenge. Zur Reaktion des $LiNO_3$ wird zusätzlich eine erhöhte Menge an Lithium in der Zelle benötigt. Unabhängig davon wird an der Vermeidung des Shuttle-Effekts geforscht. Dazu wurden Mikroporen in der Kathode [118], eine Nafion überzogene Kathode [116], ein Nafion überzogener Separator [10] und eine leitende Membran in der Mitte des Separator [87] untersucht. Weiterhin ersetzte Ding et al. $LiNO_3$ durch ein Übergangsmetalloxid [33]. Eine vielversprechende SEI-Schicht wurde von der Gruppe um Nazar präsentiert mit dem neuartigen P_2S_5 Additiv, die über 2500 h stabil blieb [94].

Diese vielversprechenden Maßnahmen sind nach wie vor ungenügend. Das Gewichtsverhältnis Elektrolyt zu Schwefel (E/S) ist ein gutes Maß für die spezifische Energiedichte der Technologie und in hochenergetische Li-S-Zellen wichtiger als die Schwefelausnutzung. Dieses Verhältnis sollte kleiner als drei sein [43]. Dieses Ziel ist mit den bisherigen Maßnahmen nicht erreicht. Darüber hinaus zerstört die kontinuierliche Neubildung und Reparatur der SEI-Schicht früher oder später jedes Ergebnis des vermiedenen Shuttlestroms [128]

2.6 Schwefelausnutzung

Durch die Alterung einer Batteriezelle verringert sich das aktive Material. Für die zyklische Alterung enthält eine Li-S-Zelle einen Überschuss an Elektrolyt und an metallischem Lithium. Diese Alterung reduziert die nutzbare Kapazität einer Batteriezelle. Daneben existiert eine reversible Kapazitätsreduktion in Li-S-Zellen, die durch den Reaktionsmechanismus bedingt ist. Die Schwefelausnutzung ist stark abhängig von der Selbstentladung, der Ausfällungsreaktion und der Belastung der Zelle.

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, wird der Schwefel in eine Kohlenstoffstruktur eingelagert. Die spezifische Energiedichte ist abhängig von dieser Kohlenstoffstruktur. Einen großen Einfluss hat diese Struktur auf das Adsorptionspotential der Polysulfide in der Kathode. Eine Reduktion der ungebundenen Spezies an der Anode führt zur Selbstentladung (siehe Kapitel 2.5 *Shuttle-Effekt*). Falls die Polysulfide im Separator verbleiben, sind sie für eine Reduktion nicht verfügbar und reduzieren die Schwefelausnutzung zusätzlich. Eine Erhöhung der Viskosität des Elektrolyts erschwert die Diffusion der langkettigen Polysulfide. Allerdings erhöht sich dadurch der Innenwiderstand. Außerdem ist eine minimale Elektrolytmenge von $3 \mu l mg_{sulfur}^{-1}$ notwendig, um die elektrochemische Funktionalität und die Diffusion zu gewährleisten [126]. Während der Ausfällung wird Li_2S chemisch abgelagert (siehe Kapitel 2.3 *Ausfällungsreaktionen*). Diese Ausfällung findet hauptsächlich in der Kathode statt. Die lokale Keimbildung sowie das Keimwachstum sind erstmal unabhängig von der Elektrochemie. Das *pore-*

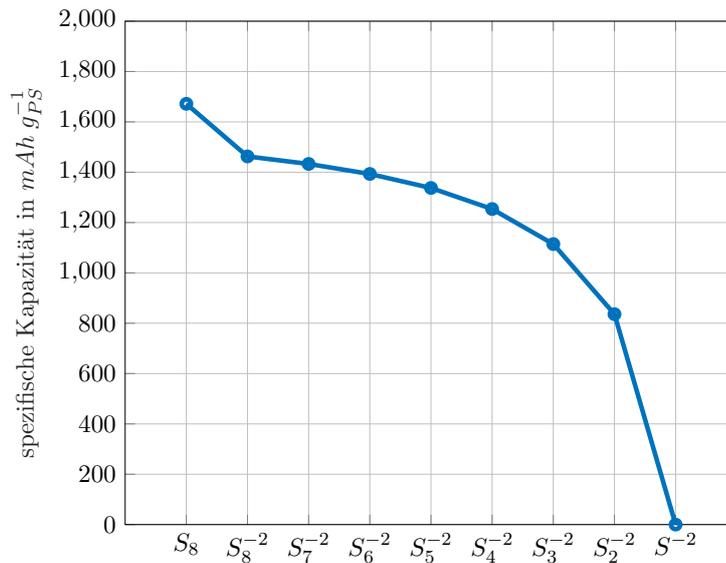


Abbildung 2.5: Spezifische Kapazität der Polysulfidanionen.

clogging schließt aktives Material in den Poren ein [105]. Aufgrund der elektrisch sowie ionisch isolierenden Eigenschaft des $\text{Li}_2\text{S}_{(s)}$ kann dieses aktive Material nicht weiter reduziert werden. Die Kapazitätmenge der eingeschlossenen Polysulfide ist von der Stoffmenge sowie der Kettenlänge der Polysulfide abhängig. Abbildung 2.5 zeigt die spezifische Kapazität der einzelnen Kettenlängen der Polysulfide. Knap et al. hat in seiner Untersuchung festgestellt, dass die feste Li_2S -Schicht schon nach einem Referenzzyklus mit einer Entladung von 0.2 C keine Auswirkung auf den Folgezyklus hat [67]. Dementsprechend kann ein *pore-clogging* mit einem Referenzzyklus wieder aufgelöst werden. Unabhängig davon führt die Entladung mit kleiner Stromstärke zu einem darauffolgenden unvollständigen Ladevorgang unter Verwendung eines nominalen Ladestroms. Dabei wird das ausgefällte Li_2S unvollständig aufgelöst [30]. Daher ist betriebsstromabhängig ein *pore-clogging* über mehrere Zyklen prinzipiell möglich.

Darüber hinaus hat der Ladevorgang einen Einfluss auf die Schwefelausnutzung. Beim Erreichen der oberen Grenzspannung sind die S_8^{2-} unvollständig zu elementarem Schwefel S_8 oxidiert. Diese Oxidation findet bei Zellspannungen $> 2.4\text{ V}$ statt [122]. Dadurch verringert sich die nutzbare Kapazität. Die spezifische Kapazität der einzelnen Polysulfidanionen in Abbildung 2.5 zeigt, dass die erste Reduktion von elementarem S_8 zu S_8^{2-} mit einem Ladungsinhalt von $209\text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ einen vergleichsweise hohen Kapazitätseintrag hat. Die unvollständige Oxidation von S_8^{2-} zu S_8 reduziert die nutzbare Kapazität um diesen Wert.

Die Entladekapazität bei konstantem Entladestrom nimmt mit steigendem Entladestrom ab. Zhang et al. zeigt in seinem Modell und seinen Messungen, dass sich ein Konzentrationsgefälle ausbildet [142]. Die S_4^{2-} Anionen sind wesentlich mobiler gegenüber den kürzeren Polysulfidanionen. Dadurch diffundieren diese Anionen in den Separator und sind in der Kathode für eine weitere Reduktion nicht verfügbar. Abbildung 2.5 zeigt ergänzend eine hohe spezifische Kapazität von $1256\text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ der S_4^{2-} Anionen. Messungen und Simulationen haben bestätigt, dass ein Ausgleich des Konzentrationsgefälles durch Pausen oder niedrigere Entladeströme die Kapazität der S_4^{2-} Anionen wieder verfügbar macht. Damit ist die belastungsabhängige Kapazitätsreduktion reversibel.

2.7 Impedanz

Die Impedanz ist ein wichtiges Kriterium für die Leistungsfähigkeit eines Energiespeichers und bestimmt seinen Kurzschlussstrom. Die Impedanz einer Batteriezelle ist frequenzabhängig und hauptsächlich kapazitiv. Die Messung der Impedanz mittels elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird in Kapitel 4.3.2 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie* dargestellt. Mit dieser Methode können elektrochemische Prozesse den einzelnen Elektroden der Zelle zugeordnet werden. Abbildung 2.6 zeigt einen gewöhnlichen Überblick der Impedanz, der während einer initialen Zyklisierung einer Li-S-Zelle gemessen wurde. Aufgrund des komplexen Reaktionsmechanismus verändert sich die Impedanz signifikant mit dem SoC [120]. Im oberen Plateau der Impedanzmessung ist keine größere Veränderung

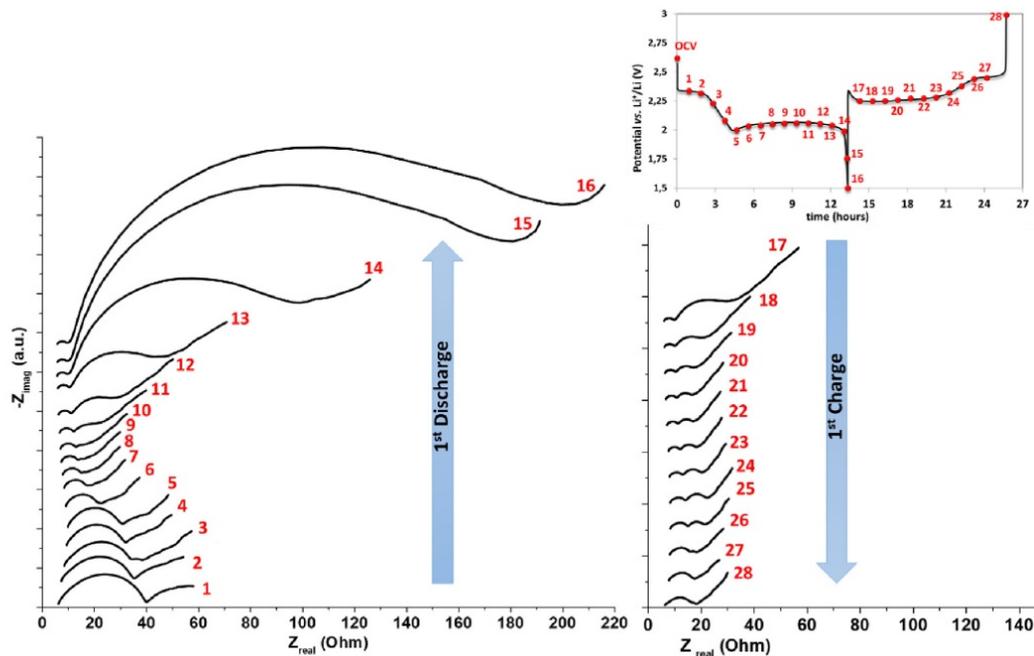


Abbildung 2.6: Überblick über die initiale EIS-Messung während der Entladung sowie der Ladung einer Li-S-Zelle aus [120]. Zur übersichtlicheren Darstellung und Lesbarkeit wurden die imaginäre Impedanzen mit jedem Messpunkt in Pfeilrichtung um einen Offset verschoben.

der Impedanz sichtbar (Messpunkt 1-5). In der ersten Hälfte des unteren Plateaus ist eine starke Reduktion des ersten Halbkreises und der ohmschen Impedanz sichtbar. Das Impedanzprofil der Li-S-Zelle zeigt schließlich eine starke Zunahme der Impedanz für tiefe Frequenzen bis zum Ende der Entladung im Messpunkt 16. Die Ausfällungsreaktion hat sehr niederfrequente Anteile, die die Anteile der Diffusion überlagern. Aus diesem Grund wird beim Fitting des EIS Spektrums einer Li-S-Zelle ein konstantes Phasenelement (engl. *constant phase element*) (CPE) verwendet anstatt einer Warburgimpedanz [126, S. 213]. Im Vergleich dazu ist die Impedanz während der Ladung vergleichsweise konstant. Lediglich zu Beginn des Ladevorgangs reduzieren sich die niederfrequenten Impedanzanteile.

Von großem Interesse ist die ohmsche Impedanz, die maßgeblich aus dem Elektrolytwiderstand besteht, sowie der ohmsche Widerstand des zweiten auftretenden Halbkreises in den Messpunkten 9 – 16 in Abbildung 2.6. Diese Widerstände stellte Zhang et al. separat dar [140]. Diese sind in Abbildung 2.7 veranschaulicht. Der ohmsche Widerstand R_1 zeigt sein markantes *vulkanartiges* Verhalten. Am *Voltage-Dip* ist der feste Schwefel aufgelöst und das Maximum der S_4^{2-} Anionen erreicht. Dieses Maximum wird in

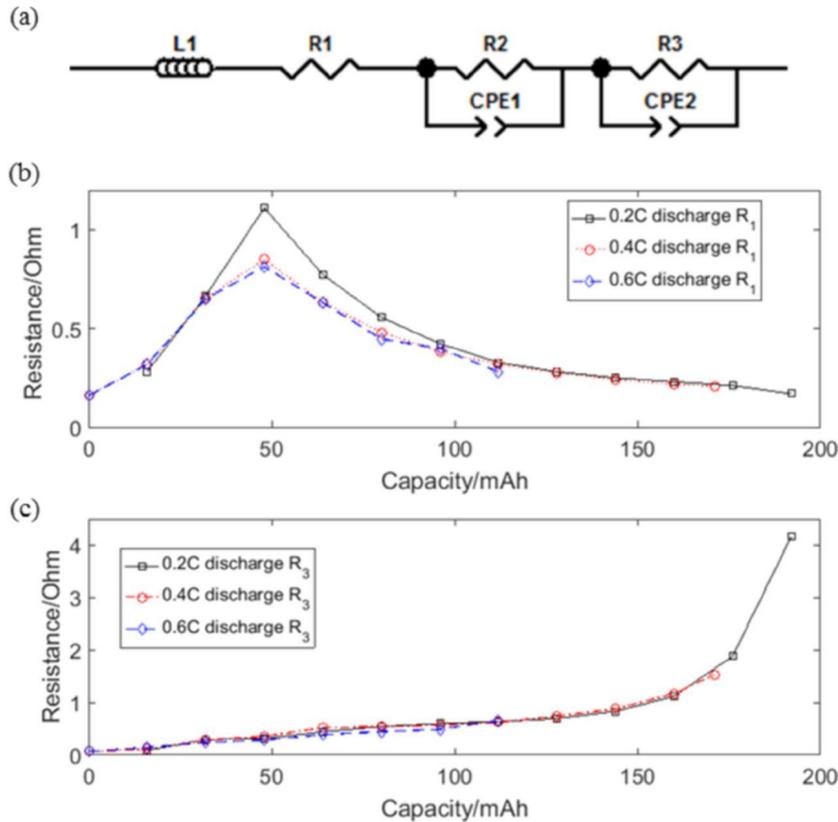


Abbildung 2.7: Impedanz einer einlagigen 200 *mAh* Zelle. (b) Vulkanartiger ohmscher Widerstand R_1 während der Entladung, verursacht durch die Konzentration der gelösten Spezies. (c) der niederfrequente Widerstand R_3 des Ladungsdurchtritts der Polysulfide an der Oberfläche der Kathode aus [140].

der Literatur als Grund für die maximale Viskosität angegeben [20, 138]. Das Maximum der Viskosität korreliert dabei mit der maximalen Impedanz des Elektrolyten R_1 . Weiterhin zeigt die Impedanz eine starke Abhängigkeit vom Entladestrom. Abbildung 2.7 zeigt diese Abhängigkeit für moderate Entladeströme. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses Impedanzverhalten für kleine Entladeströme weiter untersucht. Die Verringerung des Impedanzpeaks mit steigendem Entladestrom kommt der Leistungsfähigkeit der Zelle entgegen. Daneben ist der ohmsche Widerstand ein guter Indikator für die Alterung einer Li-S-Zelle [126, S. 216]. Schließlich gibt es erste Untersuchungen zur Schätzung des SoC, die auf dem ohmschen Widerstand basieren [99]. Entgegen bisheriger Schätzverfahren wird die SoC-Schätzung bei Li-S-Zellen durch das flache untere Plateau der OCV erschweren.

Der niederfrequente Widerstand R_3 entspricht dem realen Anteil des zunehmenden zweiten Halbkreises in Abbildung 2.6 während der Entladung (Messpunkte 1-16) und ist der Ladungsdurchtrittswiderstand der Polysulfidreduktionen. Daher ist dieser Widerstand während des oberen Plateaus sehr klein und zeigt eine schnelle Kinetik im oberen Plateau [120]. In der ersten Hälfte des unteren Plateaus dominiert die schnelle Kinetik der S_4^{2-} Anionen. Danach zeigt sich der Einfluss der Ausfällungsreaktion sowie die niedrige Kinetik der kurzketigen Polysulfide. Die Ausfällung bedeckt Teile der Kathodenoberfläche. Dadurch nimmt der Ladungsdurchtrittswiderstand in der zweiten Hälfte des unteren Plateaus stark zu [31, 100, 120]. Dieser Widerstand widerspiegelt die abnehmende Oberfläche der Kathode [140]. Die verringerte Oberfläche erhöht im Umkehrschluss den Ladungsdurchtrittswiderstand der Polysulfide. Dadurch kommt es zu einer starken Erhöhung der Polarisationsspannung zum Ende der Entladung der Zelle. Unterstützt wird dieses Ergebnis von operando XRD Messungen, die eine kontinuierliche



Zunahme des Li_2S im unteren Plateau zeigen [121].

Damit zeigt die Impedanz der Batteriezelle grundlegende Prinzipien des Reaktionsmechanismus der Li-S-Technologie.

2.8 Parallelschaltung

Die Applikation des Batteriespeichers legt die Anforderungen an Energie und Leistung eines Batteriespeichers fest. Neben diesen Anforderungen ergeben sich zusätzliche Anforderungen an die Kosten, die Leistungselektronik und die verwendete Spannungslage [64]. Daraus definieren sich die Anforderungen an die Spannung, den Strom und die Kapazität des verwendeten Batteriespeichers. Um alle diese Anforderungen zu erfüllen, werden die Batteriezellen seriell als auch parallel in Modulen verschaltet. Grundsätzlich erhöht eine serielle Verschaltung die Spannung bei gleichbleibendem Strom und Kapazität. Im Gegensatz dazu erhöht eine parallele Verschaltung den Strom und die Kapazität bei gleichbleibender Spannung. Die verwendeten Batteriezellen in den heutigen Smartphones und vielen Konsumerelektroniken bestehen aus einer Zelle. Powertools sowie E-Bikes haben eine höhere Leistungsanforderung und beinhalten akkuspezifische serielle sowie parallele Verschaltungen [46]. Die Powertool Serie ProCore von Bosch gibt es beispielsweise sowohl in rein serieller Verschaltung als auch in seriell und paralleler Verschaltung. Elektrofahrzeuge und Großspeicher besitzen zumeist serielle sowie parallele Verschaltungen. Der Nissan Leaf besitzt 2 parallele Zellen [17] und der Tesla Model S besteht aus bis zu 86 parallelgeschalteten Zellen [53].

Grundsätzlich ist eine parallele Verschaltung einer Batteriezelle ein Stromteiler. Dabei definiert die Impedanz innerhalb der Zweige die Stromverteilung. In einer ersten Abschätzung kann bei gleichen Impedanzen und gleichen Gleichgewichtsspannungen von einer homogenen Stromverteilung ausgegangen werden und alle Zellen werden mit demselben Strom betrieben. In echten Systemen bestehen allerdings Variationen innerhalb der Zellen. Rumpf et al. ermittelten eine Kapazitätsvariation von 0.3% und eine Impedanzvariation von 1.3% bei 1100 neuen Li-Ionen-Zellen [104]. Vergleichbare Untersuchungen gibt es für Li-S-Zellen nicht. Weitere Impedanzunterschiede ergeben sich durch unterschiedliche Kabellängen bei gleichem Querschnitt und durch unterschiedliche Kontaktierungswiderstände. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Produktionszahlen der Li-S-Zellen ist die Parametervariation hoch. Neben den grundsätzlichen Parametervariationen neuer Zellen verschlechtern sich Zellparameter während der Alterung und verstärken auf diese Weise die inhomogene Stromaufteilung [66]. Li-S-Zellen altern besonders durch den Verbrauch des Elektrolyts und die irreversible Reaktion des Anodenmaterials. Vereinfacht ist jede Batteriezelle eine Spannungsquelle, deren OCV der Einzelzelle durch die Temperatur, den SoC und die Alterung beeinflusst wird und die mit einem seriellen Innenwiderstand verschaltet ist.

In einer Li-S-Zelle finden reaktionsmechanismusbedingt parallele Reaktionen innerhalb der galvanischen Zelle statt (siehe Kapitel 2.2 *Elektrochemischer Reaktionsmechanismus*). Innerhalb einer Pouchzelle werden diese einzelnen galvanischen Zellen durch mehrere Layer parallel verschaltet, um einen höheren Strom der Hochenergiezellen zu erreichen [126]. Schließlich werden ganze Batteriezellen zu Modulen parallel sowie seriell verschaltet. Durch den Reaktionsmechanismus hat die Li-S-Zelle, im Vergleich zu Li-Ionen-Zellen, prinzipbedingt eine weitere Ebene der Parallelschaltung. Die Parallelschaltungen innerhalb der Li-S-Zellen sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Parallelschaltung von Li-S-Zellen wurde in der Literatur bisher nur von Hunt et al. untersucht. Darin wurden 3 Zellen speziell aus jeweils einer Single-Layer hergestellt, die unter unterschiedlichen Umgebungstemperaturen zyklisiert und gealtert wurden und deren Ausgleichsströme mittels hochohmiger Shunts gemessen wurden. Das Ergebnis waren

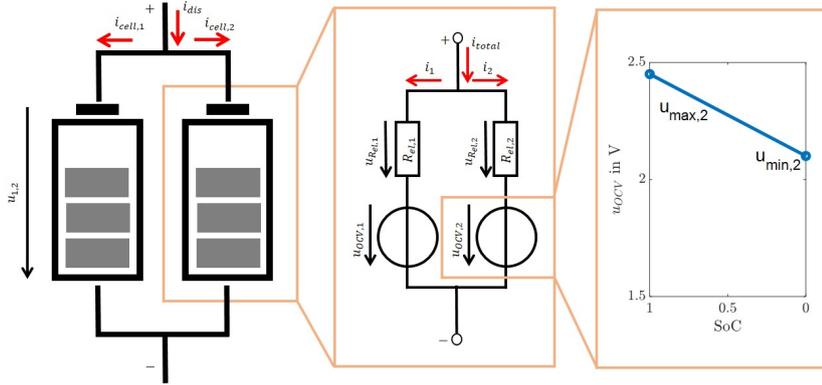


Abbildung 2.8: Parallelschaltung zweier Li-S-Zellen zur analytischen Berechnung.

kleine Ausgleichsströme im oberen Plateau und große Ausgleichsströme im unteren Plateau abhängig vom Alterungszustand [56].

Aufgrund der Komplexität der Parallelschaltung wird in einer grundlegenden Betrachtung ein einfaches Model basierend auf der Arbeit von Hofmann zur analytischen Berechnung der Ausgleichsströme verwendet [53]. Zwei elektrochemische Reaktionen innerhalb einer Batteriezelle werden parallel geschaltet und mit dem Strom i_{total} belastet. Zur Reduktion der Komplexität besteht die einzelne Zelle aus zwei parallelgeschalteten elektrochemischen Reaktionen. Jede Reaktion besteht aus einer OCV und einer seriellgeschalteten konstanten ohmschen Impedanz (entspricht dem Elektrolytwiderstand). Die Kapazität der jeweiligen Reaktion wird als konstant angenommen. Die OCV ist eine lineare Funktion des SoC (siehe Abbildung 2.8). Entsprechend der Kirchhoffschen Knotenregel ist die Summe der Ströme, die in einen Knoten fließen, gleich denen, die aus dem Knoten heraus fließen:

$$i_{total}(t) = i_1(t) + i_2(t) \quad (2.14)$$

Entsprechend der Kirchhoffschen Maschenregel ist die Summe aller Potentiale einer geschlossenen Schleife 0:

$$u_1(t) = u_2(t) \quad (2.15)$$

Die Spannungen der einzelnen Stränge sind seriell verschaltet und berechnen sich entsprechend Gleichung 2.16 für den ersten Strang innerhalb der Zelle und entsprechend Gleichung 2.17 für den zweiten Strang.

$$u_1(t) = u_{OCV,1}(t) + R_{el,1} \cdot i_1(t) \quad (2.16)$$

$$u_2(t) = u_{OCV,2}(t) + R_{el,2} \cdot i_2(t) \quad (2.17)$$

Der SoC der Reaktionen wird auf Basis der Nennkapazität der elektrochemischen Reaktionen $Q_{r,1}$ und $Q_{r,2}$ sowie der Entladeströme berechnet:

$$SoC_1(t) = \frac{1}{Q_{r,1}} \int_{t_0}^{t_{end}} i_1(t) dt + SoC_1(t_0) \quad (2.18)$$

$$SoC_2(t) = \frac{1}{Q_{r,2}} \int_{t_0}^{t_{end}} i_2(t) dt + SoC_2(t_0) \quad (2.19)$$

Diese Nennkapazität entspricht der Kapazität einer einzelnen elektrochemischen Reaktion aus dem multiplen Reaktionsmechanismus der Kathode. In diesem grundlegenden Beispiel ist die OCV eine



lineare Funktion, abhängig vom SoC, die in Abbildung 2.8 dargestellt ist.

$$u_{OCV,1}(t) = (u_{min,1} - u_{max,1}) \cdot SoC_1(t) + u_{max,1} \quad (2.20)$$

$$u_{OCV,2}(t) = (u_{min,2} - u_{max,2}) \cdot SoC_2(t) + u_{max,2} \quad (2.21)$$

Gleichung 2.18 und Gleichung 2.19 werden in Gleichung 2.20 und Gleichung 2.21 eingesetzt und damit wird schließlich mittels Gleichung 2.16 und Gleichung 2.17 die Zellspannungen berechnet:

$$u_1(t) = \frac{u_{min,1} - u_{max,1}}{Q_{r,1}} \cdot \int_{t_0}^{t_{end}} i_1(t) dt + u_{max,1} + R_{el,1} \cdot i_1(t) \quad (2.22)$$

$$u_2(t) = \frac{u_{min,2} - u_{max,2}}{Q_{r,2}} \cdot \int_{t_0}^{t_{end}} i_2(t) dt + u_{max,2} + R_{el,2} \cdot i_2(t) \quad (2.23)$$

Anschließend werden die Strangspannungen in die Maschengleichung eingesetzt und der Strom i_2 durch Gleichung 2.14 ersetzt.

$$\begin{aligned} & \frac{u_{min,1} - u_{max,1}}{Q_{r,1}} \cdot \int_{t_0}^{t_{end}} i_1(t) dt + u_{max,1} + R_{el,1} \cdot i_1(t) \\ &= \frac{u_{min,2} - u_{max,2}}{Q_{r,2}} \cdot \int_{t_0}^{t_{end}} (i_{total} - i_1(t)) dt + u_{max,2} + R_{el,2} \cdot (i_{total} - i_1(t)) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Zur Vereinfachung der Gleichung wird der Spannungsgradient der linearisierten OCV ersetzt.

$$m_1 = \frac{u_{min,1} - u_{max,1}}{Q_{r,1}} \quad m_2 = \frac{u_{min,2} - u_{max,2}}{Q_{r,2}} \quad (2.25)$$

Durch Differenzierung und Sortierung wird eine gewöhnliche Differentialgleichung (DGL) erster Ordnung erhalten.

$$\frac{di_1(t)}{dt} + \frac{m_1 + m_2}{R_{el,1} + R_{el,2}} \cdot i_1(t) = \frac{R_{el,2}}{R_{el,1} + R_{el,2}} \frac{di_{total}(t)}{dt} + \frac{m_2}{R_{el,1} + R_{el,2}} \cdot i_{total}(t) \quad (2.26)$$

Die Lösung von Gleichung 2.26 ergibt sich bei einem Einheitssprung i_{step} des Gesamtstroms i_{total} unter Verwendung der Laplacetransformation entsprechend [53] zu:

$$i_1(t) = i_{step} \cdot \exp\left(-\frac{m_1 + m_2}{R_{el,1} + R_{el,2}} t\right) \cdot \left(\frac{R_{el,2}}{R_{el,1} + R_{el,2}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\right) + i_{step} \cdot \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.27)$$

Damit ist der Strom $i_1(t)$ sowie auch $i_2(t)$ abhängig von der OCV, den beiden seriellen Widerständen und dem Gesamtstrom.

Die Strangströme setzen sich in diesem grundlegenden Beispiel aus einem konstanten Term, basierend auf den Spannungsgradienten sowie einer exponentiellen Funktion zusammen. Die Zeitkonstante τ dieser exponentiellen Funktion berechnet sich zu:

$$\tau = \frac{1}{\frac{m_1 + m_2}{R_{el,1} + R_{el,2}}} = \frac{R_{el,1} + R_{el,2}}{\frac{u_{min,1} - u_{max,1}}{Q_{r,1}} + \frac{u_{min,2} - u_{max,2}}{Q_{r,2}}} \quad (2.28)$$

Der grundsätzliche Ausgleichsstrom zweier paralleler Reaktionen im oberen Plateau kann exemplarisch durch Gleichung 2.14 und Gleichung 2.27 analytisch berechnet werden. Dazu wird die Reaktion von S_8^{2-} nach S_4^{2-} betrachtet und die Reaktion von S_6^{2-} nach S_4^{2-} zellintern parallelgeschaltet. Die aktive Schwefelmenge wird dafür jeweils auf 5 g festgelegt. Damit ergibt sich die Kapazität entsprechend Abbildung 2.5 aus der Differenz der spezifischen Kapazitäten der beteiligten Anionen multipliziert

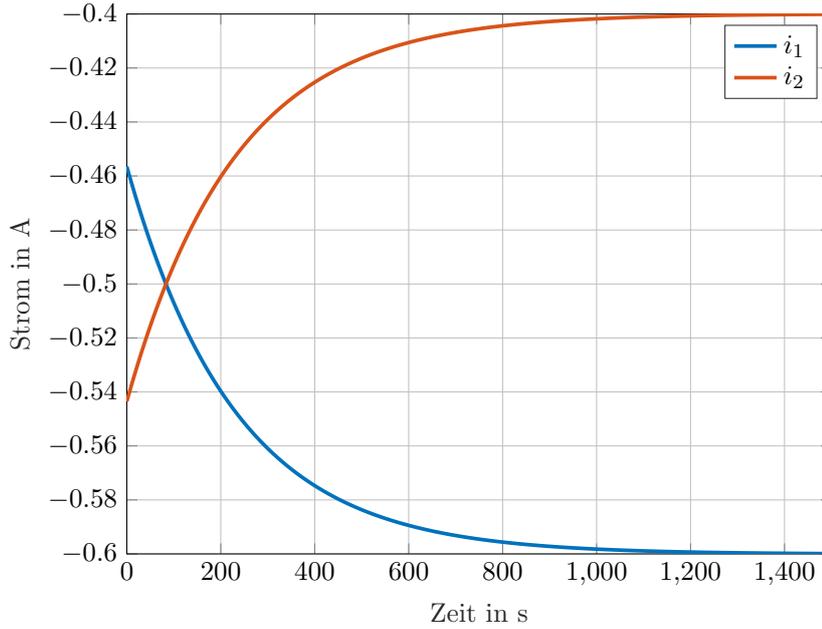


Abbildung 2.9: Simulierte Stromaufteilung zwischen 2 parallelgeschalteten Reaktionen von S_8^{2-} nach S_4^{2-} und von S_8^{2-} nach S_6^{2-} innerhalb einer Zelle. Die simulierten Parameter der Kapazitäten der einzelnen Reaktionen sind $Q_{r,1} = 1.046 \text{ Ah}$ und $Q_{r,2} = 0.697 \text{ Ah}$, die Innenwiderstände sind $R_{el,1} = 0.025 \Omega$ und $R_{el,2} = 0.021 \Omega$. Der simulierte Stromsprung hat eine Amplitude von $i_{step} = -1 \text{ A}$.

mit der Schwefelmasse zu $Q_{r,1} = 1.046 \text{ Ah}$ und $Q_{r,2} = 0.697 \text{ Ah}$. Die Widerstände werden mit $R_{el,1} = 0.025 \Omega$ und $R_{el,2} = 0.021 \Omega$ angenommen. Die Grenzwerte der linearisierten Spannungen der einzelnen Reaktionen werden mit $u_{min,1} = u_{min,2} = 2.1 \text{ V}$ und $u_{max,1} = u_{max,2} = 2.4 \text{ V}$ gleich angenommen. Die analytische Stromaufteilung ist in Abbildung 2.9 dargestellt. τ berechnet sich zu:

$$\tau = \frac{R_{el,1} + R_{el,2}}{\frac{u_{min,1} - u_{max,1}}{Q_{r,1}} + \frac{u_{min,2} - u_{max,2}}{Q_{r,2}}} = \frac{0.025 \Omega + 0.021 \Omega}{\frac{2.4 \text{ V} - 2.1 \text{ V}}{1.046 \text{ Ah}} + \frac{2.4 \text{ V} - 2.1 \text{ V}}{0.697 \text{ Ah}}} = 0.06413 \text{ h} = 230.9 \text{ s} \quad (2.29)$$

Für diese exemplarische Stromaufteilung in Abbildung 2.9 zweier paralleler Reaktionen im oberen Plateau des Li-S-Reaktionsmechanismus zeigt sich zu Beginn ein kleinerer Entladestrom i_1 der bis zum stationären Zustand auf -0.6 A zunimmt. Der Innenwiderstand $R_{el,1}$ ist größer. Dadurch ergibt sich der zu Beginn kleinere Strom. Weiterhin ist die Kapazität $Q_{r,1}$ größer, wodurch sich der höhere Strom im stationären Zustand erklärt.

Eine analytische Betrachtung der Gleichung 2.27 zeigt Einblicke in das grundlegende Verhalten einer Parallelschaltung. Bei Betrachtung des Anfangszustandes zum Zeitpunkt $t = 0$ verschwindet der exponentielle Term und wird 1. Übrig bleiben drei Stromteiler aus den Innenwiderständen und den Spannungsgradienten $m_{1,2}$. Die Stromteiler der Spannungsgradienten haben umgekehrte Vorzeichen und heben sich entsprechend auf. Dadurch wird die Stromaufteilung im Anfangszustand allein durch den Stromteiler der beiden Innenwiderstände bestimmt. Als Nächstes wird der stationäre Zustand dieser Gleichung betrachtet. Dafür wird der Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty}$ betrachtet. In diesem Fall wird der exponentielle Term inklusive angehängtes Produkt 0. Schließlich bestimmt sich die Stromaufteilung im stationären Zustand durch den Stromteiler der Spannungsgradienten. Folglich ist die Stromaufteilung von der OCV und von der Kapazität der Reaktion abhängig. Ein konstanter OCV-Gradient resultiert in einem konstanten SoC-Unterschied zwischen den beiden Reaktionen [16]. Im Übergang zwischen dem Anfangszustand und dem stationären Zustand wird die Dynamik durch τ in Gleichung 2.28 bestimmt.

In Abbildung 2.10 wird daher die Auswirkungen der Spannungsgradientenänderung analysiert. Die

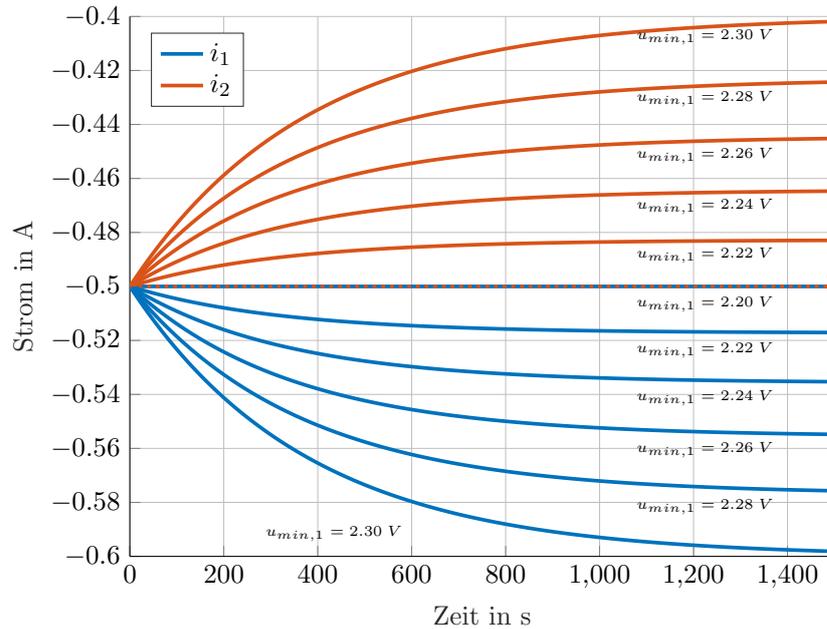


Abbildung 2.10: Simulierte Stromaufteilung zwischen 2 Reaktionen gleicher Kapazität mit $Q_{r,1} = Q_{r,2} = 1.046 \text{ Ah}$. Die Innenwiderstände sind ebenfalls gleich mit $R_{el,1} = R_{el,2} = 0.025 \Omega$. Die untere Spannungsgrenzen der ersten Zelle wird von $u_{min,1} = 2.1 \text{ V}$ in 20 mV Schritten auf 2.2 V variiert. Die anderen Grenzen bleiben bei $u_{max,1} = u_{max,2} = 2.4 \text{ V}$ und $u_{min,2} = 2.1 \text{ V}$. Der simulierte Stromsprung hat eine Amplitude von $i_{step} = -1 \text{ A}$.

Stromaufteilung zeigt für gleiche Spannungsgrenzen von $u_{min,1} = u_{min,2} = 2.1 \text{ V}$ eine konstante Stromaufteilung von -0.5 A . Dies ist zu erwarten, da alle Parameter gleich sind. Mit der schrittweisen Verringerung des Spannungsgradienten der ersten Zelle nimmt deren Strombelastung zu. Dadurch wird gezeigt, dass die OCV einen hohen Einfluss auf die Stromaufteilung innerhalb parallelgeschalteter Zellen hat. Die Ausgleichsströme werden prinzipiell durch Spannungsunterschied verursacht. Da die OCV den Hauptteil der Zellspannung ausmacht, ist es nicht verwunderlich, dass diese einen großen Einfluss auf die Ausgleichsströme hat. Weiterhin kommt Hofmann zu dem Ergebnis, dass die Steilheit der OCV einen sehr hohen Einfluss hat [53]. In Li-S Zellen ist die OCV aufgrund der Lösung der Polysulfide im Elektrolyten dynamisch, was die analytische Bestimmung der Ausgleichsströme erschwert.

In der Li-S-Zelle können während der Entladung der multiplen Reaktionen in einzelnen Reaktionen Ladeströme entstehen. Diese Besonderheit kann passieren, wenn sich das Vorzeichen des Spannungsgradienten m umkehrt. In diesem Fall muss $u_{max} < u_{min}$ sein. Dieser Fall ist während des Plateauübergangs sichtbar. An diesem lokalen Zustand wird die OCV durch die Ausfällung angehoben. Dadurch kommt es in vereinzelt Reaktionen des Reaktionsmechanismus zu positiven Ausgleichsströmen. In diesem speziellen Fall werden dann Polysulfidanionen oxidiert.

3

Stand der Modellierung von Lithium-Schwefel-Zellen

Dieses Kapitel präsentiert den aktuellen Stand der Modellierung von Li-S-Zellen. Darin wird ein kurzer Überblick über Modelle aus linearen elektrischen Ersatzschaltbildern (ESBs) gegeben. Anschließend werden Grundlagen der physikochemischen Modellbildung präsentiert. Diese Modelle werden schließlich verglichen, wobei besonders zwischen 0D- und 1D-Modellen unterschieden wird.

3.1 Klassifizierung der Modellkategorien

In der Batterieforschung werden die Modelle an die Anforderungen der jeweiligen Applikation angepasst. Im Allgemeinen wird zwischen Blackbox-, Greybox- und Whitebox-Modellen unterschieden. Zur Parametrierung der einzelnen Modelle ist unterschiedliches a priori Wissen notwendig.

Blackbox-Modelle enthalten keinen Bezug zu den physikalischen Zusammenhängen des Systems bzw. der Batteriezelle. Daher können physikalische Parameter nur schwer oder gar nicht aus dem Modell extrahiert oder interpretiert werden. Blackbox-Modelle haben den Vorteil einer vollkommen automatisierten Parametrierung. Zu diesen Modellen gehören künstliche neuronale Netze [108], die häufig zu Diagnosezwecken eingesetzt werden.

Whitebox-Modelle bilden das Verhalten des Systems bzw. der Batteriezelle basierend auf elektrochemischen sowie physikalischen DGLen ab. Zur Lösung dieser Differentialgleichungssysteme wird ein numerisches Verfahren verwendet, das an die räumliche Auflösung angepasst ist. Dies kann beispielsweise eine Finite-Element-Methode (FEM)-Software sein [108]. Die räumliche Auflösung reicht von 0D-Modellen über 1D-Partikel oder Zellschicht-Modellen bis zu 2D- und 3D-Modellen [37]. Einer der bekanntesten Vertreter dieser Modelle ist das Newman-Modell [91]. Die Parametrierung der Modelle wird dabei durch Materialkonstanten der Literatur sowie aufwendige separate Messungen bestimmt. Die Parameteroptimierung dieser Modelle ist mit einem hohen Berechnungsaufwand verbunden.

Greybox-Modelle enthalten Anteile aus Blackbox-Modellen und Whitebox-Modellen. Darin werden oft Blackbox-Modelle um kennlinienbasierte Modellteile ergänzt. Einer der wichtigsten Vertreter innerhalb der Batteriemodellierung ist die ESB-Modellierung von Batteriezellen. Darin bleibt die physikalische Interpretierbarkeit teilweise erhalten. Die Warburg-Impedanz beispielsweise

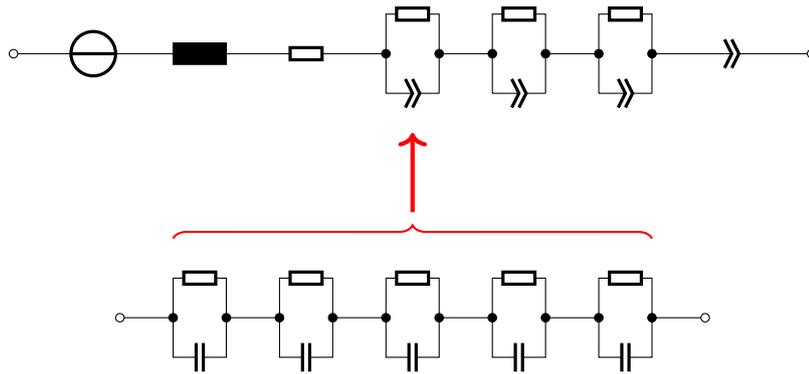


Abbildung 3.1: (oben): ESB einer Batteriezelle aus einer OCV, einer Induktivität, einem seriellen Widerstand, drei ZARC Impedanz Bogen Elementen (ZARCs) und einem CPE. (unten): Linearisierung eines ZARC-Elements durch fünf RC-Elemente.

bildet die Diffusion ab [108]. Diese nichtlineare Impedanz muss ebenso wie die Ladungstransferwiderstände durch RC-Glieder angenähert werden [53]. Eine Fehlinterpretation ist innerhalb der Ersatzschaltung trotz korrektem Klemmenverhalten möglich [108]. Aufgrund des geringen Rechenaufwandes können diese Modelle besonders in Echtzeitanforderungen angewendet werden [108]. Eine Ortsauflösung ist mit diesen Modellen bedingt möglich. Sie werden häufig durch Impedanzdaten [120] oder Strompulse [69] parametrisiert und finden beispielsweise Anwendung bei der SoC-Schätzung in Kombination mit einem Kalman-Filter [99].

3.2 Elektrisches Ersatzschaltbild

Die ESB-Modellierung ist eine häufig eingesetzte Modellierung von Batteriezellen im Applikationsbereich. Dieses Modell linearisiert die Batteriezelle an jedem gemessenen SoC und besteht aus einer OCV-Kennlinie und einer endlichen Anzahl RC-Elemente. Die Bandbreite der Prozesse einer Batteriezelle reichen von 10^{-7} bis 10^6 Hz [61]. Die Impedanzen im kHz Bereich und darüber sind induktiv. Der Frequenzbereich zwischen 10^{-4} bis 10^4 Hz beinhalten die Ladungstransferreaktionen, die Doppelschichtkapazität, die SEI-Schicht sowie die Diffusion und den damit verbundenen Massentransport [61]. Niederfrequenterer Teile erfassen schließlich Ausgleichsvorgänge der OCV, die im Bereich von 10^{-6} bis 10^1 Hz liegen. In der Li-S-Zelle ist die Ausfällung einer dieser sehr niederfrequenten Prozesse innerhalb der Ausgleichsvorgänge der OCV.

Abbildung 3.1 zeigt ein mögliches ESB einer Li-S-Zelle. Exemplarisch ist darunter eine Linearisierung eines ZARC-Elements dargestellt. Ein ZARC-Element ist die Parallelschaltung eines Widerstandes mit einem CPE-Element. Die induktive Impedanz enthält hochfrequente Prozesse innerhalb der Anschlüsse und der Stromkollektoren. Der serielle Widerstand, der aus der Summe der Widerstände des Elektrolyten, der Kohlenstoffmatrix, der Stromkollektoren und der Kontaktierung besteht, bildet hingegen das ohmsche Verhalten am Nulldurchgang der imaginären Impedanz ab. Die Ergebnisse von Waluś et al. zeigen 3 ZARC-Elemente, in denen die Effekte der Lithiumreaktion, der SEI-Schicht, des kohlenstoffbasierten Kollektors und der Ladungstransferreaktion der im Elektrolyten gelösten Polysulfide enthalten sind. Die Zusammensetzung der Polysulfide hat einen großen Beitrag auf das volatile Frequenzspektrum [120]. Der Widerstand der gelösten Polysulfide nimmt zum Ende der Entladung durch die abnehmende elektrochemische Kinetik stark zu [70]. Für gewöhnlich wird die Diffusion mit einer Warburg-Impedanz abgebildet. Die Ausfällungsreaktion erschwert jedoch das Fitting der Impedanzdaten, wodurch die



Warburg-Impedanz durch ein CPE-Element ersetzt wird [120].

Hofmann linearisierte in seiner Arbeit die ZARC-Elemente durch fünf RC-Elemente und die Warburg-Impedanz durch 20 RC-Elemente [53]. Die Genauigkeit nimmt mit der Anzahl der RC-Elemente zu, bis eine unendliche Anzahl an RC-Elemente das ZARC-Element sowie die Warburg-Impedanz exakt modellieren. Unabhängig davon zeigte Heil et al. einen physikalischen Ursprung des ursprünglich rein empirischen ZARC-Elementes [47]. In seinen Ergebnissen konnte eine gute Nachbildung mit drei RC-Elementen erreicht werden. Die Zeitkonstanten innerhalb der porösen Elektrode sind kontinuierlich verteilt. Die kontinuierliche Verteilung der Zeitkonstanten kann mittels Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*) (DRT) anschaulich dargestellt werden [59]. Die DRT ist ein nichtparametrisches Analyseverfahren, das durch die serielle Verschaltung von differentiellen RC-Elementen eine Approximation von Systemen zulässt, die keine oszillierende oder quadratische bzw. kubisch ansteigende Anteile enthalten [110]. Zu diesen Systemen zählen zumeist Batterien.

Zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Li-S-Zelle verwendete Knap et al. SoC abhängige Lookup-Tabellen [69]. Prinzipiell ist der Parametrierungsaufwand eines ESB-Modells für diese Zellen aufgrund der stark nichtlinearen OCV, der hohen Temperaturabhängigkeit, dem Shuttle-Effekt und der Ausfällungsreaktion sehr aufwendig. Der OCV fehlt, aufgrund der Ausfällung, die von Li-Ionen-Zellen bekannte Hysterese zwischen der Klemmspannung eines galvanostatisch (engl. *constant current*) (CC)-Lade- und Entladevorgangs der Zelle (siehe Abbildung 2.2). Ein weiterer Grund für das niederfrequente Verhalten und die Schwierigkeit der Parametrierung eines ESB-Modells ist die Abhängigkeit der Zellspannung vom Zustand der Ausfällung, der belastungsabhängig ist [67]. Trotz dieser Schwierigkeiten wurden ESB-Modelle erfolgreich zur SoC-Schätzung verwendet [99].

3.3 Physikochemische Modellbildung

3.3.1 Grundlagen elektrochemischer Modelle

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikochemischen Modellgleichungen beschrieben, die zur Modellierung von Li-S-Zellen notwendig sind.

Nernst-Potential

Die charakteristischen Größen einer Batteriezelle lassen sich aus thermodynamischen Vorgängen herleiten. Die grundlegende energetische Größe eines chemischen bzw. elektrochemischen Systems ist die Gibbs-Energie oder Freie Enthalpie G .

$$G = H - TS \tag{3.1}$$

Darin ist H die Enthalpie. Diese enthält die an das System übertragene thermische Energie und die am System verrichtete Arbeit. Dabei fließt die Wärme stets vom Wärmeren zum Kälteren und die Entropie S ist entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in abgeschlossenen Systemen für reversible Prozesse konstant und für irreversible Prozesse nimmt sie zu. Bei geschlossenen Systemen hingegen ist eine Zunahme oder Abnahme der Entropie durch einen Wärmestrom über die Systemgrenze möglich. Dies wird in der Batterietechnik teilweise zum Kühlen verwendet. Die Definition der Entropie



ist bei reversiblen Prozessen entsprechend der Gradient aus übertragener Wärme q_{rev} und Temperatur.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.2)$$

Die Gibbs-Energie eines Systems ist abhängig von den enthaltenen Stoffmengen und ihren chemischen Potentialen. Das chemische Potential beschreibt die energetische Änderung eines Systems beim Einbringen von 1 *mol* seines Stoffes aus dem Unendlichen in seine Phase. Somit ist es abhängig vom Druck, der Temperatur und der Zusammensetzung der Phase. Die Berechnung absoluter Werte des chemischen Potentials ist nicht möglich. Innerhalb von Batteriezellen ist das chemische Potential gelöster Spezies in ideal verdünnten Lösungen lediglich vom Druck und der Temperatur abhängig und daher eine wichtige Kenngröße. Aus diesem Grund wird ein Referenzpunkt und Standardbedingungen definiert, an denen das chemische Potential definiert wird. Eben diese Kenngrößen sind für die einzelnen Polysulfide einer Li-S-Zelle unbekannt und müssen geschätzt werden.

Zur Beschreibung gemischter Stoffe unter realen Bedingungen wird die Aktivität benötigt. Die Aktivität entspricht einer effektiven Konzentration und erweitert damit das chemische Potential durch eine Anpassung an nicht ideal verdünnte Lösungen. Die Aktivität ist bei reinen Stoffen und ideal verdünnten Lösungen 1 [44].

Zur Beschreibung des elektrochemischen Potentials einer Batteriezelle, die Anionen und Kationen in der flüssigen Phase enthält, wird das chemische Potential um einen elektrostatischen Beitrag erweitert [44].

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \cdot \ln(a_s) + zF\varphi \quad (3.3)$$

Der letzte Summand entspricht dem elektrostatischen Beitrag, der den energetischen Beitrag durch die Überwindung des statischen elektrischen Feldes beschreibt.

Beim Eintauchen einer Metallelektrode Me in einen Elektrolyten, welcher Ionen des entsprechenden Metalls enthält, kann an der Oberfläche eine Reaktion der folgenden Gleichung stattfinden.



Die Richtung der Reaktion ist abhängig vom elektrochemischen Potential der Elektrode und des Elektrolyten. Bei einer energetischen Präferenz der Hinreaktion lädt sich die Elektrode positiv auf. Über den geöffneten äußeren Stromkreis fließt dabei kein Strom. Dadurch bildet diese Ladung mit den Anionen des Elektrolyts ein elektrisches Feld, das der Doppelschicht am Phasenübergang entspricht [44].

Befinden sich beide elektrochemischen Potentiale im Gleichgewicht, bildet die Differenz des metallischen Potentials und des Potentials der Lösung das Galvanipotential. In diesem Gleichgewichtspotential ist die Aktivität der reinen Phase $a_{Me} = 1$. Ein Redoxpaar wird schließlich erhalten, wenn in der Lösung Ionen des Metalls enthalten sind und diese durch Elektronenabgabe und Elektronenaufnahme ineinander übergehen können. Durch die Gleichgewichtsbedingung der beiden elektrochemischen Potentiale, der Redoxpaare unter Verwendung der Aktivität und der reinen Phase, kann die Aktivität der Elektronen in Lösung berechnet werden. Durch Differenzbildung des metallischen Potentials und dem Potential der Lösung unter Verwendung des Elektronenpotentials folgt schließlich die Nernstspannung [44]:

$$\Delta\varphi^0 = \Delta\varphi^{00} + \frac{RT}{z_r F} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (3.5)$$



Eine allgemeine Redoxreaktion mit den allgemeinen Spezies S hat die Form:

$$\sum_{ox} v_{ox} S_{ox} + z_r e^- = \sum_{red} (-v_{red}) S_{red} \quad (3.6)$$

Dabei wurden die stöchiometrischen Faktoren v_{red} negiert. Unter Berücksichtigung eines Bezugspunktes des Potentials folgt daraus die Nernstspannung aus der Nernst-Gleichung:

$$u_r = U_r^0 + \frac{RT}{z_r F} \sum_s v_s \ln \left(\frac{a_s}{1 \text{ mol } m^{-3}} \right) \quad (3.7)$$

Grenzflächen und Elektrodenkinetik

In einem Elektrolyten mit hoher Leitsalzkonzentration ist die Potentialänderung zwischen Elektrode und Elektrolyt auf die starre Doppelschicht beschränkt. Die Potentiale im Lösungsinnen bleiben dadurch bei Potentialänderungen gleich. Die dadurch erfolgte Energieänderung kann mit der Theorie des aktivierten Komplexes berechnet werden [44]. Aus der freien Enthalpie des aktivierten Komplexes und den Ausgangsstoffen wird die Reaktionsgeschwindigkeit der anodischen und der kathodischen Teilströme berechnet. Sind diese entgegengerichteten Teilströme gleich groß, erhält man den stromlosen Austauschstrom im dynamischen Gleichgewicht.

Durch die Addition der beiden Teilströme ergibt sich der Gesamtstrom in der Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung, der sogenannten Butler-Volmer-Kinetik in Gleichung 3.8.

$$j_r = j_{0,r} \left[\exp \left(\frac{\alpha_{cat} z_r F}{RT} \eta_r \right) - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha_{cat}) z_r F}{RT} \eta_r \right) \right] \quad (3.8)$$

Die Konstante j_0 ist abhängig von der Konzentration der an der Elektrodenreaktion beteiligten multiplen Spezies. Die Konzentrationen multipler Spezies werden darin multipliziert [71, 125].

Die Überspannung η , die den Ladungsdurchtrittsstrom bestimmt, ergibt sich aus der Differenz zum Gleichgewichtszustand des Nernst-Potentials:

$$\eta = \varphi_{(s)} - \varphi_{(l)} - u_r \quad (3.9)$$

$\varphi_{(s)} - \varphi_{(l)}$ ist darin das Galvanipotential zwischen der festen und der flüssigen Phase und u_r das Mischpotential der Elektroden. Die Überspannung wird hauptsächlich durch die Doppelschichtkapazität und die Stromanforderung der externen Applikation bestimmt.

Doppelschichtkapazität

Durch das elektrochemische Gleichgewicht bildet sich eine Kapazität an der flüssig-festen Phase der Kathode aus. Die Spannung über der Kapazität ist das Galvanipotential. Dieses Potential bildet sich aus der positiven Ladung an der Metalloberfläche und den Anionen im Elektrolyten.

Diese Kapazität wurde im Helmholtz-Modell ideal als linearer Potentialverlauf mit konstantem elektrischem Feld modelliert. In dem Modell werden die Ladungen punktförmig angenommen. Der Abstand entspricht dem Radius der umgebenden Solvathülle und ergibt einen einfachen Plattenkondensator. Die Ebene durch diese Ladungsschwerpunkte in der flüssigen Phase wird äußere Helmholtzfläche genannt.



Die Solvathülle der Ionen im Elektrolyten verhindert allerdings die Bildung einer idealen Helmholtzschicht. Aus diesem Grund gibt die starre Helmholtzschicht die Raumladungsverteilung unvollkommen wieder [44]. Daher wurde im Modell von Gouy-Chapman eine diffuse Doppelschicht eingefügt. Diese Doppelschicht unterliegt der thermischen Eigenbewegung und basiert folglich auf der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Schließlich ergibt sich eine Kombination aus dem linearen Potentialverlauf in der starren Helmholtzfläche und einem exponentiell abnehmenden Potentialverlauf in der diffusen Doppelschicht.

Die Summe der gewöhnlichen Längenskalen der inneren und äußeren Helmholtzschicht sowie der diffusen Schicht sind kleiner 11 nm. Die Diffusionsschicht und das Bulk liegen um Größenordnungen darüber. Aus diesem Grund kann eine makroskopische Sicht angewendet werden und die Kapazität als Doppelschichtkapazität angenähert werden:

$$\frac{\delta(\eta + u_r)}{\delta t} = \frac{i_{dl}}{C_{dl}} \quad (3.10)$$

Dabei ist das Galvanipotential $\eta + u_r$ (siehe Gleichung 3.9) ausreichend weit weg von der Grenzfläche und wird damit nicht von der diffusen Schicht beeinflusst [9, 90]. Diese Doppelschichtkapazität kann von der Temperatur, der Oberflächenbeschaffenheit und der lokalen Konzentration abhängig sein [36]. Eine Änderung dieser makroskopischen Kapazität bezogen auf die Kettenlänge der Polysulfide wurde bisher nicht untersucht. Weiterhin ist es in einer makroskopischen Sicht legitim, eine Superposition des Ladungsdurchtrittsstroms und des Stroms der Doppelschicht anzunehmen [90]:

$$i_{total} = \sum_r i_r + C_{dl} \frac{\delta(\eta + u_r)}{\delta t} \quad (3.11)$$

Reaktionsrate

Basierend auf dem Ladungsdurchtrittsstrom der Butler-Volmer-Kinetik der einzelnen Reaktionen, bestimmt sich die Reaktionsrate am Phasenübergang. Durch die multiplen Reaktionen innerhalb des Reaktionsmechanismus können mehrere Reaktionen an der Reaktionsrate einer Spezies beteiligt sein. Die Reaktionsrate einer Spezies berechnet sich folgendermaßen:

$$r_s = \sum_r \frac{v_{r,s} \cdot \dot{j}_{r,s}}{z_r F} \quad (3.12)$$

Der Index r iteriert durch alle Redoxreaktionen des multiplen Reaktionsmechanismus und summiert die Stoffumwandlungen der Spezies s .

Migration

Die Migration ist neben der Konvektion und der Diffusion eine der drei Ladungsträgerbewegungen. Die Konvektion als Bewegung des gesamten Mediums wird in dieser Arbeit nicht betrachtet. Die Migration ist die Bewegung geladener Teilchen entlang elektrischer Feldlinien. Das elektrische Feld der Doppelschicht kann während des Betriebes und in der makroskopischer Sicht weitgehend als konstant angesehen werden [4, 44]. Somit hat es keinen Einfluss auf entfernte Ladungsträger. In verdünnten Lösungen bewegen sich geladene Teilchen unabhängig vom Feld des Elektrolyten. Im Vergleich dazu können in hochkonzentrierten Elektrolyten konzentrationsbedingte elektrische Felder auftreten [44]. Gleichung 3.13 berechnet den Teilchenstrom aufgrund eines elektrischen Feldes in verdünnten Lösungen.



$$N_{M,s} = -z_s F u_s c_s \nabla \varphi_{(l)} \quad (3.13)$$

Darin ist u die Beweglichkeit der Spezies s . Unter Verwendung der Nernst-Einstein-Beziehung kann die Migrationsflussdichte für ideal verdünnte Lösungen berechnet werden:

$$N_{M,s} = -D_s \frac{z_s F}{RT} c_s \nabla \varphi_{(l)} \quad (3.14)$$

Dadurch wird die Migration abhängig von der Diffusion.

Zur vollständigen Beschreibung der Stromverteilung innerhalb eines 1D-Modells ist die Migration der Stromleitung in der festen Phase mit Hilfe des ohmschen Gesetzes notwendig [71].

$$j_{(s)} = \rho \nabla \varphi_{(s)} \quad (3.15)$$

Diffusion

Die Fickschen Gesetze beschreiben die Diffusion basierend auf Konzentrationsgradienten über die Raumdimensionen. Der Konzentrationsgradient hat einen Gradienten des chemischen Potentials zur Folge. Das chemische Potential gleicht sich durch einen statistischen Prozess an und maximiert dabei die Entropie. Dadurch kommt es zum Fluss der Spezies vom Ort höherer Konzentration zum Ort niedriger Konzentration. Der zeitinvariante Konzentrationsfluss berechnet sich nach dem 1. Fickschen Gesetz entsprechend Gleichung 3.16.

$$N_{D,s} = -D_s (\nabla c_s) \quad (3.16)$$

Die Nernst-Planck-Gleichung verbindet die Migration und die Diffusion für verdünnte Lösungen entsprechend Gleichung 3.17.

$$N_{NP,s} = -D_s \left(\nabla c_s - \frac{z_s F}{RT} c_s \nabla \varphi_{(l)} \right) \quad (3.17)$$

Aus diesem Stoffstrom, der Ionenladung und der Faradayschen-Konstante berechnet sich in der flüssigen Phase eine äquivalente Ladungsträgerstromdichte.

$$j_{(l)} = F \sum_s z_s N_{NP,s} \quad (3.18)$$

Entsprechend dem Kirchhoffschen Gesetz werden die migrierenden sowie diffundierenden Teilströme der ionischen Spezies summiert.

Schließlich kann die Ladung in Gleichung 3.18 nur durch eine elektrochemische Reaktion an der Grenzfläche in die flüssige Phase gelangen oder aus ihr heraus.

$$\nabla j_{(l)} = a \sum_r j_r \quad (3.19)$$

Basierend auf dem Diffusionsstrom der Nernst-Planck-Gleichung in Gleichung 3.17 berechnet sich die zeitliche Konzentrationsänderung nach dem 2. Fickschen Gesetz und der Nernst-Planck-Gleichung



entsprechend Gleichung 3.20.

$$\frac{dc_s}{dt} = D_s \nabla \left(\nabla c_s - \frac{z_s F}{RT} c_s \nabla \varphi_{(l)} \right) \quad (3.20)$$

Ausfällung und Auflösung

Die chemischen Reaktionen der Ausfällung und Auflösung sind grundlegend für das Verhalten einer Li-S-Zelle. Die Ausfällungsrate wird unter der Annahme kinetischer Kontrolle berechnet [71].

$$r_{p,s} = \sum_r v_{r,s} \cdot k_{p,r} \epsilon_s \left(\prod_s c_s^{v_{r,s}} - K_{L,r} \right) \quad (3.21)$$

Der gesamte Term in der Klammer entspricht der Gleichgewichtsbedingung der Ausfällungsreaktion. Die Ausfällung der Spezies s ist abhängig von der Morphologie und dem ausgefällten festen Volumenanteil. Dies wird in der Porosität ϵ_s der ausgefällten Spezies s ausgedrückt. In einigen Modellen der Literatur wurde die Porosität durch das ausgefällte partielle Volumen berechnet [71, 136].

$$\frac{d\epsilon_{r,s}}{dt} = V_{m,s} \left(v_{r,s} \cdot k_{p,r} \epsilon_s \left(\prod_s c_s^{v_{r,s}} - K_{L,r} \right) \right) \quad (3.22)$$

Darin ist $V_{m,s}$ das molare Volumen der festen Phase der ausgefällten Spezies s . Die Summe der negierten einzelnen Porositäten der einzelnen Spezies ergibt schließlich die Porosität in der gesamten Kathode.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = - \sum_s V_{m,s} \left(v_{r,s} \cdot k_{p,r} \epsilon_s \left(\prod_s c_s^{v_{r,s}} - K_{L,r} \right) \right) \quad (3.23)$$

Dadurch nimmt in diesen Modellen die Porosität durch die Auflösung des S_8 zu und durch die Ausfällung des Li_2S ab.

Massenbilanz

Aus den bisher beschriebenen Stoffströmen lässt sich eine parabolische partielle DGL aus der Massenbilanz eines infinitesimal kleinen Volumenelementes bilden. Daraus ergibt sich eine zeitliche Abhängigkeit der Stoffströme.

$$\frac{dc_s}{dt} = -\nabla N_{NP,s} + a_v r_s - a_v r_{p,s} \quad (3.24)$$

Diese Massenbilanz beinhaltet die zeitliche Änderung der Konzentration durch die Stoffströme, die Reaktionsrate und die Ausfällung bzw. Auflösung.

3.3.2 Modelle

Die Modellierung einer Li-S-Zelle ist durch die multiplen Reaktionen des aktiven Materials im Vergleich zu den State of the Art Li-Ionen-Zellen neu. Um ein grundsätzliches Verständnis einzelner Effekte der Zelltechnologie zu gewinnen, wurden 0D-Modelle modelliert. Weiterhin wurden 1D-Modelle modelliert zum Verständnis des Massentransports innerhalb der Kathode und des Separators und zum Verständnis der Ausfällung innerhalb der Kathode.


Tabelle 3.1: Chronologische Auflistung der untersuchten Li-S-Modelle

Veröffentlichungsjahr	Literatur	$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	$S_{8,(s)} \rightleftharpoons S_{8,(l)}$	$S_8 + 2e^- \rightleftharpoons S_8^{2-}$	$3S_8 + 8e^- \rightleftharpoons 4S_6^{2-}$	$S_8 + 4e^- \rightleftharpoons 2S_4^{2-}$	$3S_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 4S_6^{2-}$	$S_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_4^{2-}$	$2S_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 3S_4^{2-}$	$3S_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 4S_3^{2-}$	$S_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2^{2-}$	$S_4^{2-} + 6e^- \rightleftharpoons 4S^{2-}$	$S_4^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons S_2^{2-} + 2S^{2-}$	$2S_3^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 3S_2^{2-}$	$S_3^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons 3S^{2-}$	$S_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S^{2-}$	$2Li_{(l)}^+ + S_{2(l)}^{2-} \rightleftharpoons Li_2S_{2(s)}$	$2Li_{(l)}^+ + S_{(l)}^{2-} \rightleftharpoons Li_2S_{(s)}$	Doppelschichtkapazität	Keimbildung	Selbstentladung	0D-Modell	1D-Modell	
2004	[83]					•							•									•	•	
2008	[71]	•	•	•			•	•		•						•	•	•						•
2012	[89]	•	•	•			•	•		•						•		•	•					•
2014	[41]	•	•	•			•	•		•						•	•	•						•
2014	[42]	•	•	•			•	•		•						•	•	•						•
2014	[40]	•	•	•			•	•		•						•	•	•						•
2014	[52]		•		•							•						•				•		•
2015	[86]						•	•															•	•
2016	[79]					•							•					•						•
2015	[141]	•		•			•	•		•						•		•						•
2016	[142]	•		•			•	•		•						•		•						•
2016	[102]	•		•			•	•		•								•	•					•
2018	[140]					•							•					•						•
2019	[29]	•		•				•		•								•	•	•				•

In Tabelle 3.1 ist ein Literaturvergleich der Modellierungen von Li-S-Zellen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Die Tabelle zeigt den Reaktionsmechanismus, der innerhalb des Modells verwendet wurde, um das Zellverhalten zu simulieren. Darüber hinaus sind die grundlegenden modellierten Mechanismen der Zelle aufgelistet. Dazu gehören die Ausfällungsreaktion inklusive Keimbildung, die Selbstentladung und die Doppelschichtkapazität. Allgemein wird bei 0D-Modellen von einer punktförmigen Reaktion der aktiven Spezies ausgegangen. In diesen Modellen ist eine mathematische Formulierung der Diffusion nicht möglich. Der Modellbereich der 1D-Modelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt und endet bei diesen Modellen an der Grenzfläche des metallischen Lithiums.

Das erste 0D-Modell wurde von Mikhaylik et al. mit dem Ziel entwickelt, die Selbstentladung und die Kapazität des oberen Plateaus zu modellieren. Zur Simulation der Selbstentladung wurde der Shuttlestrom des oberen Plateaus durch eine chemische Reaktion 1. Ordnung modelliert. Um die Temperaturabhängigkeit der Selbstentladung zu berücksichtigen, wurde eine thermische Kopplung der Selbsterwärmung modelliert [83]. Mit diesem Modell wurde die Kapazität des oberen Plateaus validiert. Darüber hinaus untersuchte das Modell den Einfluss des Shuttlestroms auf den Ladevorgang der Zelle. Darauf aufbauend entwickelte Marinescu et al. ein punktförmiges 0D-Modell. Dieses Modell ist vergleichsweise einfach zu parametrieren. Damit wurde der Einfluss der Ausfällung auf die OCV und auf das Lade- und Entladeverhalten einer Li-S-Zelle untersucht [79]. Dieses Modell wurde im Anschluss von

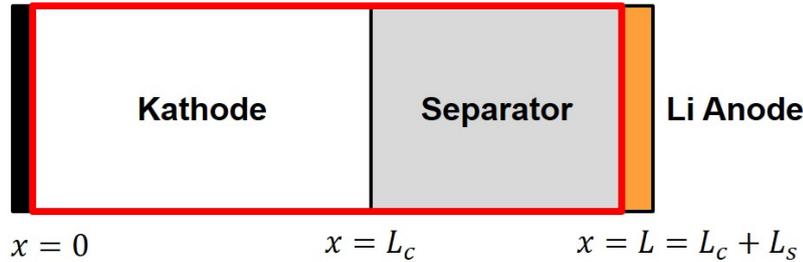


Abbildung 3.2: Modellierungsbereich der 1D-Modelle in der Literatur.

Zhang et al. verwendet, um den Elektrolytwiderstand durch einen fundamentalen Ansatz zu modellieren. Dieser basiert auf der zunehmenden ionischen Lithiumkonzentration während der Entladung. Der SoC abhängige Verlauf der Lithiumkonzentration korreliert mit dem SoC abhängigen Elektrolytwiderstand. Die Voraussetzung dafür ist, dass S^{2-} das alleinige und finale Produkt des Reaktionsmechanismus ist. Die Lithiumkonzentration nimmt während der Entladung bis zum *Voltage-Dip* linear zu. Während der Entladung des unteren Plateaus reduziert sich die Lithiumkonzentration wieder linear aufgrund der Ausfällung. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde im Modell direkt von der Lithiumkonzentration beeinflusst [141]. Die Differenz der Lithiumkonzentration zur Anfangskonzentration ist darin proportional zur Admittanz des ohmschen Widerstandes. Dieser Widerstand nimmt durch das ausgefällte Li_2S auf der Oberfläche der Kathode zu [141]. Schließlich wurde das entladeabhängige Überpotential (der Spannungspike) zu Beginn des nachfolgenden Ladevorgangs ebenfalls mit diesem Modell erstmalig modelliert [140]. Die stromabhängige Kapazität der Zelle wurde in diesem Modell durch die Zunahme des Ladungsdurchtrittswiderstandes der diffusionskontrollierten Butler-Volmer-Kinetik modelliert.

1D-Modelle ermöglichen die Simulation von Ladungstransportvorgängen unter erhöhtem Parametrisierungsaufwand und erhöhtem Rechenaufwand. Das erste 1D-Modell wurde von Kumaresan et al. modelliert [71]. Dieses Modell enthält Überpotentiale durch die Butler-Volmer-Kinetik für multiple Reaktionen [125] und die Ausfällung multipler Spezies von $Li_2S_{8,(s)}$ bis $Li_2S_{(s)}$ sowie S_8 . Das Modell basiert auf der Ausfällung jeder polysulfiden Spezies und bildet das grundsätzliche Verhalten der zwei Plateaus ab. Unabhängig davon zeigte eine Sensitivitätsanalyse des Modells, dass die stromabhängigen Entladekapazitäten und Ladevorgänge damit nicht simulierbar sind [40, 41, 42]. Dieses Modell kann nur kleine Entladeströme simulieren. Von den ausgefällten Spezies wurden bisher nur Li_2S und eventuell Li_2S_2 experimentell nachgewiesen.

Dieses Modell von Kumaresan et al. wurde von Zhang et al. angepasst und zur Simulation des stromabhängigen Kapazitätsverhaltens verwendet [142]. Die Ausfällungsreaktionen wurden auf die Ausfällung von Li_2S reduziert und die Diffusionskoeffizienten angepasst. Darin führt ein mit dem Entladestrom zunehmender S_4^{2-} Konzentrationsgradient im Separator zu einer Verarmung in der Kathode. Dadurch wird die untere Entladeschlussspannung vorzeitig erreicht. Der Ausgleich des Konzentrationsgradienten führt zu einer weiteren Entladefähigkeit der Zelle. Während des Ausgleichs diffundieren die S_4^{2-} Anionen aus dem Separator zurück. Damit wird die Kapazität zurückgewonnen (recovert) (siehe Abbildung 3.3). Das Recoveryverhalten der Li-S-Zelle wird in dieser Arbeit in Kapitel 5.2.3 *Recovery-Effekt* weiter untersucht.

Einen vergleichbaren Modellansatz hat Neidhardt et al. zur Modellierung der Zellspannung unter konstanten Lade- und Entladevorgängen verwendet. Darin wurde zusätzlich die Doppelschichtkapazität separaten für beide Elektroden modelliert [89]. Aufbauend auf diesem Modell inkludierte Hofmann et al. den Polysulfid-Shuttle durch eine zusätzliche Kathodenreaktion und einen damit verbundenen nicht reversiblen Verlust an aktivem Material [52]. Dies ermöglicht die Untersuchung weiterer Phänomene

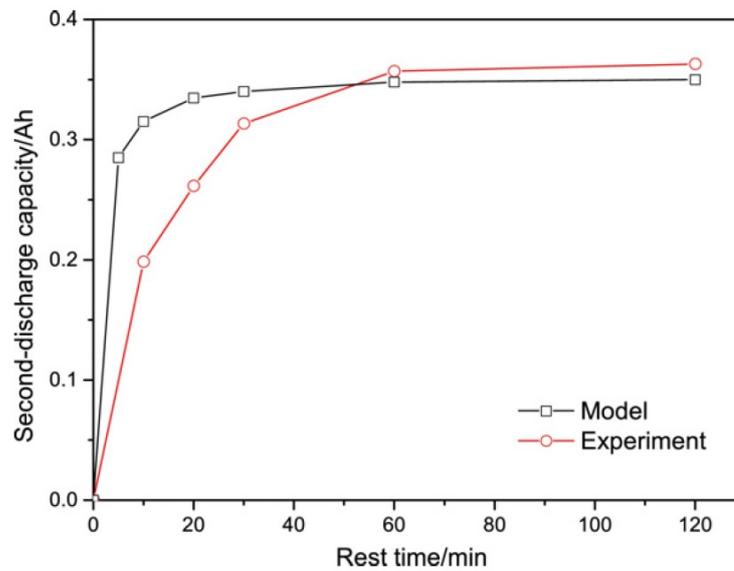


Abbildung 3.3: Experimentelle und simulierte Recoverykapazität aus [142].

der niedrigen CE sowie des Kapazitätsverlustes.

Die bisher beschriebenen Modelle verwenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in den Ausfällungsreaktionen, die abhängig von der Porosität und/oder der ausgefällten Stoffmenge sind. Darin wird die ausgefällte Stoffmenge basierend auf Gleichung 3.21 modelliert. Die Morphologie der ausgefällten Spezies ist indirekt in der Porosität in Gleichung 3.22 enthalten. In diesen Modellen führt die kinetische Kontrolle und die Rückkopplung der bereits ausgefällten $Li_2S_{(s)}$ Stoffmenge in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (siehe Gleichung 3.21) zu einer schnellen Ausfällung zu Beginn des unteren Plateaus. Dadurch wird besonders bei hohen Entladeströmen der Gleichgewichtszustand zwischen Löslichkeitsprodukt und solvatisierten S^{2-} Anionen zu schnell erreicht. Bei diesem Modell ist die simulierte Entladekapazität des *Voltage-Dips* allgemein zu kurz ausgedehnt. Unabhängig davon simuliert dieses Modell den fundamentalen Zusammenhang der festen und flüssigen Phase sowie der Spannungsplateaus [71, 79, 141].

Entgegen diesen Modellen modellierte Ren et al. die Ausfällungsgeschwindigkeit basierend auf einem Keimbildungsmodell [102]. Für die Keimbildung muss die Barriere der Oberflächenenergie überwunden werden. Dies erfordert gegenüber dem Keimwachstum eine erhöhte Energie. Ren et al. modellierte die Keimbildung basierend auf der Nukleationstheorie nach Milchev et al. [85]. Entsprechend der Theorie beeinflusst die innere Helmholtzschicht die Keimbildung. Die erhöhte Energie zur Keimbildung wird aus dem Überpotential der Reaktion S_4^{2-} zu S^{2-} entnommen. Dieses Überpotential ist wiederum vom Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche abhängig [18, 75, 85]. Die Anzahl der Keimlinge wird durch einen bedeckungsgradabhängigen Ausdruck, der großer Ähnlichkeit zur Tafelgleichung hat, erweitert. Diese Berechnungsmethode berechnet die vollständige Nukleation der Stoffmenge aus der Butler-Volmer-Kinetik und fasst folglich die elektrochemische Reaktion und das Partikelwachstum zusammen. Allerdings wird durch die Zusammenfassung des Partikelwachstums und der elektrochemischen Reaktion die Anhebung der Spannung des unteren Plateaus nicht abgebildet. Die Ergebnisse ergaben eine sehr gute Übereinstimmung für entsprechend höhere Entladeströme zwischen -0.5 und $-3 C$. Weiterhin verwendet das Modell eine Domain zur Modellierung der 1D-Kathode und Separator sowie einer weitere hochaufgelöste Domain an der Grenzfläche zur Simulation der Ausfällung. Dadurch ist dieses Modell



äußerst rechenintensiv.

Darauf aufbauend hat Danner et al. die elektrochemische Reaktion, die Keimbildung und das Keimwachstum als individuelle Prozesse modelliert [29]. Dazu wurde ein thermodynamischer Ansatz gewählt, der auf dem Keimbildungsmodell von Becker und Döring basiert [11]. Die Formierung eines Keimes ist abhängig von der freien Enthalpie des Volumens der festen Phasen eines Keimes und der freien Enthalpie der Oberfläche dieses Keims.

$$\Delta G_p = \Delta G_p^A + \Delta G_p^V = -\frac{4}{3}\pi r_p^3 \frac{RT \ln(S_p)}{V_{m,p}} + 4\pi r_p^2 \gamma_p \quad (3.25)$$

Abbildung 3.4 zeigt den Radius während der Keimbildung einer übersättigten Lösung. Das Maximum der summierten freien Enthalpie für eine gegebene Übersättigung ergibt den kritischen Keimradius $r_{p,crit}$. Keime mit einem kleineren Radius lösen sich sofort wieder auf, wohingegen Keime mit größerem Radius ausfallen.

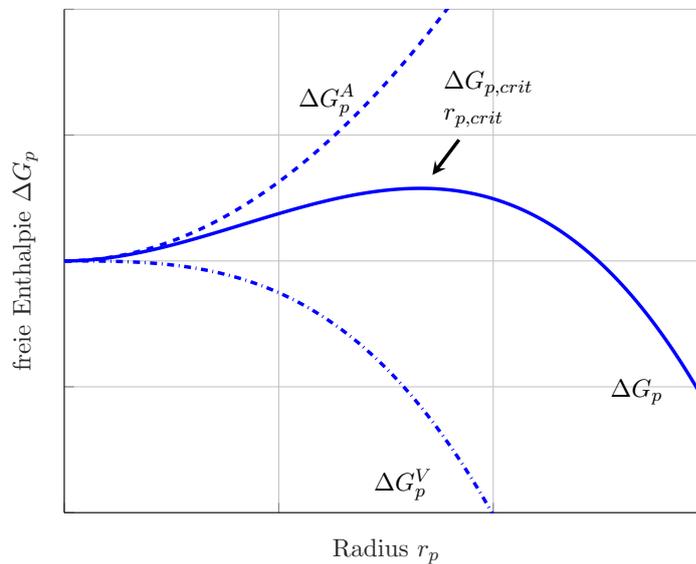


Abbildung 3.4: Freie Enthalpie der Keimbildung. Alle Keime $r_p < r_{p,crit}$ lösen sich wieder auf.

Die Keimbildung durch die Übersättigung führt im homogenen Fall zur Bildung von Keimen innerhalb der flüssigen Phase. Im Gegensatz dazu entstehen Keime in der heterogenen Keimbildung an der Grenzfläche einer festen Phase. Entsprechend sind diese Keime nur Teilstücke einer Kugel und benötigen eine weit geringere Übersättigung. Diese Ausfällung wird durch einen Korrekturterm berücksichtigt, der auf einer Kugelschale beruht [29, 117]. In der Li-S-Zelle kommt es durch die Kohlenstoffstruktur immer zu einer heterogenen Keimbildung.

Aus dieser Keimbildungsarbeit lässt sich die Keimbildungsrate ableiten, die in dem Modell in dieser Arbeit ebenfalls verwendet wird und in Kapitel 5 *Physikochemisches Modell* beschrieben ist. Die Ergebnisse von Danner et al. und Ren et al. zeigen schließlich abnehmende Keimradien bei zunehmender Keimanzahl für zunehmende Entladestromdichten [29, 102].

Auf der einen Seite hat die Keimbildung einen hohen Einfluss auf die Modellierung des Plateauübergangs. Auf der anderen Seite scheint die tatsächliche Morphologie der Ausfällung eine untergeordnete Rolle auf das elektrische Verhalten der zweiten Hälfte des unteren Plateaus zu haben. Zhang et al. ermittelte



in einer galvanostatischen EIS-Messung die Impedanz des vermutlichen niederfrequenten Prozesses der Ausfällung, der nicht stromabhängig ist [140].

3.4 Selbstentladungsmodell

Das erste Selbstentladungsmodell wurde von Mikhaylik et al. entwickelt. Darin wurde die Selbstentladung als reine chemische Reaktion erster Ordnung modelliert. Weiterhin wurde die erste Untersuchung zur Kapazität des oberen Plateaus durchgeführt und der Shuttle-Faktor definiert [83]. Der Shuttle-Faktor definiert den minimalen Ladestrom, mit dem eine Li-S-Zelle vollständig geladen werden kann. Den gleichen Ansatz einer chemischen Reaktion zur Modellierung der Selbstentladung wurde von Marinescu et al. im 0D-Modell für den festen Schwefel verwendet [79].

Moy et al. wählte dagegen einen linearen Ansatz, der von einer Ortsauflösung aus zwei Punkten (Kathode und Anode) ausgeht. Damit wurde die Selbstentladung durch den dazwischenliegenden Konzentrationsgradienten der langkettigen Polysulfide berechnet [86].

Knap et al. hat ein Selbstentladungsmodell auf Messungen der direkten Messmethode des Selbstentladestroms (siehe [86]), entwickelt [68]. Der Modellansatz ist eine nichtlineare empirische mathematische Funktion der Form $i_{self} = f(T, SoC)$, deren Parameter aus den diskret gemessenen Werten berechnet wurden.

Entgegen den bisherigen Modellen hat Hofmann et al. die Selbstentladung anhand elektrochemischer Reaktionen und der Kinetik modelliert [52].

4

Mess- und Analysetechnik

In diesem Kapitel werden die zur Untersuchung der Li-S-Technologie verwendeten Mess- und Analysetechniken vorgestellt. Zuerst werden die Batteriezelle und der verwendete Prüfstand beschrieben. Anschließend werden grundsätzliche Analysetechniken, die zur Untersuchung der Zellen verwendet wurden, beschrieben. Danach folgen die Methoden, mit denen die Zellen untersucht wurden. Abschließend wird das verwendete Simulationstool vorgestellt.

4.1 Equipment der experimentellen Untersuchung

4.1.1 Zelle

Zur Untersuchung der Li-S-Technologie wurden Zellen des Typs *POA0122* von der Firma Oxis Energy untersucht. Das Datenblatt der Zelle ist im Anhang *A Datenblatt Lithium-Schwefel-Zelle* eingefügt.

Eine Zelle hat eine nominale Kapazität von 10 Ah bei einer Entladestromstärke von -2 A (-0.2 C). Die obere und untere Spannungsgrenze der Zelle werden vom Hersteller mit 2.45 V und 1.5 V angegeben. Der interne Aufbau der Zelle ist nicht bekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Firma Oxis Energy arbeitete eng in Kooperation mit der Forschergruppe um G. Offer vom Imperial College zusammen. Untersuchungen dieser Gruppe zufolge beinhaltet die Zelle eine metallische Lithiumfolie als Anode. Der Elektrolyt ist nicht genau spezifiziert, enthält allerdings das Additiv LiNO_3 zur Reduzierung des Shuttle-Effekts. Darüber hinaus ist die aktive Masse des Schwefels unbekannt und kann aus elektrischen Messungen nicht genau bestimmt werden, da sich LiNO_3 für Zellspannungen kleiner $1.7 - 1.8\text{ V}$ reduziert. Diese Nebenreaktion überlagert die Kapazitätsmessung und führt zu Fehlmessungen [136, 137, 139]. Außerdem kann die Zelle, bedingt durch die langsame Kinetik der Ausfällungsreaktion und die Passivierung der Kathode, nicht vollständig entladen werden [131]. Weiterhin zeigte Waluś et al. die Bildung von elementarem Schwefel bis zu einer Zellspannung von 3 V [122]. Daher wird die obere Grenzspannung der Zelle in einer Polysulfidmischung erreicht. Unabhängig davon wird die vollständige Ladung der Zelle durch die hohe Selbstentladung des oberen Plateaus verhindert [122]. Somit kann die Kapazität der Zelle experimentell durch einen vollständigen Lade- und Entladevorgang nicht genau bestimmt werden. Der Fehler, der durch unvollständige Oxidation von S_8^{2-} zu S_8 verursacht wird, ist dabei kleiner gegenüber der unvollständigen Entladung. Der Grund dafür ist die hohe spezifische Kapazität der letzten Reduktion von S_2^{2-} nach S^{2-} verbunden mit der langsamen Kinetik dieser Reaktion (siehe Abbildung 2.5).



Die verwendeten Zellen sind Forschungszellen, die in geringen Stückzahlen von der Firma Oxis Energy produziert wurden. Aus diesem Grund sind die Zellen aus unterschiedlichen Chargen und enthalten vergleichsweise hohe Parameterstreuungen in der Schwefelbeladung, der Selbstentladung und im ohmschen Widerstand. Im Vergleich dazu haben industriell gefertigten Li-Ionen-Zellen kleine Parameterstreuungen [104].

4.1.2 Prüfstand

Zur Untersuchung der Zellen wurden Batteriezyklisierer der Firma BaSyTec verwendet. Für die Untersuchung dieser Entladeströme wurde die linear geregelte *CTS32* verwendet. Die CTS hat eine Spannungsauflösung von 0.3 mV bei einer Genauigkeit von 1 mV . Diese Quelle verfügt über 5 Strombereiche, von denen der größte Bereich 5 A bereitstellt und eine Stromauflösung von $200\text{ }\mu\text{A}$ bei einer Genauigkeit von 1 mA hat. Die CTS wurde vom Hersteller kalibriert. Jeder Kanal der CTS verfügt über einen integrierten und kalibrierten NTC-Thermistor. Die Parallelschaltung zweier Kanäle ermöglicht einen Entladestrom bis 10 A .

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde die Umgebungstemperatur mit Klimakammern geregelt. Dafür wurde eine Klimakammer der Firma Espec Typ *PL-2J* verwendet. Diese Klimakammer hat eine Temperaturstabilität von $\pm 0.3\text{ K}$ über einen Temperaturbereich von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $150\text{ }^\circ\text{C}$. Vor der Verwendung wurde vom Hersteller eine Kalibrierung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei dieser Temperatur wurden die Untersuchungen dieser Arbeit vorrangig durchgeführt. Eine weitere Klimakammer wurde von der Firma Weiß Umwelttechnik Typ *SB 11/160/40* verwendet. Diese Klimakammer hat einen Temperaturbereich von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $180\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Temperaturstabilität von $\pm 0.5\text{ K}$. Die Experimente dieser Arbeit wurden zwischen $10\text{ }^\circ\text{C}$ und $30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Impedanz der Zellen wurden galvanostatisch mit einem *Reference3000* Potentiostat / Galvanostat der Firma Gamry Instruments gemessen. Die Messgenauigkeit der Impedanz ist zwischen $10\text{ }\mu\text{Hz}$ und 1 MHz $< 1\%$. Dieses Messgerät wurde mit einem Multiplexer der Firma BaSyTec verbunden und mit der CTS verwendet. Die gesamte Impedanzmesskette wurde von der Firma BaSyTec kalibriert und mit deren Software gesteuert.

Darüber hinaus wurde weiteres Testequipment speziell für die spezifischen Untersuchungen entwickelt. Dieses ist in den entsprechenden Kapiteln beschrieben. In Kapitel *5.2.6 Temperatur* wird eine Temperaturregelung zur schnellen Regelung der Oberflächentemperatur beschrieben. In Kapitel *7 Ausgleichsströme paralleler Lithium-Schwefel-Zellen* wird eine niederohmige Parallelschaltung für zwei Li-S-Zellen beschrieben.

4.2 Grundsätzliche Analysetechniken

Stromangabe

In der gesamten Arbeit wird der Stromfluss während der Entladung negativ definiert, wenn Strom aus einer Zelle fließt. Im Gegensatz dazu wird der Stromfluss während der Zellladung positiv definiert, wenn Strom in die Zelle fließt. Dies ist besonders wichtig bei der Messung der Selbstentladung. In diesem Fall wird dem Selbstentladestrom ein Ladestrom überlagert. Bis zum Erreichen des quasistationären Zustandes während der Messung kann die Zelle in Summe trotzdem entladen werden. Weiterhin werden in der gesamten Arbeit, sofern nicht anders angegeben, absolute Stromwerte verwendet. Aufgrund der

hohen Abhängigkeit der Entladekapazität vom Entladestrom ist die nominale Entladekapazität vom nominalen Entladestrom abhängig. Dadurch ergeben sich Abhängigkeiten der C-Raten vom nominalen Entladestrom, die auch bei Zellen gleicher Schwefelbeladung variieren können.

Zellkonditionierung

Zur Untersuchung der Li-S-Technologie wurde ein standardisierter Lade- und Entladezyklus verwendet, damit die einzelnen gemessenen Zyklen untereinander vergleichbar sind. Die folgende Beschreibung der Zellkonditionierung ist im Rahmen dieser Arbeit gültig, sofern nicht lokal anders erwähnt. Grundsätzlich wurden bei den Untersuchungen die vom Hersteller der Zelle angegebenen Spannungsgrenzen von 2.45 V und 1.5 V eingehalten. Weiterhin wurden die Zellen mit dem vom Hersteller empfohlenen konstanten Ladestrom von 1 A geladen. Um eine übermäßige temperaturbedingte Alterung der Zelle im oberen Plateau durch den Shuttle-Effekt zu verhindern, wurde die maximale Ladekapazität während der CC-Ladung auf 11 Ah begrenzt (sofern möglich und nicht anders erwähnt). Damit ist die Ladezeit beim nominalen Ladestrom von 1 A auf maximal 11 h begrenzt.

Durch die Begrenzung der maximalen Ladezeit und durch die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Li_2S von der ausgefallten Stoffmenge sind die Entladekapazitäten zweier aufeinanderfolgender Zyklen in einer kumulativen Historie voneinander abhängig [67, 103]. Daher ist ein Konditionierungszyklus vor jedem Messzyklus notwendig. Ein Konditionierungszyklus ist ausreichend, um einen definierten Ausgangszustand zu erhalten [67]. Daher wurde in den Untersuchungen dieser Arbeit die Zelle vor jedem Messzyklus mit einem Konditionierungszyklus mit $-2 A$ ($-0.2 C$) Entladestrom und 1 A ($0.1 C$) Ladestrom belastet, sofern nicht anders erwähnt.

SoC Berechnung

Die Berechnung des SoC dieser Zelltechnologie ist aufgrund der stromabhängigen Entladekapazität schwierig. In dieser Arbeit wird der SoC auf Basis der Kapazität zweier aufeinanderfolgender $-2 A$ Entladezyklen berechnet. Der erste Zyklus ist der Konditionierungszyklus und die Kapazität des zweiten Zyklus wird schließlich als Referenzkapazität verwendet, sofern nicht anders erwähnt. Durch diese Definition sind SoC größer 1 möglich für Entladeströme $> -2 A$.

$$SoC(i(t)) = \frac{\int i(t) dt}{Q_{dis}(i_{dis} = -2A)} \quad (4.1)$$

Widerstandsdefinition

Der *vulkanartige* ohmsche Widerstand (siehe Abbildung 2.7) der Li-S-Zelle mit $Z_{im} = 0$ wurde in dieser Arbeit durch EIS-Messungen gemessen und als $R_{ac,ohm}$ definiert. Alternativ wurde dieser Widerstand durch Strompulse gemessen und als $R_{dc,ohm}$ definiert.

4.3 Analysemethoden

4.3.1 Recovery-Effekt

Zur Untersuchung der hohen Stromabhängigkeit der Entladekapazität wird der Recovery-Messzyklus in Abbildung 4.1 verwendet. Dieser Messzyklus besteht aus 4 einzelnen Entladezyklen. Im 1. Zyklus wird die Zelle mit dem oben beschriebenen Zyklus konditioniert und ein definierter Ausgangszustand erhalten. Nachfolgend im Zyklus 2 wird die Zelle mit dem Entladeprofil belastet, dessen Recoveryverhalten gemessen werden soll und dient als Referenz für die zurückgewonnene Kapazität. In der dargestellten

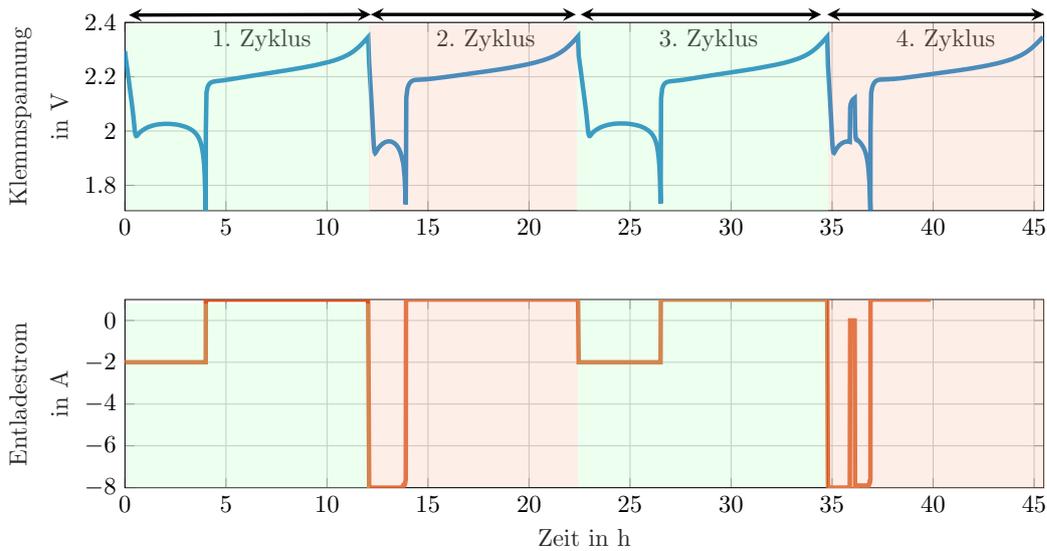


Abbildung 4.1: Messmethode eines Recovery-Messzyklus.

Grafik wird als Entladeprofil eine Konstantstromentladung mit -8 A verwendet. Im 3. Zyklus wird die Zelle wieder konditioniert, um schließlich im 4. Zyklus die Recoverykapazität zu messen. Die Entladeprofile des 2. und 4. Zyklus sind gleich. Im 4. Zyklus wird zusätzlich an einem definierten SoC eine Pausenzeit eingefügt. In Abbildung 4.1 ist diese Pause in die Mitte des unteren Plateaus eingefügt. Die Recoverykapazität wird schließlich aus der Differenz der Entladekapazität des 2. und des 4. Zyklus berechnet.

$$Q_{rec} = Q_{dis,2.cyc} - Q_{dis,4.cyc} \quad (4.2)$$

Damit ergeben sich mit dem SoC, dem Entladestrom und der Pausenzeit 3 veränderliche Parameter. Die Messung eines Recovery-Messzyklus benötigt 4 einzelne Zyklen. Da der Recovery-Effekt im unteren Plateau auftritt, wurde die obere Grenzspannung auf 2.35 V festgelegt. Dadurch wird die Alterung durch die Selbstentladung im oberen Plateau reduziert. Während der Zellladung werden bei dieser Zellspannung die langkettigen Polysulfide bis S_8^{2-} oxidiert und der auf die Zellkapazität bezogene Spannungsgradient ist am größten. Dadurch reduziert sich der Messfehler der Ladekapazität und das ausgefällte Li_2S ist aufgelöst.

Nahe der unteren Grenzspannung bei 1.7 bis 1.8 V kommt es zur Zersetzung des Additives $LiNO_3$ und zu Ungenauigkeiten in der Messung der Recoverykapazität. Daher wurde die untere Grenzspannung auf 1.7 V begrenzt.

4.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Der Innenwiderstand beeinflusst maßgeblich die Ausgangsleistung eines elektrischen Energiespeichers. Durch eine Widerstandserhöhung verringert sich die Ausgangsleistung. Außerdem wird die untere sowie die obere Spannungsbegrenzung der Zelle früher erreicht. Dies reduziert zusätzlich die Entladekapazität sowie die Ladekapazität der Zelle. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine etablierte Technik zur Impedanzuntersuchung bestehender sowie neuer elektrochemischer Systeme.

Grundlagen

Die EIS misst die Systemantwort eines periodisches Eingangssignal. Häufig wird als Eingangssignal ein monofrequentes Sinussignal einer spezifischen Frequenz verwendet und die komplexe Systemantwort mit Phasenverschiebung und Amplitude gemessen. Dadurch wird die Systemantwort einer Anregung erfasst. Durch multiple Messungen einzelner Frequenzen kann die Übertragungsfunktion des Systems ermittelt werden, die in der Batterietechnik im Nyquistdiagramm dargestellt wird. Grundsätzlich gibt es 2 unterschiedliche Messmethoden, um die Impedanz elektrochemischer Systeme zu bestimmen. Eine galvanostatische Messung verwendet als Eingangssignal ein periodisches Stromsignal und misst die Spannungsantwort, wohingegen eine potentiostatische Messung ein periodisches Spannungssignal nutzt, um die Stromantwort zu messen. Aus diesen komplexen Größen wird darauf aufbauend die frequenzabhängige und komplexe Impedanz berechnet. Folgende Gleichungen berechnen diese komplexe Impedanz für ein monofrequentes sinusförmiges Eingangssignal.

$$i(t) = \hat{i} \cdot \exp(j(2\pi ft + \Phi_i)) \quad (4.3)$$

$$u(t) = \hat{u} \cdot \exp(j(2\pi ft + \Phi_u)) \quad (4.4)$$

$$Z(f) = \frac{u(f)}{i(f)} = |Z(f)| \cdot \exp(j\Phi) \quad \text{mit} \quad |Z(f)| = \frac{\hat{u}(f)}{\hat{i}(f)} \quad \text{und} \quad \Phi = \Phi_u - \Phi_i \quad (4.5)$$

In der Batterietechnik wird typischerweise eine galvanostatische Messung durchgeführt, um SoC-Drifts zu vermeiden [63]. Aufgrund der zahlreichen Effekte innerhalb einer Batteriezelle, die einen weiten Frequenzbereich von μHz bis MHz umfassen [61], wird diese Messung über einen weiten Frequenzbereich von einigen mHz bis einige kHz [93] angewendet. In dieser Bandbreite befinden sich eine große Anzahl an interessanten Prozessen. Unabhängig davon zeigt die Ausfällung ein Frequenzverhalten im μHz Bereich. Die Messung des Impedanzverhaltens gibt Aufschluss auf die physikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften einer Batteriezelle. In Abbildung 4.2 ist die Impedanzmessung einer Li-S-Zelle bei einem SoC von 0.25 in einem Nyquistdiagramm dargestellt. Wie in der Batterietechnik üblich, wird die imaginäre Impedanz mit negierter Abszisse dargestellt. Darin sind die charakteristischen

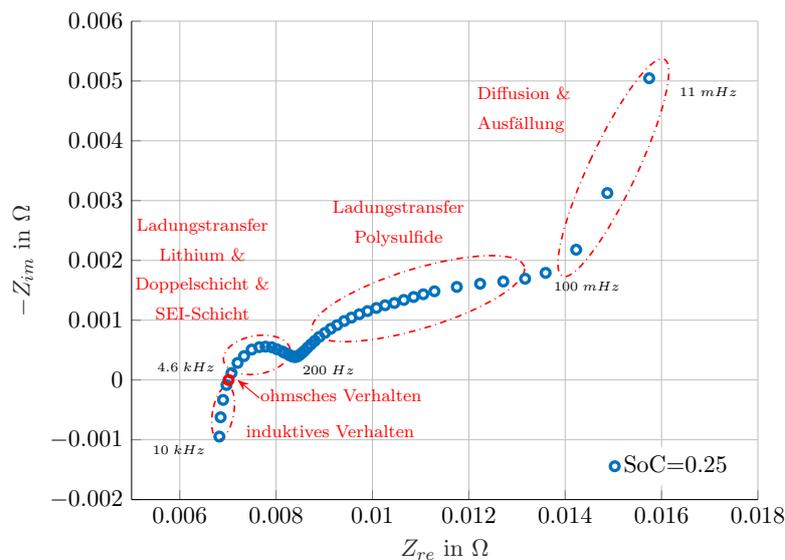


Abbildung 4.2: Impedanzspektrum der untersuchten Li-S-Zelle des Typs *POA0122* bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und einem SoC von 0.25 mit hervorgehobenen charakteristischen Bereichen.



Bereiche, das induktive Verhalten, das ohmsche Verhalten, die SEI-Schicht, die Ladungstransferreaktion, die Doppelschichten und letztlich die Diffusion dargestellt. Bei Li-S-Zellen kommen zwei grundsätzliche Prozesse hinzu. Zum einen kommt es im Frequenzbereich von 200 Hz bis 100 mHz durch die Ladungstransferreaktion und die Lösung der Polysulfide im Elektrolyten zu einem weiteren Halbkreis in Form eines ZARC-Elementes [120]. Zum anderen wird die Diffusion für Frequenzen $< 100\text{ mHz}$ durch die Ausfällung des Li_2S überlagert. Die Qualität der EIS-Messung muss geprüft werden, bevor die Daten analysiert werden und Ergebnisse oder Parameter daraus abgeleitet werden. Die Qualität der Messung kann im Nachhinein mittels der Kramers-Kronig-Beziehung auf Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz geprüft werden. Diese Beziehung beschreibt einen Zusammenhang zwischen Imaginärteil und Realteil eines Impedanzspektrums, der nur unter den obigen Voraussetzungen berechenbar ist. Boukamp hat ein Verfahren zur linearen Validierung eines Impedanzspektrums entwickelt [14]. Dieses Verfahren wurde im open-source Tool *Lin-KK* erweitert [109], das in dieser Arbeit zur Prüfung der Qualität der Impedanzspektren verwendet wurde.

Zur Messung der Impedanzspektren bei Li-S-Zellen muss besonders im oberen Plateau die Selbstentladung kompensiert werden, um einen SoC-Drift während der Messung zu vermeiden.

Ohmsches Verhalten

Wie oben beschreiben wird das ohmsche Verhalten einer Batteriezelle bei $Z_{im} = 0$ gemessen. An diesem Punkt kompensieren sich das kapazitive und induktive Verhalten und die Batteriezelle verhält sich wie ein ohmscher Widerstand. In Abbildung 4.2 ist dieser Übergang von der induktiven zur kapazitiven Impedanz bei 4.6 kHz markiert. Dies ist ein charakteristischer Punkt des Impedanzspektrums. In dieser Impedanz sind typischerweise die Widerstände des Elektrolyten, der Stromableiter (in der Anode das metallische Lithium), der Kontaktierung, der Kohlenstoffmatrix und des Binders kumuliert. Der Hauptteil dieser Impedanz ist der Elektrolytwiderstand [61]. Dieser wird typischerweise zur Analyse

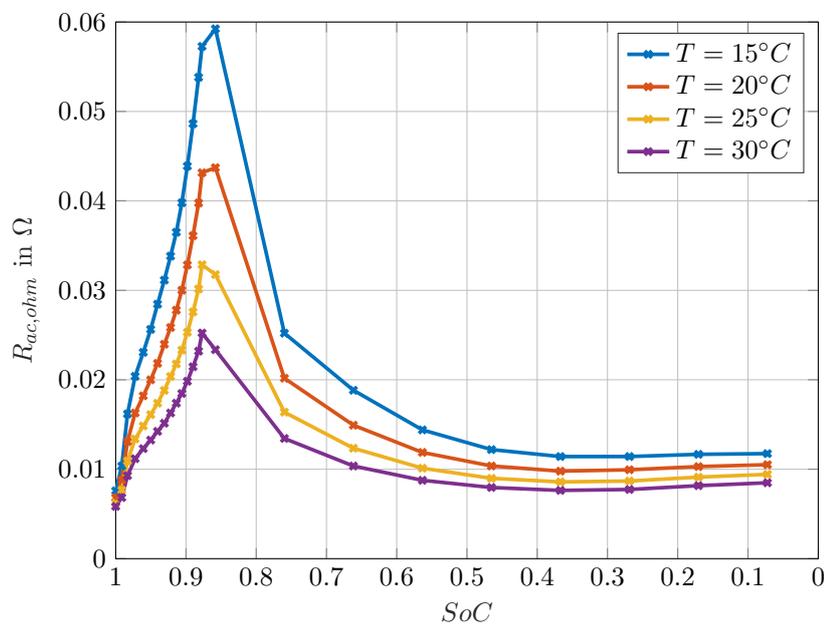


Abbildung 4.3: Ohmscher Widerstand $R_{ac,ohm}$ einer Li-S-Zelle des Typs *POA0122* gemessen bei 15°C , 20°C , 25°C und 30°C .

der Alterung von Batteriezellen verwendet [66]. Bei Li-S-Zellen ist dieser Widerstand *vulkanartig* und von der gelösten Menge der Polysulfide sowie des Lithiums abhängig [141]. Die Frequenzen des Resonanzpunktes der in dieser Arbeit vermessenen Li-S-Zellen variieren in einem großen Bereich

zwischen 3 und 6 kHz . Die prinzipielle Temperaturabhängigkeit der Impedanz $R_{ac,ohm}$ ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Besonders der Widerstand am *Voltage-Dip* zwischen dem oberen und dem unteren Plateau ist stark temperaturabhängig.

Induktives Verhalten

Der untere Teil des Impedanzspektrums in Abbildung 4.2 zeigt ein induktives Verhalten für hohe Messfrequenzen, das hauptsächlich aus dem geometrischen Design der Zelle und der Elektroden resultiert. Ein planarer Stack, wie die verwendeten Li-S-Zellen, weist im Vergleich zu einer zylindrischen Zelle eine geringere Induktivität auf [58]. Die Induktivität der Batteriezelle wurde in dieser Arbeit vernachlässigt.

Kapazitives Verhalten

Der obere Teil in Abbildung 4.2 zeigt ein kapazitives Verhalten. Dieses besteht aus 2 ZARC-Elementen zwischen dem ohmschen Verhalten und 200 Hz sowie einem weiteren ZARC-Elementen, das zwischen 200 Hz und 100 mHz liegt. Die Halbkreise enthalten Effekte der SEI-Schicht, der Ladungstransfer-

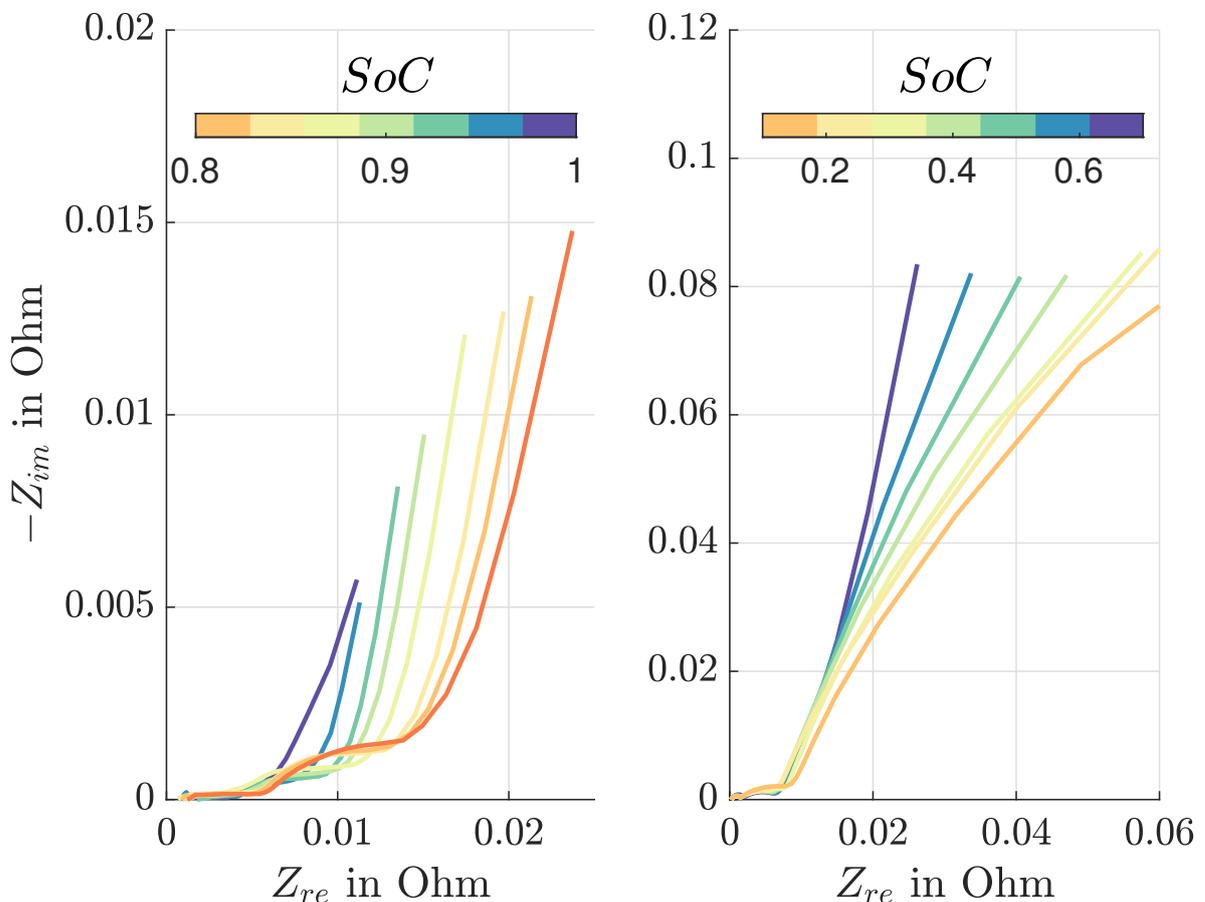


Abbildung 4.4: Impedanz einer Li-S-Zelle des Typs *POA0122*, gemessen bei 15 $^{\circ}C$. Links ist das obere Plateau und damit der SoC Bereich von 1 (dunkelblau) bis 0.8 (rot) dargestellt. Rechts ist das untere Plateau und damit der SoC Bereich von 0.8 (blau) bis 0.1 (rot) dargestellt. Zur Vergleichbarkeit wurde von der Impedanz der ohmsche Widerstand bei $Z_{im} = 0$ abgezogen und das induktive Verhalten entfernt.

widerstände der Reaktionen an den Elektroden, der Doppelschichtkapazität [76], der im Elektrolyten gelösten Polysulfide und der Kohlenstoffmatrix in der Kathode [120]. Der Halbkreis zwischen 200 Hz und 100 mHz wird durch die Ladungsdurchtrittsreaktionen der gelösten Polysulfide bestimmt. Dieser Halbkreis vergrößert sich für $SoC < 0.84$. Die Vergrößerung nimmt im unteren Plateau (rechte Grafik



in Abbildung 4.4) weiter zu und entspricht dem erhöhten Ladungstransferwiderstand durch die ausfällungsbedingte Verringerung der Kathodenoberfläche. Der Halbkreis bei hohen Frequenzen wird durch die SEI-Schicht und die Kohlenstoffmatrix beeinflusst [120]. Der Halbkreis ist stark vom Aufbau der Kohlenstoffmatrix abhängig, deren Impedanzverhalten für alle Zyklen gleich erscheint. An der Anode führt das Additive $LiNO_3$ dagegen zur Vergrößerung der SEI-Schicht.

Die ansteigende Kurve am Ende repräsentiert den Massentransport aufgrund der Diffusion sowie der Ausfällungsreaktion [120]. Die rechte Grafik in Abbildung 4.4 zeigt besonders die Veränderung des diffusionsbedingten sowie ausfällungsbedingten Kurvenanstiegs für Frequenzen $< 0.1 \text{ Hz}$. Diese Veränderung wird bestimmt von der Zusammensetzung der Polysulfide im Elektrolyt sowie der Ausfällungsreaktion, die beide SoC abhängig sind.

Im Vergleich dazu verändert sich die Impedanz im oberen Plateau wesentlich geringer. Die veränderte Polysulfidzusammensetzung ist der Grund für die Vergrößerung des letzten Halbkreises im oberen Plateau. Die Impedanz der minimal gemessenen Frequenz vergrößert sich mit abnehmender Kettenlänge der Polysulfide. Die Diffusion der langkettigen Polysulfide wird allgemein schneller angenommen als die der kurzkettigen Polysulfide. Daher verwendet Danner et al. die Reihenfolge $D_{S_8} > D_{S_4^{2-}} > D_{S_6^{2-}} > D_{S_2^{2-}}$ [29] der Diffusionskonstanten basierend auf der Arbeit von [106]. Weiterhin beginnt die Ausfällungsreaktion im unteren Plateau und hat daher im oberen Plateau keinen Einfluss.

4.3.3 Strompulse

Im vorherigen Kapitel über EIS-Messungen wurde gezeigt, dass das ohmsche Verhalten $R_{ac,ohm}$ der Li-S-Zelle stark von der Temperatur abhängig ist. EIS-Messungen werden überwiegend an unbelasteten Zellen durchgeführt. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des ohmschen Widerstandes vom Entladestrom werden ergänzende Messungen mit Strompulsen durchgeführt. Als Resultat wird der Widerstand $R_{dc,ohm}$ erhalten. Eine Zelle wurde während der Konstantstromentladung mit zusätzlichen Strompulsen belastet.

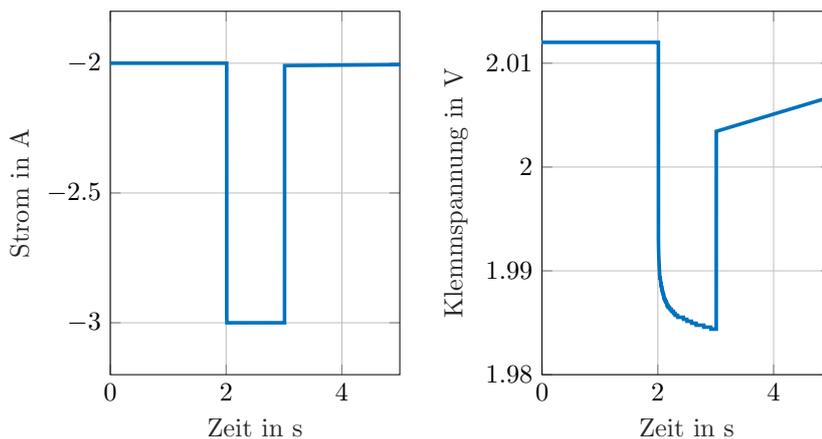


Abbildung 4.5: Strompuls zur Messung des Widerstandes $R_{dc,ohm}$. Überlagerter Entladestrom von -2 A mit einem Strompuls bestehend aus 1 s Pulsdauer und einer Amplitude von -1 A .

In Abbildung 4.5 ist ein solcher Strompuls exemplarisch abgebildet. Um den Einfluss des Pulses auf die Konstantstromentladung möglichst gering zu halten, wurde die Pulsdauer auf 1 s beschränkt. Aus dem letzten Messwert der Konstantstromentladung und dem ersten Messwert des Strompulses kann der entladestromabhängige Widerstand $R_{dc,ohm}$ berechnet werden. Mit dem verwendeten Messsystem

konnte der erste Messwert des Strompulses erst $\Delta t = 1 \text{ ms}$ nach Beginn des Strompulses gemessen werden. Damit wird der $R_{dc,ohm}$ berechnet:

$$R_{dc,ohm} = \frac{u_{dc}(t+\Delta t) - u_{dc}(t)}{i_{dc}(t+\Delta t) - i_{dc}(t)} \quad (4.6)$$

Damit ist diese Messung unpräziser gegenüber der $R_{ac,ohm}$ Messung mittels EIS-Messung. Die Messfrequenz des $R_{ac,ohm}$ liegen SoC abhängig zwischen 3 und 6 kHz , also wird zwischen 0.166 ms und 0.33 ms gemessen. Durch die langsamere Messfrequenz des $R_{dc,ohm}$ sind weitere Impedanzanteile der oben beschriebenen Impedanzhalbkreise im Messergebnis enthalten. Diese zusätzliche Impedanz ist abhängig von der Temperatur und vom SoC. Für die stromabhängige Messung bei 25 °C beträgt die maximale zusätzliche Impedanz zum $R_{ac,ohm}$ 11%. Dennoch sind die gemessenen Impedanzen der verschiedenen Ströme des $R_{dc,ohm}$ für die gleichen SoC untereinander vergleichbar, da bei gleicher Abtastfrequenz gemessen wurde.

4.3.4 Differentielle Spannungsanalyse

Durch die serielle Verschaltung einer positiven und negativen Elektrode zu einer Batteriezelle werden die Prozesse der einzelnen Elektroden überlagert und sind nicht mehr direkt trennbar. Zur Analyse einer Batteriezelle ist es vorteilhaft, eine nicht destruktive Untersuchungsmethode der einzelnen Elektrodenprozesse zu verwenden, ohne eine zusätzliche Referenzelektrode einzubringen [27]. Die differentielle Spannungsanalyse (engl. *differential voltage analysis*) (DVA) ist eine solche Untersuchungsmethode.

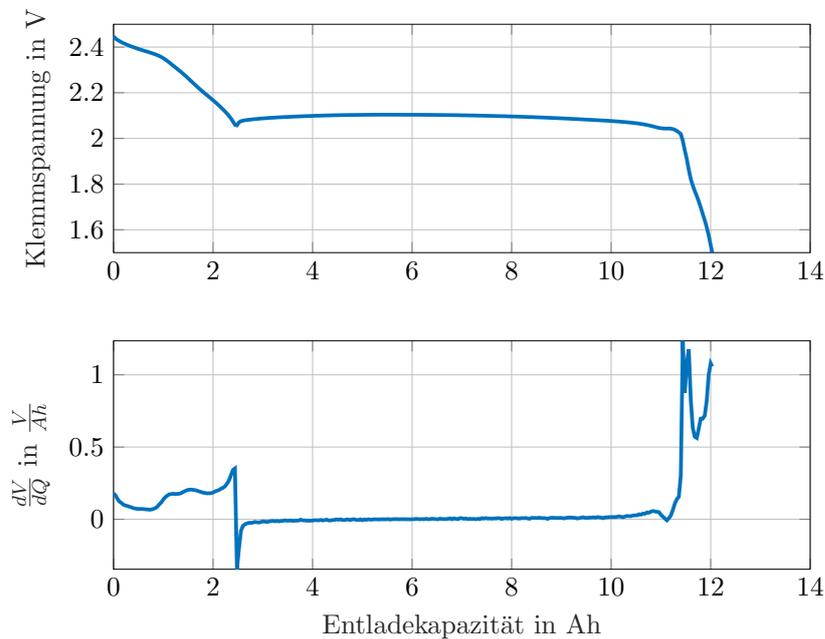


Abbildung 4.6: DVA Messmethode einer Li-S-Zelle des Typs *POA0122* bei $T_{env} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Entladestrom von $i_{dis} = -0.1 \text{ A}$.

Bei dieser Methode wird die Zelle mit einem konstanten kleinen Strom entladen. Die gemessene Klemmspannung wird nach der Kapazität differenziert dV/dQ . Daraus ergeben sich Peaks, die den Prozessen der einzelnen Elektroden zugeordnet werden können. Diese Peaks sind für kleine Entladeströme präziser ausgeformt. Daher werden Entladeströme kleiner $C/20$ verwendet [13]. In Abbildung 4.6 ist die DVA-Messung einer Li-S-Zelle dargestellt. Die Zelle wurde hierfür mit -0.1 A entladen. Dies entspricht



einer C-Rate von $C/100$. Durch die niedrige Entladung wurden Einflüsse des nichtlinearen ohmschen Widerstandes der Zelle und dynamische Ausgleichsvorgänge der Ausfällung des Li_2S reduziert.

In einer Li-Ionen-Zelle wird diese Methode häufig verwendet, um Alterungsanalysen der Kathode und der Anode durchzuführen [54, 66]. Durch die serielle Verschaltung der Anode und der Kathode ist die mathematische Operation der Differenzierung eine lineare Überlagerung [66]. Aufgrund der metallischen Lithiumfolie als Anode wird die Kathodenhalbzelle gegen Li / Li^+ vermessen. Da an der Anode ausreichend Lithium zur Oxidation vorhanden ist, wird an der Anode keine Spannungsänderung erwartet [79, 83]. Daher zeigt die DVA überwiegend die Kathodenprozesse. Weiterhin wird aufgrund des multiplen Reaktionsmechanismus und der langsamen Ausfällungsreaktion nur die Entladung der Zelle betrachtet. Während des Ladevorgangs kommt es zu einer nicht separierbaren Polysulfidmischung. Die inverse Ableitung dQ/dV , die ebenfalls häufig in Alterungsstudien verwendet wird, ist für diese Zelle aufgrund der Polstelle des Spannungsgradienten im unteren Plateau nicht berechenbar [13]. Im Gegensatz dazu ist dQ einer CC-Entladung konstant. Aus diesem Grund ist die Berechnung von dV/dQ gegenüber der Berechnung von dQ/dV vorzuziehen.

4.4 Simulationstool

Zur Simulation der verwendeten Li-S-Batteriezelle wurde das offene und frei verfügbare symbolisch mathematische Tool *CasADi* verwendet [2]. Diese Software wurde besonders zur nichtlinearen Optimierung von Optimierungs- und Optimalsteuerungsproblemen, zur algorithmischen Differenzierung sowie für Problemstellungen der Modellprädiktiven Regelung entwickelt. Die algorithmische Differenzierung wird besonders bei der Berechnung der Jakobimatrix verwendet. Zur Lösung der Differenzialgleichungen ist eine Schnittstelle zu open-source sowie kommerziellen Integratoren implementiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Lösung der Anfangswertprobleme, bestehend aus nichtlinearen differential-algebraischen Gleichungen, der frei verfügbare Integrator *IDAS* aus der *SUNDIALS* Bibliothek verwendet [50]. Dieser Integrator löst innerhalb des *CasADi*-Frameworks ein Anfangswertproblem der folgenden Art:

$$\dot{x} = f_{ode}(t, x, z, p) \quad \text{mit} \quad x(0) = x_0 \quad (4.7)$$

$$0 = f_{alg}(t, x, z, p) \quad (4.8)$$

Darin ist f_{ode} ein Vektor gewöhnlicher DGLen, f_{alg} ein Vektor algebraischer Zwangsbedingungen, t die Simulationszeit, x der Zustandsvektor, z der Vektor der algebraischen Variablen und p der Parametervektor. Die enthaltene Matlabschnittstelle wurde verwendet zum Aufbau einer Simulationsumgebung der Li-S-Zelle. Der symbolische Ansatz dieses Frameworks ermöglicht eine einfache Prüfung und Validierung der verwendeten physikochemischen Modellansätze. Weiterhin ermöglicht das Framework das einfache Testen unterschiedlicher Reaktionsmechanismen. Die dazu verwendete *CasADi*-Version ist 3.5.5 [21].

Darüber hinaus ermöglicht *CasADi* die Parameteroptimierung durch nichtlineare und quadratische Programmierung. Das Problem wird dabei symbolisch formuliert und anschließend gelöst.

5

Physikochemisches Modell

In diesem Kapitel wird das Simulationsmodell der Li-S-Zelle beschrieben. Kernpunkt des Modells ist das klassische Keimbildungs- und Wachstumsmodell. Die diffusionslimitierte und bedeckungsgradabhängige Butler-Volmer-Kinetik ermöglichen die Simulation wesentlicher Verhaltensweisen einer realen Li-S-Zelle. Anschließend werden Konstantstromentladungen und Konstantstromladungen simuliert und das interne Zellverhalten analysiert.

5.1 Modellbildung

Die Li-S-Zelle beinhaltet viele phänomenologische Effekte, die von einem Modell abgebildet werden müssen. Bisher gibt es kein Modell, das dieses Zellverhalten vollständig beschreibt. Gründe dafür sind die vielfältigen Phänomene und der unvollständig bekannte Reaktionsmechanismus. Das Modell dieser Arbeit soll das grundsätzliche Lade- und Entladeverhalten abbilden. Bisher wurden ESB-, 0D- und 1D-Modelle modelliert. Dabei nimmt das elektrochemische Verständnis vom ESB bis zum 1D-Modell zu. In dieser Arbeit wird ein 0D-Modell verwendet, das um ein vereinfachtes Diffusionsmodell erweitert wird. Dieses Modell enthält weniger Parameter, ist einfacher modellierbar und benötigt einen geringeren Rechenaufwand mit kürzeren Simulationszeiten. Dadurch kann der Fokus auf die internen phänomenologischen Effekte der Li-S-Zelle gelegt werden. Die Modellparameter werden einerseits der Literatur entnommen und andererseits an Messungen angepasst. Die in diesem Modell verwendeten Parameter sind im Anhang *B Modellparameter* tabellarisch aufgeführt. Weiterhin verkürzen sich Iterationszyklen der Modellierung und Validierung bisher unbekannter Phänomene. Dieses Modell lässt sich daher mit begrenztem Aufwand in Applikationen integrieren und kann bei Bedarf auf mehrere Dimensionen erweitert werden.

5.1.1 Reaktionsmechanismus

In diesem Modell wird der mehrstufige konsekutive Reaktionsmechanismus in Gleichung 5.1 - 5.6 zur Modellierung und Simulation verwendet. Das obere Plateau besteht aus den konsekutiven Reaktionen von $S_{8,(l)}$ und den S_8^{2-} , S_6^{2-} und S_4^{2-} Anionen. Das untere Plateau besteht entsprechend aus der



parallelen Reaktionen der S_4^{2-} , S_6^{2-} und S^{2-} Anionen.



Aufgrund der hohen Löslichkeit des Schwefels in aprotischen Elektrolyten wurde die Auflösungsreaktion im modellierten Reaktionsmechanismus nicht untersucht. Die Auflösungs geschwindigkeit wird dabei als unendlich schnell angenommen. Weiterhin findet die Ausfällung erst bei hohen Zellspannungen statt [122]. Damit beginnt der Reaktionsmechanismus mit der elektrochemischen Reaktion des $S_{8,(l)}$ und wird von den konsekutiven und parallelen Reaktionen gefolgt. Schließlich fällt das finale Reaktionsprodukt Li_2S aus. Ebenfalls werden die Disproportionierungsreaktionen, im besonderen die von Li_2S_2 , in diesem Modell nicht berücksichtigt.

Wie schon in früheren Modellen [79, 83], wird auch in diesem Modell die Oxidation von Lithium nach Gleichung 5.7 nicht berücksichtigt unter der Annahme des geringen Einflusses auf die Änderung der Zellspannung gegenüber den Reduktionen in der Kathode.

Jede elektrochemische Reaktion wird durch seine Nernstspannung entsprechend Gleichung 3.7 und seinen zugehörigen Ladungsdurchtritt modelliert. Die Reaktionsrate jeder Spezies basiert auf seinen Ladungsdurchtrittsströmen aus den beteiligten elektrochemischen Reaktionen gemäß Gleichung 3.12. Diese Gleichung wird mit der spezifischen Oberfläche a_v der Kathode multipliziert und resultiert in der Konzentrationsrate der Spezies.

$$\frac{dc_s}{dt} = a_v \sum_r \frac{v_{r,s} \cdot j_{r,s}}{z_r F} \quad (5.8)$$

Alle elektrochemischen Reaktionen sind einander parallelgeschaltet. Daher müssen sie zur Lösung die Zwangsbedingung basierend auf der Kirchhoffschen Knotenregel erfüllen.

$$\frac{i_{dis}}{V_{cell}} = a_v \sum_r j_{r,s} \quad (5.9)$$

Darin ist das Zellvolumen V_{cell} das Produkt aus der geometrischen Fläche der Zelle und Zelldicke. Dieses Volumen sowie die spezifische Oberfläche wurden der Literatur entnommen und erweitern die Kirchhoffsche Knotenregel zu einem Volumenstrom.

5.1.2 Ausfällung

Die Ausfällung in diesem Modell wird nach dem klassischen Keimbildungs- und Wachstumsmodell nach Becker und Döring [11] modelliert. Die Keimanzahl wird hierbei aus der Keimbildungsarbeit in Gleichung 3.25 berechnet. Der Antrieb der Keimbildung ist dabei die Übersättigung des Elektrolyten.



Daraus ergibt sich die Keimbildungsrate entsprechend [39, 117]:

$$\frac{dN_k}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2}\right) \quad \text{mit} \quad S = \frac{c_{S^{2-}}}{c_{S^{2-}}^S} \quad (5.10)$$

Die Abhängigkeit der Proportionalitätskonstante N_0 von der Zerfallswahrscheinlichkeit eines Keims wird im Zeldovich-Faktor berücksichtigt, der Bestandteil der Konstante N_0 ist. Weiterhin wird in der Theorie von Girshik-Chiu die Abhängigkeit von N_0 von der Übersättigung berücksichtigt. Letztlich ist die Proportionalitätskonstante abhängig von der heterogenen Keimbildung auf der porösen Kathodenstruktur der Zelle. In dieser Arbeit wird einfachheitshalber die Proportionalitätskonstante N_0 sowie die freie Oberflächenenergie γ als konstant angenommen. Weiterhin wird lediglich die Keimbildung und die Wachstumsphase betrachtet. Die Keimbildungsrate wird dadurch hauptsächlich durch die Übersättigung S bestimmt und der sättigungsunabhängige Teil des Exponenten in Gleichung 5.10 zur Konstante Γ zusammengefasst.

$$\Gamma = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 N_A^2} \quad (5.11)$$

Die Konstanten Γ sowie N_0 wurden an die Messdaten angepasst.

Da die Keimbildung energetisch aufwendiger als das Keimwachstum ist, findet eine Keimbildung vorrangig auf einer freien Oberfläche statt. Daher wird die Keimbildungsrate um den Bedeckungsgrad erweitert [102].

$$\frac{dN_k}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Gamma}{(\ln S)^2}\right) (1 - \Theta) \quad (5.12)$$

Die Übersättigung S der Lösung ist ausschließlich abhängig von den S^{2-} Anionen, unter der Annahme einer ausreichend großen und konstanten Li^+ Konzentration. Somit lässt sich die Übersättigung der S^{2-} Anionen in der Lösung aus dem Löslichkeitsprodukt berechnen.

$$S = \frac{c_{S^{2-}}}{c_{S^{2-}}^S} \quad \text{mit} \quad c_{S^{2-}}^S = \frac{K_{L,Li_2S}}{c_{Li^+}^2} \quad (5.13)$$

Darin ist $c_{S^{2-}}^S$ die Sättigungskonzentration der S^{2-} Anionen und K_{L,Li_2S} das Löslichkeitsprodukt der Ausfällungsreaktion.

Das Keimwachstum ist zum einen von der Oberflächenreaktion, zum anderen von der Diffusion an die Oberfläche abhängig [29, 117]. Basierend auf dem 1. Fickschen Gesetz wird der differentielle Radius bei einer Diffusionslimitierung entsprechend [117] berechnet.

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{D_{S^{2-}} \cdot V_{m,Li_2S}}{r_p} (c_{S^{2-}} - c_{S^{2-}}^S) \quad (5.14)$$

Darin ist r_p der Radius des einzelnen Partikels, $D_{S^{2-}}$ die Diffusionskonstante der S^{2-} Anionen und V_{m,Li_2S} das molare Volumen des $Li_2S_{(s)}$. Im Falle einer Limitierung durch die chemische Ausfällungsreaktion an der Oberfläche, berechnet sich der differentielle Radius entsprechend Gleichung 5.15.

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{k_p}{r_p} (c_{S^{2-}} - c_{S^{2-}}^S) \quad (5.15)$$

Darin ist k_p die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der chemischen Ausfällungsreaktion auf der



Oberfläche der festen Phase. In diesem Modell, wie auch im Modell von Danner et al., wurde eine kombinierte Wachstumsrate modelliert, die weder von der Diffusion noch von der Oberflächenreaktion allein kontrolliert wird [29]. Thanh et al. beschreiben diesen Modellansatz aus Gleichung 5.16, der auch in dieser Arbeit Anwendung findet. Durch die Massenbilanz der Diffusion an den Partikel und der Reaktionsrate am Partikel sowie der damit verbundenen Volumenänderung ergibt sich die Änderung des Partikelradius [72]. Hierbei wird die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Partikelgröße angenommen. Dies ist entsprechend dem Gibbs-Thomson-Effekt jedoch nicht gewährleistet [72].

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{D_{S^{2-}} V_{m, Li_2S} \cdot (c_{S^{2-}} - c_{S^{2-}}^S)}{r_p + \frac{D_{S^{2-}}}{k_p}} \quad (5.16)$$

Dieser Ausfällungsmechanismus ist nur für die Kinetik einer Reaktion erster Ordnung korrekt. Aufgrund des Li Überschusses wird eine Dominanz des Li_2S Wachstumsprozesses durch S^{2-} Anionen angenommen [29]. Gleichung 5.16 berücksichtigt neben der Ausfällung ebenfalls die Auflösung des Keims. Entgegen den bisherigen 0D-Modellen wird in diesem Modell die Ausfällung durch Keimbildung und Wachstum berechnet. Das Keimwachstum hängt sowohl von der Diffusion der S^{2-} Anionen an die Oberfläche des Keimes als auch von der Reaktionsgeschwindigkeit der Ausfällung ab.

Entsprechend der Massenbilanz der S^{2-} sowie Li^+ Ionen muss das Volumen der Keimaufwachsung dem Volumen der ausgefällten Stoffmenge entsprechen. In dieser Arbeit wird eine heterogene Ausfällung einer Halbkugel angenommen. Das Volumen einer Halbkugel ändert sich entsprechend Gleichung 5.17.

$$dV = 2\pi r^2 dr \quad (5.17)$$

Zur Berechnung der gesamten ausgefällten Stoffmenge muss die zeitliche Volumenänderung über die gesamte Kathodenoberfläche A_{cat} berechnet werden. Dies lässt sich unter Verwendung des Halbkugelvolumens und des Radius in Gleichung 5.16 berechnen.

$$\frac{dV_p}{dt} = \int_{A_{cat}} 2\pi r_p^2(A_{cat}) \frac{dr_p(A_{cat})}{dt} dA_{cat} \quad (5.18)$$

In diesem Modell wird diese Integration durch einen mittleren Radius für alle Partikel angenähert. Neu entstehende Keime werden durch die instantane Angleichung des Keimvolumens an das Volumen bestehender Partikel angenähert. Dadurch entspricht der Radius dem mittleren Radius aller Partikel. Somit vereinfacht sich die Integration der gesamten Kathodenoberfläche zu folgender DGL:

$$\frac{dV_p}{dt} = N_k 2\pi r_p^2 \frac{dr_p}{dt} + \frac{2}{3} \pi r_p^3 \frac{dN_k}{dt} \quad (5.19)$$

Der vordere Summand berechnet die Volumenänderung durch die Aufwachsung auf alle bestehenden gemittelten Partikel. Der hintere Summand berechnet die instantane Angleichung des Volumens der neuen Keime auf das Volumen der bestehenden Partikel. Die gesamte Volumenänderung wird zur Berechnung der Änderungsrate der ausgefällten Stoffmenge Li_2S verwendet.

$$\frac{dn_{Li_2S}}{dt} = \frac{\rho_{Li_2S}}{M_{Li_2S}} \frac{dV_p}{dt} \quad (5.20)$$

Die Partikelanzahl N_k ist für die Modellierung des stromabhängigen Plateauübergangs entscheidend. Dabei ist diese Partikelanzahl durch die Übersättigung S indirekt vom Entladestrom abhängig.

Die Kathodenoberfläche wird durch die Polykeimbildung mit anschließender Aufwachsung bedeckt. Mit fortschreitender Ausfällung wachsen die Keime zusammen und bilden eine geschlossene Fläche, die



zunehmend die Kathodenoberfläche bedeckt. Zur vereinfachten Lösung hat Zhang et al. einen Ansatz zur Berechnung des Bedeckungsgrades Θ und damit der spezifischen Oberfläche verwendet [140]. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit verwendet und basiert auf dem ausgefällten Li_2S Volumen.

$$\Theta(t) = \left(1 - \frac{V_p(t)}{V_{p,max}}\right) \quad (5.21)$$

Die prinzipiell partielle DGL wird in diesem Fall ebenfalls umgangen. Ren et al. verwendet einen Ansatz des Bedeckungsgrades, der die Morphologie mit berücksichtigt und damit wesentlich genauer ist. Dazu werden die Grundflächen aller verteilten Keime summiert [102].

5.1.3 Ladungsdurchtritt

In diesem Modell wird die Butler-Volmer-Kinetik für einzelne Reaktionen (siehe Gleichung 3.8) zur Modellierung der Austauschstromdichte jeder einzelnen elektrochemischen Reaktion verwendet. Der Ladungsdurchtritt innerhalb der Kathode ist eine Parallelschaltung der Li_2S beschichteten Oberfläche mit der unbeschichteten Oberfläche. Aufgrund der elektrisch sowie ionisch isolierenden Eigenschaft von Li_2S und dem damit verbundenen hohen Widerstand ist der Strom durch die Li_2S Beschichtung praktisch vernachlässigbar gegenüber dem durch die unbedeckte Oberfläche. Daher reduziert die Li_2S Beschichtung die effektive Oberfläche. Diese reduzierte Oberfläche hat eine Abnahme des Austauschstromes bei gleicher Austauschstromdichte und Überspannung der einzelnen Reaktionen zur Folge. Die reduzierte Oberfläche kann durch die Abnahme des geometrischen Faktors a_v modelliert werden. Der geometrische Faktor normalisiert die Austauschstromdichte in einen Volumenstrom [71, 102, 141].

$$a_v(\Theta) = a_v^0 (1 - \Theta) \quad (5.22)$$

Dieser bedeckungsgradabhängige spezifische geometrische Faktor $a_v(\Theta)$ wird in Gleichung 5.8 und Gleichung 5.9 zur Berechnung der Reaktionsrate und der Kirchhoffschen Knotenregel verwendet.

Das ausgefällte Volumen wurde darauf aufbauend von Zhang et al. zur Berechnung einer abnehmenden Stromlimitierung durch die Diffusionsbeschränkung der Butler-Volmer-Kinetik verwendet [140]. Der Grund für die abnehmende Stromlimitierung in der Butler-Volmer-Kinetik liegt eher in der zunehmenden Weglänge, die wiederum direkten Einfluss auf die Diffusion in der Kathode hat. Die abnehmende Porosität führt zu einer Vergrößerung der Tortuosität. Die Tortuosität ist ein Maß für die Gewundenheit eines Transportweges. Sie kann als das Verhältnis der tatsächlichen Weglänge zur direkten Weglänge definiert werden [37]. In dieser Arbeit wird ein vergleichbarer Ansatz zu Zhang et al. verwendet [140]. Die effektive Weglänge wird in das Verhältnis zur maximalen effektiven Weglänge gesetzt. Die maximale effektive Weglänge wird an die Messdaten optimiert. Darin ist die effektive Weglänge abhängig von der Keimanzahl und dem mittleren Radius, wodurch eine Abhängigkeit von der Tortuosität entsteht. Dabei wird von einem mittleren Keim ausgegangen, der über die Kathode gleich verteilt ist.

$$j_{lim} = j_{lim}^0 \frac{N_k \pi r_p}{(N_k \pi r_p)_{max}} = j_{lim}^0 l_{eff,max} \quad (5.23)$$

Die transportlimitierte Butler-Volmer-Kinetik berechnet sich entsprechend [140].

$$j_r = \frac{j_{0,r} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{cat} z_r F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{cat}) z_r F}{RT} \eta\right) \right)}{1 + \frac{j_{0,r}}{j_{lim}} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{cat} z_r F}{RT} \eta\right) + \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{cat}) z_r F}{RT} \eta\right) \right)} \quad (5.24)$$



Darin wurde eine äquivalente Stromlimitierung für die anodische und kathodische Teilreaktion angenommen.

5.1.4 Diffusion

Die Nernst-Planck-Gleichung ist eine parabolische partielle DGL, die die Diffusion in schwach konzentrierten Lösungen beschreibt. Gleichung 5.25 zeigt die 1D-Diffusion.

$$\frac{dc_s}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D_s \frac{dc_s}{dx} - D_s \frac{z_s F}{RT} c_s \frac{d\varphi(t)}{dx} \right) \quad (5.25)$$

Zur Lösung dieser Gleichung wird die Koordinate x durch die Finite-Volumen-Methode (FVM) diskretisiert. In diesem vereinfachten Diffusionsmodell werden zwei Volumenelemente, bestehend aus dem Separator und der Kathode diskretisiert, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind. Die FVM mittelt in jedem Volumenelement die Zustandsvariable und erlaubt nur entlang der Kanten des Volumenelements einen Stoffmengengfluss. Innerhalb der Kathode finden die elektrochemischen Reaktionen statt und die Spezies diffundieren und migrieren in den Separator. Am Rand der Volumenelemente der Kathode

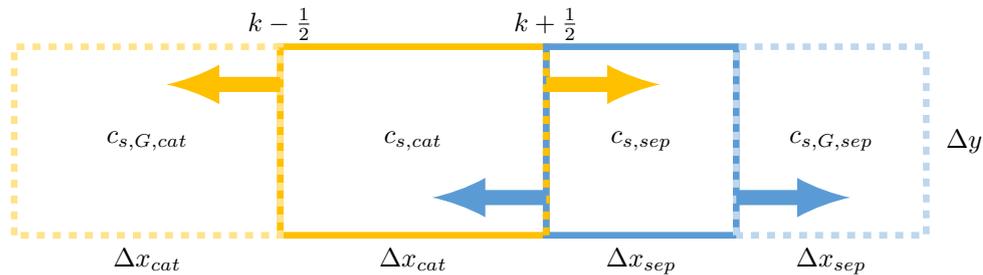


Abbildung 5.1: Modellierung der Diffusion und der Migration basierend auf zwei Volumenelementen der FVM. Die Diffusion und Migration aus der Kathode sowie das Kathodenvolumenelement ist gelb dargestellt. Entsprechendes gilt für den Separator in blau.

und des Separators befinden sich die sogenannten *Ghost-Zellen* (Index G), die mit gestrichelten Linien dargestellt sind. Diese sind notwendig, um die partielle DGL unter gegebenen Randbedingungen zu lösen. Das Volumen der Kathode und der Anode unterscheiden sich bezüglich ihrer Ausdehnung entlang der x -Koordinate. Zur Vereinfachung der Rechnung wurde die Dimension der *Ghost-Zelle* äquivalent zur angrenzenden Zelle gewählt. Die Zellen werden für gewöhnlich mit ganzen Zahlen gezählt. In diesem Fall gibt es lediglich die Kathode und den Separator, die die Menge $k = \{cat, sep\}$ bilden. Die Kanten werden entsprechend mit den Zwischenschritten $k - 1/2$ und $k + 1/2$ bezeichnet. Die folgende Herleitung wird aufgrund der Übersichtlichkeit ohne den Index s für die unterschiedlichen Spezies durchgeführt. Im späteren Modell müssen die Diffusion und die Migration für jede Spezies berechnet werden.

Die FVM ist ein konservatives Diskretisierungsverfahren, das die Masse innerhalb des Systems erhält. Die Konzentrationsänderung innerhalb eines Volumenelementes entspricht dem Fluss über die Kanten



und berechnet sich für den 1D-Fall entsprechend Gleichung 5.26 bis 5.28.

$$\frac{dc_k}{dt} = -\frac{1}{A_{FV,k}} \sum_{j=1}^2 \vec{n}_j \cdot \phi_{k,j} \Delta y \quad \text{mit} \quad A_{FV,k} = \Delta x_k \cdot \Delta y \quad (5.26)$$

$$\sum_j \vec{n}_j \cdot \phi_{k,j} = \phi_{k+1/2} - \phi_{k-1/2} \quad (5.27)$$

$$\frac{dc_k}{dt} = -\frac{1}{\Delta x_k} (\phi_{k+1/2} - \phi_{k-1/2}) \quad (5.28)$$

In diesen Gleichungen ist k der Index des Volumelements, j der Index der Kante, $A_{FV,k}$ die Durchtrittsfläche der Konzentration, Δx_k und Δy die Dimensionen des Volumelements, \vec{n}_j der Normalenvektor, der die Flussrichtung aus dem Volumelement definiert und ϕ die Funktion des Flusses über die Kante. In Gleichung 5.27 wird der Normalenvektor im Vorzeichen der Flussrichtung aufgelöst. Der Fluss über die Kante in und aus der *Ghost-Zelle* entspricht der Randbedingung der partiellen DGL. In diesem Fall muss die Masse innerhalb der Kathode und des Separators erhalten bleiben und ist damit eine Kombination aus einer Dirichlet-Randbedingung und einer Neumann-Randbedingung.

Der Fluss über die zwei Kanten eines Volumelements in Abbildung 5.1 berechnet sich entsprechend den Gleichungen 5.29 und 5.30. Diese Gleichungen entsprechen der Klammer in Gleichung 5.25. Darin wird der konzentrationsunabhängige Term der Nernst-Planck-Gleichung durch m substituiert.

$$\phi_{k+1/2} = (mc)_{k+1/2} - D \frac{dc_{k+1/2}}{dx} \quad \text{mit} \quad m = D \frac{zF}{RT} \frac{d\varphi_k}{dx} \quad (5.29)$$

$$\phi_{k-1/2} = (mc)_{k-1/2} - D \frac{dc_{k-1/2}}{dx} \quad \text{mit} \quad m = D \frac{zF}{RT} \frac{d\varphi_k}{dx} \quad (5.30)$$

Die Richtung des Konzentrationsstroms ist im jeweiligen Index gewährleistet und wird durch die Stromrichtung des Betriebes der Zelle vorgegeben. Eine Berechnung des finiten Migrationsstroms durch die zentrale Differenzbildung führt zur Verletzung des Scarborough-Kriteriums [96] und ist daher instabil. Aus diesem Grund wird für die Berechnung das Upstream-Verfahren verwendet. In diesem Verfahren wird die Richtung durch Betragsbildung entsprechend Gleichung 5.31 und 5.32 berechnet.

$$f_+(u_k) \cdot c_k = \frac{m_k + |m_k|}{2} c_k \quad (5.31)$$

$$f_-(u_k) \cdot c_k = \frac{m_k - |m_k|}{2} c_k \quad (5.32)$$

Mit diesen Gleichungen kann nun der Fluss über die Kante $k + 1/2$ und $k - 1/2$ entsprechend Gleichung 5.33 und 5.34 berechnet werden.

$$(mc)_{k+1/2} = f_+(u_k) \cdot c_k + f_-(u_{k+1}) \cdot c_{k+1} \quad (5.33)$$

$$(mc)_{k-1/2} = f_+(u_{k-1}) \cdot c_{k-1} - f_-(u_k) \cdot c_k \quad (5.34)$$

$k + 1$ ist in Abbildung 5.1 jeweils das Volumelement rechts neben dem Volumelement k . $k - 1$ ist entsprechend das links daneben liegende. In diesen Gleichungen erfolgt der Stofftransport in Abhängigkeit von der Migrationsrichtung. Für $k = cat$ berechnet Gleichung 5.33 mit dem ersten Term den Migrationsstrom von der Kathode in den Separator. Umgekehrt berechnet der zweite Term den Migrationsstrom vom Separator in die Kathode. Da die Migrationsspannung von der Stromrichtung abhängt, muss einer dieser Terme 0 sein.

Die Nernst-Planck-Diffusion wird schließlich mit der FVM berechnet, indem die Gleichung 5.33 und 5.34 in die Gleichung 5.29 und 5.30 eingesetzt werden. Die Diffusion über die Kanten wird in den Gleichungen



durch vordere Differenzbildung der beteiligten Volumenelemente berechnet. Die daraus resultierenden Gleichungen werden in die Gleichung 5.28 eingesetzt. Schließlich wird daraus die differentielle Konzentration der Kathode unter Verwendung von $k = cat$ in Gleichung 5.35 berechnet.

$$\frac{dc_{cat}}{dt} = -\frac{1}{\Delta x_{cat}} \left[-D \frac{2(c_{sep} - c_{cat})}{\Delta x_{cat} + \Delta x_{sep}} + D \frac{c_{cat} - c_{cat,G}}{\Delta x_{cat}} + f_+(m_{cat})c_{cat} + f_-(m_{sep})c_{sep} - f_+(m_{cat,G})c_{cat,G} - f_-(m_{cat})c_{cat} \right] \quad (5.35)$$

Zur Einhaltung der Massenerhaltung innerhalb der Zelle müssen die Randbedingungen für die *Ghost-Zelle* der Kathode entsprechend definiert werden. Aus der Kathode darf keine Stoffmenge in die *Ghost-Zelle* migrieren oder diffundieren. Diese Randbedingungen werden in den Gleichungen 5.36 und 5.37 definiert.

$$0 = \frac{dc_{cat-1/2}}{dx} = \frac{c_{cat} - c_{cat,G}}{\Delta x_{cat}} \quad (5.36)$$

$$0 = -[f_+(m_{cat,G})c_{cat,G} + f_-(m_{cat})c_{cat}] \quad (5.37)$$

Mit diesen Randbedingungen vereinfacht sich die DGL der Kathodenkonzentration zu:

$$\frac{dc_{cat}}{dt} = -\frac{1}{\Delta x_{cat}} \left[-D \frac{2(c_{sep} - c_{cat})}{\Delta x_{cat} + \Delta x_{sep}} + f_+(m_{cat})c_{cat} + f_-(m_{sep})c_{sep} \right] \quad (5.38)$$

Die DGL des Konzentrationsstroms ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen 5.33 und 5.34 zu:

$$\frac{dc_{cat}}{dt} = \left(\frac{2D}{\Delta x_{cat}^2 + \Delta x_{sep}} - \frac{m_{sep} - |m_{sep}|}{2} \right) c_{sep} - \left(\frac{2D}{\Delta x_{cat}^2 + \Delta x_{sep}} + \frac{m_{cat} + |m_{cat}|}{2} \right) c_{cat} \quad (5.39)$$

Diese Berechnung muss ebenso für das Volumenelement des Separators durchgeführt werden, damit die Massenerhaltung im System erfüllt ist:

$$\frac{dc_{sep}}{dt} = -\left(\frac{2D}{\Delta x_{cat} + \Delta x_{sep}^2} + \frac{m_{sep} - |m_{sep}|}{2} \right) c_{sep} + \left(\frac{2D}{\Delta x_{cat} + \Delta x_{sep}^2} + \frac{m_{cat} + |m_{cat}|}{2} \right) c_{cat} \quad (5.40)$$

Letztlich müssen die Variablen m_{cat} und m_{sep} rücksubstituiert werden.

$$m_{sep} = D \frac{zF}{RT} \frac{d\varphi_{sep}}{dx} \quad \text{und} \quad m_{cat} = D \frac{zF}{RT} \frac{d\varphi_{cat}}{dx} \quad (5.41)$$

Die Dimensionen Δx_{cat} und Δx_{sep} der Modellzelle wurden der Literatur entnommen [136]. Die Diffusionskonstanten der einzelnen Spezies D_s wurden initial ebenfalls aus [136] entnommen und an das Zellverhalten angepasst.

Zur vollständigen Berechnung der Gleichungen 5.39 und 5.40 wird der ohmsche Spannungsabfall innerhalb der Kathode und des Separators benötigt. In einem 1D-Modell der Kathode nimmt der ionische Stoffstrom in Richtung Separator zu. Damit steigt auch der differentielle Spannungsabfall. Umgekehrt nimmt der differentielle Spannungsabfall innerhalb der Kohlenstoffmatrix vom Separator zum Stromkollektor zu. Im Separator fließt dagegen stets der gesamte ionische Strom. Im Vergleich zur Kathode ist der differentielle Spannungsabfall im Separator höher. Durch den FVM-Ansatz ist die Migrationsspannung im jeweiligen Volumenelement konstant. Aus diesem Grund wird in das Modell die Konstante k_M eingeführt. Diese Proportionalitätskonstante teilt den rein ohmschen Spannungsabfall



auf die Kathode und den Separator auf.

$$\frac{d\varphi_{cat}}{dx} = k_M \cdot u_{el} \quad (5.42)$$

$$\frac{d\varphi_{sep}}{dx} = (1 - k_M) \cdot u_{el} \quad (5.43)$$

Darin ist u_{el} der Spannungsabfall am rein ohmschen Widerstand, der hauptsächlich vom Elektrolyten abhängig ist. Die Konstante k_M wird SoC unabhängig festgelegt.

5.1.5 Klemmspannung

Die Klemmspannung des Modells berechnet sich durch den Kirchhoffschen Maschensatz. Die einzelnen Reaktionen mit ihren Nernstspannungen sowie Ladungstransferwiderständen sind parallelgeschaltet. Dieser parallelen Verschaltung folgt ein seriellgeschalteter Elektrolytwiderstand. Der fundamentale Zusammenhang des *vulkanartigen* ohmschen Widerstandes in dieser Zelle ist nicht bekannt. Im Modell ist dafür eine stromabhängige Lookup-Tabelle hinterlegt, die linear interpoliert wird.

$$u_{el} = R_{el}(i) \cdot i \quad (5.44)$$

Der Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand wurde im vorherigen Unterkapitel aufgeteilt und zur Berechnung der Migration der Spezies in der Kathode und im Separator verwendet.

Letztlich berechnet sich die Klemmspannung des Modells aus der Nernstspannung (Gleichung 3.7) und dem Überpotential des Ladungsdurchtritts (Gleichung 5.24). Diese werden für jede Reaktion separat summiert. Die Parallelschaltung der Reaktionen ergibt nach dem Kirchhoffschen Maschensatz einen äquivalenten Spannungsabfall. Der Parallelschaltung folgt ein Spannungsabfall über dem Elektrolytwiderstand in Gleichung 5.44. Damit kann die Klemmspannung ausgehend von einer Reaktion berechnet werden.

$$u_{cell} = u_{r, \text{Gleichung 5.1}} + \eta_{\text{Gleichung 5.1}} + u_{el} \quad (5.45)$$

Der Spannungsabfall der Lithium Oxidation in der Anode wird in diesem Modell nicht berücksichtigt und ist demnach 0.

5.1.6 Anfangswerte

Dieses Modell kann in Matlab mit einem einfachen *ODE Solver* für gewöhnliche DGLen beispielsweise *ode15s* für steife DGLen gelöst werden oder mit dem in der Arbeit verwendeten *CasADi*-Framework. Die Parameter des Modells wurden in Matlab mit der multivariablen Optimierungsfunktion *fmincon* unter Verwendung von gemessenen sowie simulierten Daten optimiert. Diese Parameter sind im Anhang Kapitel *B Modellparameter* aufgelistet.

Zur Berechnung der Anfangswerte wird mit *CasADi* eine nichtlineare Optimierung durchgeführt. Die Hauptbedingung ist ein maximaler Kapazitätinhalt einer vollgeladenen Zelle. Dieser ist mit der maximalen elementaren Schwefelmenge erreicht. Die in diesem Modell verwendete Schwefelbeladung wurde auf 7.3 g Schwefel festgelegt. Dies entspricht einer theoretischen Entladekapazität von 12 Ah. Weiterhin werden dieselben Polysulfidkonzentrationen im Separator und in der Kathode gefordert. Die



Zellspannung der vollgeladenen Zelle wurde auf 2.45 V festgelegt. Für die Berechnung der Anfangsbedingungen wird der stromlose Zustand der Zelle als weitere Bedingung gewählt. Damit können die Konzentrationen des aktiven Materials (Zustandsvariablen) in der Kathode und im Separator berechnet werden. Weiterhin werden damit die algebraischen Variablen der Nernstspannung, des Austauschstroms und der Überspannungen festgelegt. Der Anfangszustand besteht ohne Passivierungsschicht der Kathode durch Li_2S . Daher werden die ausgefällte Stoffmenge, die Keimanzahl und der Radius der Keime auf einen numerisch kleinen Wert festgelegt, der praktisch 0 entspricht und eine numerische Berechnung des Modells ermöglicht.

Mit diesen Bedingungen werden die Konzentrationen des aktiven Materials durch die nichtlineare Optimierung berechnet und die Li-S-Zelle kann simuliert werden.

5.2 Simulation

5.2.1 Konstantstromentladung

In Abbildung 5.2 ist links die Messung (durchgezogene Linie) und Simulation (gestrichelte Linie) der Konstantstromentladungen von -0.5 , -1 , -2 und -4 A dargestellt. Rechts ist die Spannungsdifferenz zwischen der Messung und der Simulation abgebildet. Die Simulation des oberen Plateaus zeigt besonders für niedrige Entladeströme den typischen *s-förmigen* Verlauf der Nernstspannungen der konsekutiven elektrochemischen Reaktionen. In der Spannungsdifferenz ist dieser Verlauf durch die Schwingung zwischen 0.6 Ah und 1.6 Ah sichtbar. Im Verlauf der Klemmspannung sind hier Einflüsse der Konzentrationsverarmung auf die Nernstspannungen der einzelnen Reaktionen in Gleichung 5.1 bis 5.3 sichtbar. Dieser Übergang zwischen den Reaktionen ist in der Messung nicht sichtbar. Der

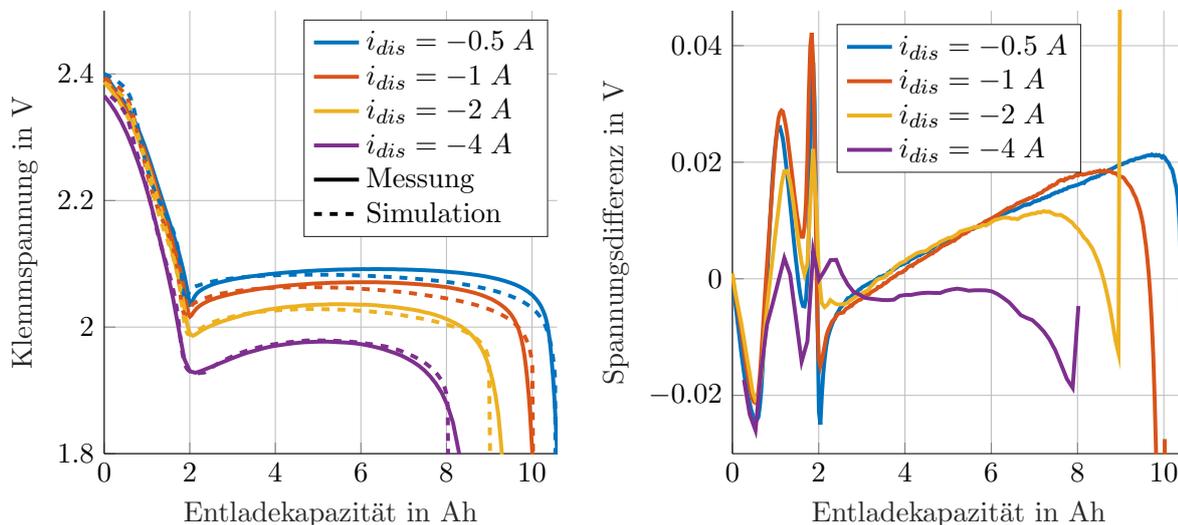


Abbildung 5.2: (links) Messung (durchgezogene Linie) und Simulation (gestrichelte Linie) der Klemmspannung für CC-Entladung mit -0.5 , -1 , -2 und -4 A bei einer Umgebungstemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$. (rechts) Spannungsdifferenz zwischen der Messung und der Simulation.

zunehmende ohmsche Widerstand während der Entladung des oberen Plateaus führt zu einem erhöhten und sichtbaren Spannungsabfall in der Klemmspannung. Dadurch wird besonders für die Entladung von $i_{dis} = -4\text{ A}$ eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung des oberen Plateaus erreicht.

Die Spannungsdifferenz zwischen der Messung und der Simulation wird mit zunehmendem Strom kleiner. Für den Entladestrom von $i_{dis} = -0.5 \text{ A}$ berechnet sich die maximale mittlere Spannungsdifferenz und Standardabweichung zu $7.7 \pm 13.8 \text{ mV}$. Im Vergleich dazu ist die minimale mittlere Spannungsdifferenz bei $i_{dis} = -4 \text{ A}$ mit $-4.7 \pm 7.7 \text{ mV}$ kleiner. Dies ist ein sehr gutes Ergebnis unter der Berücksichtigung der vereinfachten Modellierung der Keimbildung und der Diffusion.

Die Konstantstromentladungen zeigen bei zunehmendem Entladestrom eine zunehmende Ausdehnung des Plateauübergangs zwischen dem oberen und dem unteren Plateau. Bei einem Entladestrom von -0.5 A ist die Ausdehnung des Plateauübergangs ca. 0.3 Ah , bei -4 A dagegen ca. 1 Ah lang. Die stromabhängige Keimbildung ist der Grund für dieses Verhalten [29]. Mit zunehmendem Strom erhöht sich die Konzentration $c_{S_2^-}$ vor dem Plateauübergang. Daraus ergibt sich eine stromabhängige Übersättigung der S^{2-} Konzentration. Die Übersättigung der S^{2-} Konzentration $c_{S_2^-}$ ist im linken Diagramm in Abbildung 5.3 dargestellt. Der verbreiterte Plateauübergang ist daraus ebenfalls anhand der längeren und zunehmenden Übersättigung mit zunehmendem Entladestrom ersichtlich. Die erhöhte Übersättigung führt zu einer erhöhten Keimbildungsrate in Gleichung 5.12. Der Exponent dieser Gleichung ist in Abbildung 5.3 rechts abgebildet. Der Gradient des Partikelradius der gemittelten Keime ist schließlich von der Gesamtzahl der Keime abhängig, wie Gleichung 5.12, 5.16 und 5.20 zeigen.

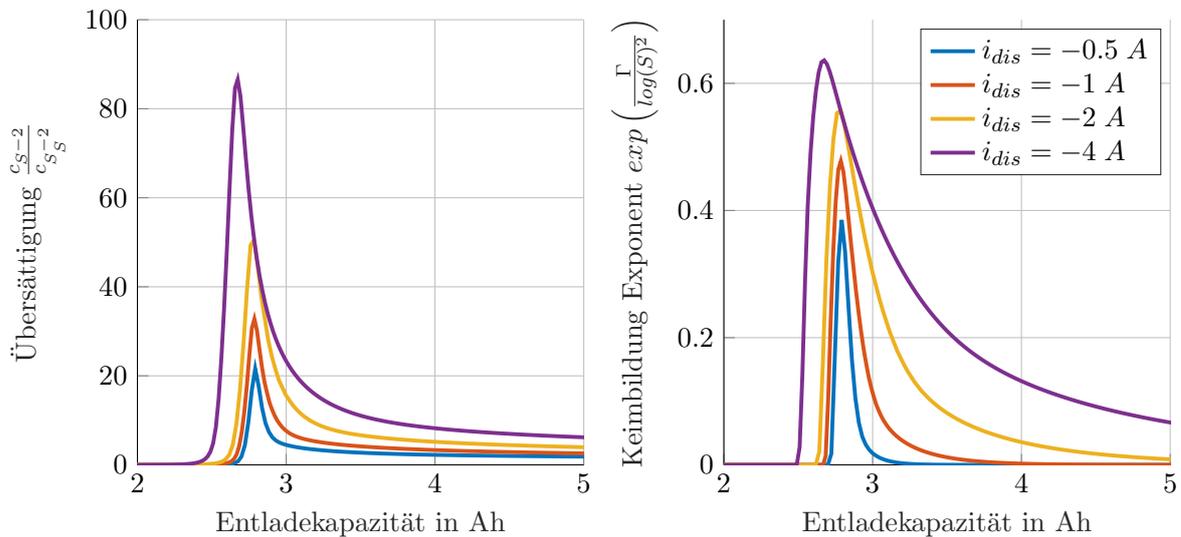


Abbildung 5.3: Simulation der Übersättigung während der Konstantstromentladung mit -0.5 , -1 , -2 und -4 A bei einer Umgebungstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eine unendlich schnelle Reaktionsgeschwindigkeit der Ausfällung führt in Gleichung 5.16 zu einer konstanten Konzentration $c_{S_2^-}$, die in diesem Fall der Sättigungskonzentration $c_{S_2^-}^S$ entspricht. Diese konstante Konzentration hat Einfluss auf die Nernstspannung (siehe Gleichung 3.7) der Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}), die dann ausschließlich von den Konzentrationen $c_{S_2^-}^S$ und $c_{S_2^-}$ abhängt. Folglich wird das Spannungspotential auf ein nahezu konstantes Niveau gehoben. Die Veränderung der Nernstspannung ist dann ausschließlich von der Konzentration $c_{S_2^-}$ abhängig. Die Konzentration $c_{S_2^-}$ ist zusätzlich abhängig von der parallelen Reaktion in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-}) im unteren Plateau. Die Parallelschaltung dieser beiden Reaktionen führt zur Stromaufteilung zwischen diesen Reaktionen. Dies führt über weite Bereiche des unteren Plateaus zu einer konstanten Konzentration $c_{S_2^-}$. Allgemein wird die Konzentration $c_{S_2^-}$ durch das Standardbezugspotential der beiden Reaktionen bestimmt. Neben dem Standardbezugspotential hat die Sättigungskonzentration $c_{S_2^-}^S$ im Gleichgewichtszustand eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung des Niveaus der Plateauspannung der OCV. Im Gegensatz



dazu führt eine sehr langsame Ausfällung (im Extremfall ausbleibende) zu einem abnehmenden Einfluss von $c_{S_2^-}^S$ und wird in der OCV durch eine parallelgeschaltete ausfällungsfreie Nernstspannung ersichtlich. Marinescu et al. zeigt den qualitativen Einfluss der ausbleibenden Ausfällung auf die OCV [79].

Weiterhin hat die Diffusion an die Ausfällungspartikel und die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend Gleichung 5.16 einen maßgeblichen Einfluss auf die Abnahme der S^{2-} Konzentration. Folglich beeinflusst diese Diffusion das Verhalten der Klemmspannung und die Länge des Plateauübergangs. Die Übersättigung am *Voltage-Dip* ist durch eine erhöhte S^{2-} Konzentration bestimmt, die die Nernstspannung der Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) reduziert. Durch die anschließende Ausfällung und der damit verbundenen Annäherung der S^{2-} Konzentration an die Sättigungskonzentration $c_{S_2^-}^S$ wird die OCV wieder angehoben und der *Voltage-Dip* entsteht (siehe Abbildung 5.2 und 5.3).

Die Keimbildungsrate nimmt mit dem Entladestrom zu (siehe Abbildung 5.3 rechts). Aus dem hohen Entladestrom folgt allgemein ein großer Stoffumsatz, verbunden mit erhöhten Polarisationsspannungen. Dies führt zu einer früheren Bildung von S^{2-} Anionen. Die hohe Übersättigung wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit und die Diffusion zum ausgefällten Keim langsam abgebaut. Daraus folgt die stromabhängige Ausdehnung des *Voltage-Dips*.

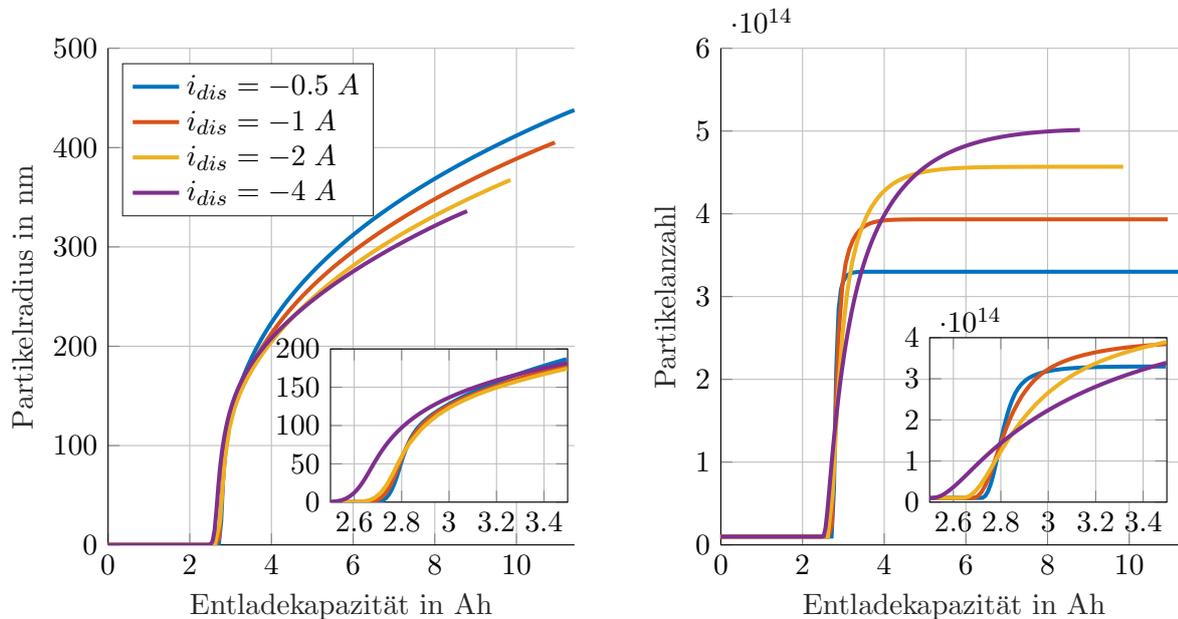


Abbildung 5.4: Simulation des durchschnittlichen Partikelradius und der Partikelanzahl für die Konstantstromentladung von -0.5 , -1 , -2 und -4 A bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C.

Abbildung 5.4 zeigt den mittleren Partikelradius und die Partikelanzahl während der Konstantstromentladungen. Während der Entladung des oberen Plateaus gibt es innerhalb des Reaktionsmechanismus keine Ausfällung und damit kein Partikelwachstum. Der Bereich des *Voltage-Dips* ist in der Grafik gesondert hervorgehoben. Besonders an dem Gradienten der Partikelanzahl wird die Verbreiterung des *Voltage-Dips* nochmals sichtbar. Die Partikelanzahl steigt mit zunehmendem Entladestrom langsamer an und setzt aufgrund der Übersättigung früher ein. Die langsam zunehmende Partikelanzahl bei $i_{dis} = -4$ A führt zu einer kleineren Ausfällungsmenge, verknüpft mit einer starken Zunahme der Übersättigung durch die vergleichsweise schnelle Entladung.

Die weitere Entladung des unteren Plateaus führt zur Konvergenz der Übersättigung an die Sättigungs-

konzentration (siehe Abbildung 5.3). Der Stoffumsatz des Aufwachungsprozesses bestimmt ebenfalls die Geschwindigkeit dieser Konvergenz. Die weiterhin bestehende Übersättigung führt zur weiteren Keimbildung auf der unbedeckten Fläche, da das Keimwachstum energetisch günstiger ist als die Keimbildung. Für steigende Entladeströme ergeben sich dabei zunehmende Partikelanzahlen mit kleineren Radien. Die simulierten Partikelgrößen liegen am Ende der Entladung zwischen $300 - 450 \text{ nm}$. Das Ergebnis der abnehmenden Partikelradien und die Größenordnungen der Partikelradien stimmen mit den Ergebnissen von Ren et al. überein. Unabhängig davon hat Danner et al. Partikelgrößen simuliert, die kleiner sind und zwischen 1 nm und 100 nm liegen [29].

Am Ende der Entladung des unteren Plateaus in Abbildung 5.2 steigt die Polarisationsspannung mit zunehmendem Entladestrom an. Die Polarisationsspannung des Ladungsdurchtritts steigt durch die abnehmende Oberfläche der Kathode sowie durch die Diffusionslimitierung von j_{lim} . Die effektive Weglänge aus dem Keimradius und der Keimanzahl führt zu einer Diffusionslimitierung des Ladungsdurchtritts. Diese Diffusionslimitierung führt in Gleichung 5.24 zur Erhöhung der Polarisationsspannungen.

Die Entladung des unteren Plateaus wird maßgeblich durch die Sättigungskonzentration $c_{S_2^-}^S$ bestimmt. Diese Konzentration ist niedrig und führt folglich in der Nernst-Gleichung der Reaktion Gleichung 5.5 (S_2^- nach S^{2-}) zu einer niedrigen Konzentration an S_2^- . Dadurch wird die vorhandene Kapazität des unteren Plateaus in der Spezies S_4^{2-} gespeichert. Daher ist die entnehmbare Kapazität von der Konzentration dieser Spezies in der Kathode abhängig. Dieses Verhalten wurde durch die vereinfachte Diffusion aus dem vorherigen Kapitel modelliert.

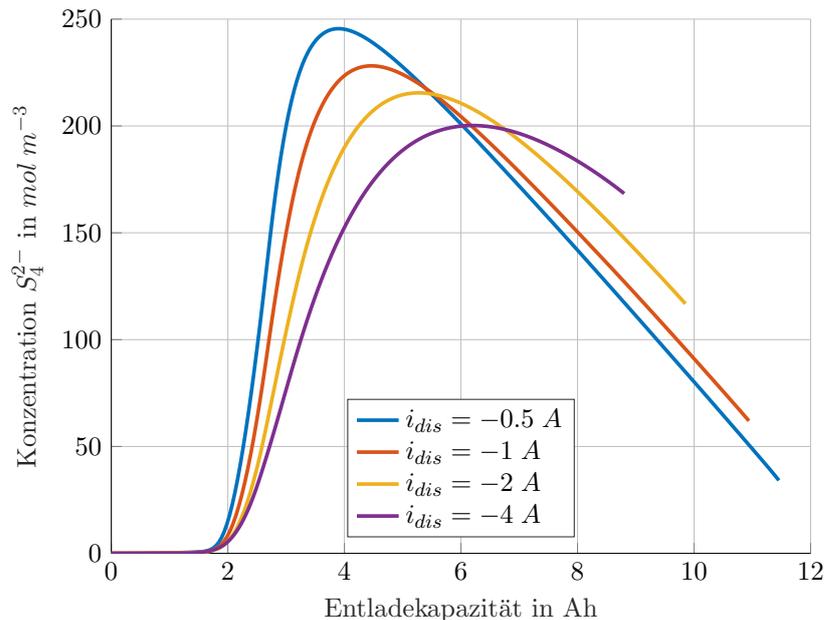


Abbildung 5.5: Konzentrationsverlauf der S_4^{2-} Spezies im Separator für die Konstantstromentladung von -0.5 , -1 , -2 und -4 A .

Abbildung 5.5 zeigt den Konzentrationsverlauf der S_4^{2-} Anionen innerhalb des Separatorvolumens. Unabhängig vom Entladestrom werden S_4^{2-} ab 1.9 Ah gebildet. Die Diffusion der S_4^{2-} ist vom Entladestrom abhängig. Die Diffusionskonstante der S_4^{2-} wurde an die Entladekapazität der CC-Entladung und an die Recoverykapazität in Kapitel 5.2.3 *Recovery-Effekt* angepasst. Im Vergleich zu den anderen Diffusionskonstanten der Anionen (siehe Anhang B *Modellparameter*) und zur Literatur ist dieser Wert klein. Die Diffusionskonstante bestimmt dabei die Rückdiffusion aus dem Separator in die Kathode. Durch die



zunehmende Migrationsspannung mit zunehmendem Entladestrom migrieren vermehrt S_4^{2-} Anionen in den Separator und diffundieren nur langsam wieder zurück. Die maximale S_4^{2-} Konzentration im Separator nimmt mit zunehmendem Strom ab und verschiebt sich zu kleineren SoCs. Die Rückdiffusion kann die Entladung selbst bei einer Entladung von $-0.5 A$ nicht aufrechterhalten. Dadurch kommt es zur Verarmung der S_4^{2-} in der Kathode und zum verfrühten Erreichen der unteren Entladeschlussspannung. Die Entladeschlussspannung wird mit zunehmendem Entladestrom früher erreicht, sodass bei $-4 A$ nur $8 Ah$ entladen werden. Durch die vereinfachte Diffusion ist die maximale Differenz zwischen gemessener und simulierter Entladekapazität $0.38 Ah$ bei der Entladung mit $i_{dis} = -4 A$. Dagegen ist diese Differenz bei der $i_{dis} = -1 A$ mit $-0.003 Ah$ minimal (siehe Abbildung 5.2).

Diskussion

Im oberen Plateau sind in der Simulation die Nernstspannungen der einzelnen Reaktionen sichtbar. Der *s-förmige* Verlauf ist an die gemessene Klemmspannung angepasst. Der hohe Spannungsgradient der Messung wird in der Simulation durch die Konzentrationsverarmung der S_8^{2-} sowie S_6^{2-} im oberen Plateau erreicht. Die hohen Spannungsgradienten führen zum Schwingen um die gemessene Klemmspannung (siehe Abbildung 5.2 rechts). Eine Möglichkeit der Verbesserung ist die Untersuchung anderer Reaktionsmechanismen des oberen Plateaus. Die Anzahl der Reaktionen bezogen auf die spezifische Energie ist für das obere Plateau verglichen mit dem unteren Plateau groß (siehe Abbildung 2.5). Dadurch hat der Reaktionsmechanismus einen hohen Einfluss auf die Klemmspannung. Eine weitere Alternative zu dem hier verwendeten konsekutiven Reaktionsmechanismus sind parallele Reaktionsmechanismen.

Weiterhin zeigen Messungen des oberen Plateaus eine erhöhte Temperatur während der Entladung der Zelle. Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in der Selbstentladung, verbunden mit einer erhöhten Alterung [55]. Eine alternative Erklärung sind multiple Reaktionen derselben Spezies in unterschiedliche Produkte im oberen Plateau. Durch die unterschiedliche Lage der Gleichgewichtsspannungen ergeben sich Ausgleichsströme. Diese Ströme führen zur Reduktion einer Spezies in der einen Reaktion und zur gleichzeitigen Oxidation derselben Spezies in einer anderen Reaktion. Durch die absolut erhöhte Strombelastung entsteht zusätzlich Verlustwärme an den Ladungsdurchtrittswiderständen. Dies wurde soweit bekannt bisher nicht untersucht.

Der Plateauübergang und die Klemmspannung des unteren Plateaus stimmen besonders gut für eine Entladung von $i_{dis} = -2 A$ und $i_{dis} = -4 A$ überein. Unabhängig davon ergeben sich für kleine Entladeströme größere Diskrepanzen der simulierten und gemessenen Klemmspannung, besonders für die zweite Hälfte des unteren Plateaus. Dies liegt vor allem an der Diffusionslimitierung der Gleichung 5.23 und 5.24. Die Diffusionslimitierung hat einen direkten Einfluss auf den Ladungsdurchtritt. Um den Effekt der Recoverykapazität in Kapitel 5.2.3 *Recovery-Effekt* zu modellieren, wurde die Diffusionslimitierung hauptsächlich auf die Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) beschränkt. Durch die zusätzliche Diffusionslimitierung der Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-}) würde die Polarisationspannung gegen Ende der Entladung weiter zunehmen. Dadurch könnte das untere Plateau der kleineren Entladestromstärken genauer modelliert werden, allerdings zulasten der Genauigkeit des Recovery-Effekt und des unteren Plateaus bei Entladeströmen von $i_{dis} = -2 A$ sowie $i_{dis} = -4 A$. Weiterhin hat das Standardpotential der Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) einen niedrigeren Wert, um die zweite Hälfte des unteren Plateaus der Entladeströme von $i_{dis} = -2 A$ sowie $i_{dis} = -4 A$ modellieren zu können. Dieses niedrige Standardpotential senkt dagegen die Klemmspannung der zweiten Hälfte des unteren Plateaus bei $i_{dis} = -0.5 A$ und $i_{dis} = -1 A$. Dadurch sind die Ungenauigkeiten bei diesen Entladeströmen größer im Vergleich zu hohen Entladeströmen.



Die Parametrierung des Ausfällungsprozesses wurde lediglich anhand des *Voltage-Dips* vorgenommen. Die Partikelgrößen und Anzahl wurden an die Arbeiten von Ren et al. angepasst. Eine Validierung der tatsächlichen Größe ist damit nur indirekt durch die Arbeit von Ren et al. möglich, der SEM Aufnahmen der Partikelgrößen durchgeführt hat [102].

Aufgrund der Modellierung der Diffusionslimitierung, die indirekt auf der Tortuosität basiert, hängt die Entladekapazität der Zelle von der Entladestromstärke und von der Keimbildung ab. Daher ist es entscheidend, mit welcher Stromstärke die Zelle während der Entladung des *Voltage-Dips* betrieben wurde. Daher ist die Polarisationsspannung am Ende des unteren Plateaus von der Anzahl der Keime und vom Entladestrom abhängig. Dieses Verhalten wird in Messungen so nicht beobachtet und ist in der Literatur nicht zu finden. Ein Grund dafür ist das Zusammenwachsen der Keime zu einer geschlossenen ausgefällten Fläche. Diese Fläche ist nicht mehr in einzelne Keime separierbar. Dieses Modell wurde auf Basis des Keimwachstums einzelner Keime aufgebaut und kann die unterschiedlichen Wachstumsprozesse daher nicht unterscheiden. Für diesen Fall muss das Modell des Wachstumsprozesses um das Zusammenwachsen erweitert werden.

5.2.2 Sättigungskonzentration

Das untere Plateau entsteht durch die Ausfällung von Li_2S . Die Übersättigung bzw. Untersättigung des Elektrolyten mit S^{2-} Anionen führt zur Ausfällung bzw. Auflösung der Stoffmenge bis zum Ausgleich der $c_{S^{2-}}$ Konzentration an die Sättigungskonzentration $c_{S^{2-}}^S$. Damit beeinflusst die Sättigungskonzentration maßgeblich die OCV des unteren Plateaus. Die Zeitdauer des Ausgleiches bis zur Sättigungskonzentration bestimmt die Dynamik der Ausfällungsreaktion. Im vorgestellten Modell wird diese Zeitkonstante durch die Sättigungskonzentration $c_{S^{2-}}^S$, die Diffusionskonstante $D_{S^{2-}}$, die Reaktionsgeschwindigkeit der Ausfällung k_p und die Partikelanzahl N_k beeinflusst. Durch den Ausgleichsprozess der Ausfällung und die überlagerte Diffusion ergeben sich in den parallelen elektrochemischen Reaktionen Ausgleichsströme. Diese Überlagerungen beeinflussen vor allem das niederfrequente Relaxationsverhalten im unteren Plateau. Zur Modellierung des *Voltage-Dips* am Plateauübergang ist die Sättigungskonzentration kritisch für das Partikelwachstum sowie für die notwendige Übersättigung der Keimbildung. Besonders der Partikelradius wurde an die Ergebnisse von Ren et al. angepasst [102]. Aufgrund der Nernstspannungen hat die Sättigungskonzentration $c_{S^{2-}}^S$ Einfluss auf die Lage des Spannungsplateaus und die Relaxation und letztlich auf die Ladefähigkeit des Modells (siehe Kapitel 5.2.4 *Ladevorgang*).

Die Nernstspannung der Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) definiert durch die Sättigungskonzentration die Gleichgewichtslage des Spannungsplateaus. Die Konzentration S_2^{2-} wird dabei indirekt durch die Nernst-Gleichung der Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) sowie der Reaktion in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-}) vorgegeben. Während einer Entladepause wird die Übersättigung der S^{2-} Anionen durch Aufwachsung und Keimbildung in Gleichung 5.12 und 5.16 abgebaut. Umso kleiner N_k , $D_{S^{2-}}$ und k_p sind, desto langsamer ist die Relaxation der Klemmspannung zur OCV. Darüber hinaus beeinflusst die Sättigungskonzentration $c_{S^{2-}}^S$ und der diffusionsbedingte Ausgleichsvorgang der multiplen Spezies diese Relaxation. Innerhalb des Modells wurde auf ein vollständig funktionierendes und ladefähiges Modell Wert gelegt, das die Konstantstromentladungen simulieren kann. Um dies zu erreichen, wurde die Sättigungskonzentration auf $c_{S^{2-}}^S = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ festgelegt. Die Sättigungskonzentration ist damit für einige Effekte zu groß und simuliert qualitativ etwas schlechtere Ergebnisse. Diese werden in den jeweiligen Kapiteln diskutiert. Eine funktionierende Ladefähigkeit hängt in diesem Modell besonders von der Sättigungskonzentration ab, da die absolute Größe der Untersättigung mit abnehmender Sättigungskonzentration kleiner wird. Daraus folgt eine direkte Abhängigkeit von den



Parametern in Gleichung 5.16 und eine indirekte von der Partikelanzahl N_k in Gleichung 5.12.

Diskussion

Der hier verwendete Modellansatz für die Ausfällung verwendet die Keimanzahl, Partikelradius und Übersättigung für die Berechnung der Ausfällung. Mit diesem Ansatz kann der Plateauübergang gut modelliert werden (siehe Abbildung 5.2). In einer realen Zelle wachsen die Keime zum Ende der Entladung zunehmend zu einer Li_2S Fläche zusammen. Diese flächige Schicht erfasst das Modell nicht. Dadurch ist die Voraussetzung von Gleichung 5.16 verletzt. Für diese Bereiche entspricht der Partikelradius im Modell nicht mehr dem realen System. Der differentielle Volumenzuwachs eines Partikels ist proportional zu r^2 , wohingegen der differentielle Volumenzuwachs einer planaren geschlossenen Fläche konstant ist. Daher ist die Summe aller Partikeloberflächen größer gegenüber der planaren Oberfläche. Eine weitere Ungenauigkeit ist die mögliche Polynukleation auf der ausgefällten Fläche. Diese kann trotz energetisch günstigerem Keimwachstum bei ausreichend großer Übersättigung stattfinden. Durch diese systematischen Modellungenauigkeiten ergeben sich Schwierigkeiten in der Ladefähigkeit des Modells.

Eine weitere Approximation dieses Modells ist die Mittelung des Partikelradius, die durch Gleichung 5.19 indirekt zu fehlerhaften lokalen Partikelradien führt. Die Verteilung der Radien führt zu einer lokal erhöhten Oberfläche, die wiederum die Ladefähigkeit positiv begünstigen kann. Weiterhin kann diese Verteilung der unterschiedlichen Partikelgrößen einen Einfluss auf den Spannungspk zu Beginn des Ladevorgangs einer entladenen Li-S-Zelle haben.

5.2.3 Recovery-Effekt

Die *vulkanartige* ohmsche Impedanz der Zelle (siehe Abbildung 4.3) führt zu einer erhöhten Diffusion im Bereich des *Voltage-Dips*. Durch den erhöhten Widerstand migriert eine erhöhte Menge der Polysulfide in den Separator. Wie oben bereits erwähnt, ist in der Spezies S_4^{2-} die hauptsächlich verbleibende Kapazität gespeichert. Die S_4^{2-} können nur an der Grenzfläche der Kathode reduziert werden. Die Diffusion der S_4^{2-} in den Separator und die darauffolgende Verarmung in der Kathode führt zum Erreichen der unteren Entladeschlussspannung. Eine anschließende Pausenzeit führt zum Ausgleich der Konzentrationen im Separator und der Kathode. Ein anschließendes Entladen der Zelle ist dann wieder möglich. Die detaillierte Messmethode dieses Effekts ist in Kapitel 4.3.1 *Recovery-Effekt* beschrieben. Basierend auf dieser Messmethode wurde die Recoverykapazität für $i_{dis} = -8 A$ Entladungen gemessen. Dazu wurde die Zelle mit $-8 A$ bis zur unteren Entladeschlussspannung entladen, mit zunehmenden Pausenzeiten relaxiert und anschließend nochmals mit $-8 A$ entladen.

Abbildung 5.6 zeigt die gemessenen Entladekapazitäten der Konstantstromentladung, auf deren Messergebnisse die Berechnung der Recoverykapazität basiert. In der Messung eines Messzyklus wurden zwei Lade- und Entladezyklen zur Konditionierung bei $-2 A$ und zwei Zyklen zur Messung des Recoveryverhaltens bei $-8 A$ durchgeführt. Die Pausenzeit bezieht sich dabei ausschließlich auf die Recoverykapazität und ermöglicht die Zuordnung der anderen gemessenen Kapazitäten innerhalb der 4 Zyklen des entsprechenden Recovery-Messzyklus. Eine zusätzliche Achse mit den Nummern des Recovery-Messzyklus wurde über dem Diagramm eingefügt. Beim Betrachten der ersten vollständigen Entladung ohne Pause, zeigt die durchgezogene Linie die erste Entladung der Konditionierung und die Messung der Referenzkapazität des Recovery-Messzyklus. In der gepunkteten Linie ist die zweite Entladung der Konditionierung und die Recoverymessung des Recovery-Messzyklus abgebildet. Die rote Linie zeigt die Entladung mit $-8 A$ und die blaue Linie die Entladung mit $-2 A$. In gelb ist

die -8 A Entladung mit einer zweiten -2 A Entladung nach der Pause dargestellt. In lila ist die -8 A Entladung mit einer zweiten -8 A Entladung nach der Pause dargestellt. Die blaue Linie zeigt

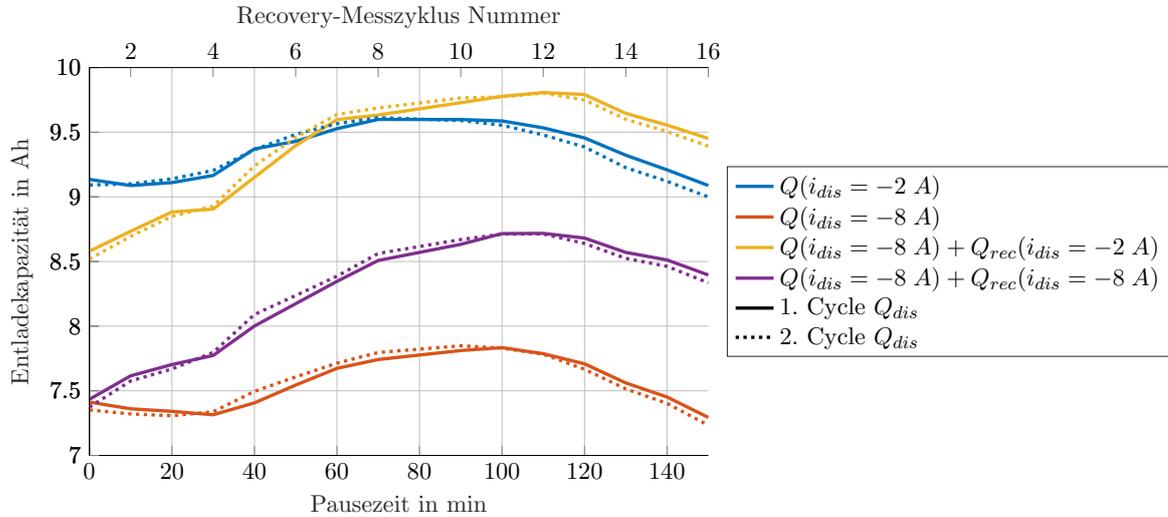


Abbildung 5.6: Gemessene Entladekapazität während der Recovery-Messzyklen (obere Abszisse) abhängig von der Pausenzeit und der einzelnen Entladezyklen innerhalb eines Messzyklus mit Entladeströmen von -2 A und -8 A entsprechend dem Messkonzept in Kapitel 4.3.1 *Recovery-Effekt*. Die Messung wurde bei einer Umgebungstemperatur von $T_{env} = 25\text{ °C}$ durchgeführt.

einen Anstieg der Entladekapazität bis zur Pausenzeit von 50 min . Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Zelle mit etwa 40 Zyklen belastet. Die Zelle wurde vor der Messung über einen Zeitraum von über einem Jahr bei einem SoC von ca. 10% gelagert. In dieser Zeit entlädt sich die Zelle durch einen langsamen Selbstentladeprozess im unteren Plateau [86]. Möglicherweise wurde durch die kontinuierliche Zyklisierung gebundenes bzw. nicht erreichbares aktives Material wieder verfügbar. Dies könnte durch eine dichte und starke Passivierung von Li_2S möglich sein, die erst nach mehreren Zyklen abgebaut ist. Dies würde den linearen Anstieg in den Recoveryzyklen zwischen 30 und 70 min der Pausenzeit erklären, die 20 Lade- und Entladezyklen der Zelle umfassen. Dies würde einer starken Rückwirkung über mehrere Zyklen entsprechen. Allerdings konnte Knap et al. eine Rückwirkung von nur einem Zyklus in seinen Messungen feststellen [67]. Unabhängig davon könnte dieses Verhalten durch die lange Lagerung oder die größere Anzahl an vermessenen Zyklen, die dieses ansteigende Kapazitätsverhalten erst zeigen, hervorgerufen worden sein. Aus diesen Daten lässt sich der genaue Grund nicht feststellen. Ab einer Pausenzeit von 100 min nimmt die Recoverykapazität wieder ab (bei 60 Zyklen) und zeigt die Alterung der Zelle. Die Entladekapazität der -8 A Entladung (rote Linie) ist offsetverschoben zur -2 A Entladung und damit konsistent. Dadurch ist eine Berechnung der Recoverykapazität basierend auf Gleichung 4.2 zulässig.

Zhang et al. untersuchte das Kapazitätsverhalten einer 10 Ah Zelle bei direktem Umschalten der Entladeströme von -2 A auf -10 A in der Mitte des unteren Plateaus. Beim Erreichen der unteren Entladeschlussspannung wurde der Entladestrom auf -2 A reduziert. Die Entladekapazität am Ende dieses Entladevorgangs entsprach der Entladekapazität einer reinen -2 A Konstantstromentladung ohne Pause [140]. Die gelbe Linie in Abbildung 5.6 zeigt, dass ein direktes Umschalten (Pausenzeit 0 min) einer entladenen Zelle mit -8 A zu einer weiteren Entladung der Zelle mit -2 A führt. Die entladene Kapazität ist in diesem Fall mit 8.55 Ah kleiner gegenüber der Kapazität von 9.1 Ah der -2 A Entladung. Dieses Verhalten ist ebenso auf die langsame Diffusion der S_4^{2-} Anionen zurückzuführen. Die entladene Kapazität der gelben Linie steigt mit zunehmender Pausenzeit an. Dies liegt an der



verlängerten Diffusionszeit der S_4^{2-} Anionen aus dem Separator in die Kathode, die durch die zusätzlich verlängerte Entladezeit begünstigt wird.

Die berechnete Recoverykapazität in Gleichung 4.2 entspricht der Differenz der lilanen und der roten Linie in Abbildung 5.6. Diese berechnete Recoverykapazität wird mit der simulierten Recoverykapazität, basierend auf dem Entladezyklus 4 des Recovery-Messzyklus, in Abbildung 5.7 verglichen. Die Messung

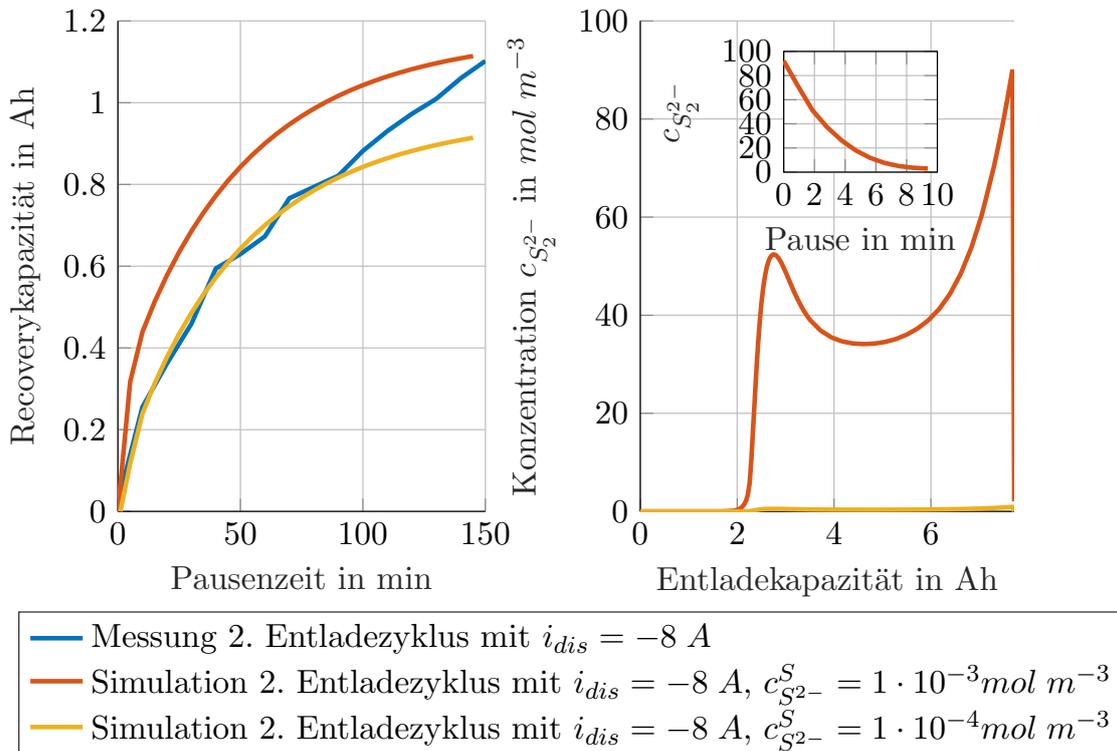


Abbildung 5.7: Messung und Simulation der diffundierten Kapazität, die unter zunehmenden Pausenzeiten zurückgewonnen wurde.

zeigt eine mit der Pausenzeit zunehmende Recoverykapazität, die nach der Pause des 4. Entladezyklus innerhalb des Recovery-Messzyklus entladen wurde. In der Simulation wurde die Zelle mit -8 A , bis zur unteren Entladeschlussspannung von 1.8 V entladen. Anschließend wurde die Pausenzeit abgewartet mit einem Entladestrom von $i_{dis} = 0 \text{ A}$. Danach wurde die Zelle in einer zweiten Entladung mit $i_{dis} = -8 \text{ A}$ entladen. Die Simulation ist bereits konditioniert. Dadurch ist die gemessene und simulierte Recoverykapazität vergleichbar. Im Modell wurde eine Sättigungskonzentration von $c_{S_2^{2-}}^S = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ verwendet. Im Kapitel 5.2.2 *Sättigungskonzentration* wurde die Wichtigkeit und der Einfluss dieses Parameters beschrieben.

Diese notwendige hohe Sättigungskonzentration führt beim Recovery-Effekt zu einer höheren Konzentration an $c_{S_2^{2-}}$ um die algebraische Bedingung der Nernstspannung des Plateaus aus der Reaktion in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-}) zu erfüllen. Die Konzentration $c_{S_2^{2-}}$ ist während der ersten -8 A Entladung in Abbildung 5.7 rechts dargestellt. Bis zum Erreichen der unteren Entladeschlussspannung bei 7.72 Ah nimmt diese Konzentration durch Verschiebung der Gleichgewichtsspannung zu. Dies liegt an der erhöhten Polarisationsspannung durch die Diffusionslimitierung in Gleichung 5.24. Mit Beginn



der Pausenzeit relaxiert die Klemmspannung der simulierten Zelle und nähert sich an den theoretischen Spannungswert der Reaktionen des unteren Plateaus an. Die parallelgeschalteten Reaktionen relaxieren abhängig von der Klemmspannung und gleichen die Spezies innerhalb der Zelle aus. Daher entsteht mit der steigenden Spannung der Relaxation ein Ausgleichsstrom. Einerseits werden S_2^{2-} zu S_4^{2-} oxidiert, andererseits werden S_2^{2-} zu S^{2-} reduziert. Somit bleibt der interne Summenstrom gleich 0 A. Dieser Ausgleich findet in den ersten 10 min der Pausenzeit statt und ist abhängig vom Ladungsdurchtrittswiderstand. Dieser Widerstand bestimmt die Stromamplitude der Reaktion und bestimmt damit die Konzentrationsänderung (siehe kleine Grafik rechts in Abbildung 5.7). Dadurch nimmt die Konzentration $c_{S_4^{2-}}$ primär durch die Oxidation der S_2^{2-} und sekundär durch die Diffusion vom Separator in die Kathode zu. Weiterhin erklärt dies die hohe zurückgewonnene Ladungsmenge innerhalb der ersten 10 min für $c_{S_2^{2-}}^S = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$. Eine Verringerung der Sättigungskonzentration auf $c_{S_2^{2-}}^S = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ führt zu einer Verringerung der S_2^{2-} Konzentration $c_{S_2^{2-}}$ und zu deren Vernachlässigung für die zurückgewonnene Kapazität (siehe Abbildung 5.7). Unter Vernachlässigung der relaxationsbedingten Umwandlung von S_2^{2-} kann das vereinfachte Diffusionsmodell die Recoverykapazität für Pausenzeiten $< 100 \text{ min}$ simulieren. Über die gesamte Pausenzeit kann die Recoverykapazität für $c_{S_2^{2-}}^S = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ mit einem Mittelwert und einer Standardabweichung von $0.143 \pm 0.079 \text{ Ah}$ vergleichsweise ungenau modelliert werden. Mit der Verkleinerung der Sättigungskonzentration auf $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ ist die Recoverykapazität mit $-0.042 \pm 0.064 \text{ Ah}$ wesentlich genauer und in den ersten 100 min mit $-0.004 \pm 0.023 \text{ Ah}$ sogar sehr genau.

Zur Modellierung der Konstantstromentladung sowie der Recoverykapazität wurde die Diffusionskonstante $D_{S_4^{2-}}$ stark verringert und an die Recoverykapazität in der Pausenzeit angepasst. Dies ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Daraus kann die maximale Recoverykapazität aus dem quasistationären Zustand extrapoliert werden. Dieser Zustand ist erreicht, wenn die Konzentration im Separator und in der Kathode ausgeglichen ist. Die weitere Entladung durch die Reaktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) wird durch den Grenzstrom, basierend auf der Diffusionslimitierung in Gleichung 5.24, unterbunden. Dadurch kann die Recoverykapazität für Pausenzeiten $> 100 \text{ min}$ nicht korrekt simuliert werden, da dafür kein aktives Material der S_4^{2-} Anionen zur Verfügung steht und die S_2^{2-} Anionen kaum reduziert werden können.

Diskussion

Die Ausbildung des unteren Spannungsplateaus hat aufgrund der großen Sättigungskonzentration $c_{S_2^{2-}}^S$ eine hohe Konzentration $c_{S_2^{2-}}$ beim Erreichen der unteren Grenzspannung in der Kathode zur Folge. Die Gründe für die Wahl der Sättigungskonzentration sind in Kapitel 5.2.2 *Sättigungskonzentration* aufgeführt. Diese hohe Konzentration $c_{S_2^{2-}}^S$ führt während der Spannungsrelaxation zu einer hohen Konzentration $c_{S_4^{2-}}$. Diese hohe Konzentration der S_4^{2-} simuliert eine übermäßige zurückgewonnene Kapazität in kurzer Zeit. Um dieses Verhalten zu verbessern, muss ein ladefähiges Modell der Zelle mit einer mindestens um eine Zehnerpotenz kleineren Sättigungskonzentration $c_{S_2^{2-}}^S$ modelliert werden.

Durch die Diffusionslimitierung der S_2^{2-} Anionen in der Butler-Volmer-Gleichung in Gleichung 5.24 wird in diesem Modell die Reaktion dieser Anionen verringert. Diese Limitierung führt unter anderem zu einem früheren Erreichen der Entladeschlussspannung. Dadurch kann diese Reaktion bei der zweiten Entladung nach der Pause wenig zum Entladestrom beitragen. Daraus folgt die Recoverykapazität ausschließlich aus der Reaktion in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-}). Dieses Verhalten wurde in der Literatur bisher so nicht bestätigt. Diese Limitierung ermöglicht die direkte Umschaltung auf eine -2 A Entladung der Zelle, nachdem die untere Entladeschlussspannung mit einer -8 A Entladung erreicht wurde. Dies ist womöglich ein Vorteil der großen Sättigungskonzentration. Alternativ stehen keine



S_2^{2-} Anionen zur Reduktion zur Verfügung. Die Approximation des Diffusionsprozesses durch zwei

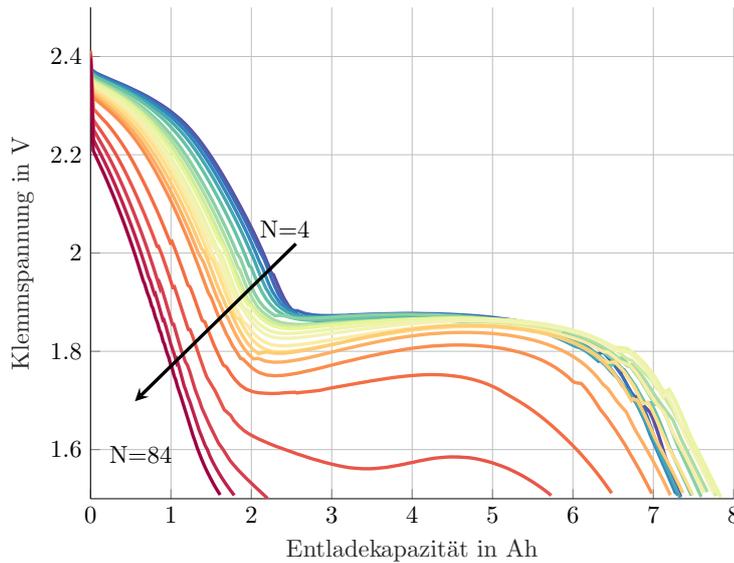


Abbildung 5.8: Zyklisch gemessene Klemmspannung für Entladung mit $i_{dis} = -8 A$.

finite Elemente führt zu einer weiteren Ungenauigkeit des Modells. Dadurch wird die partielle DGL des Diffusionsprozesses vereinfacht berechnet. Innerhalb des finiten Elements der Kathode wurde die Migrationsspannung anteilig vom ohmschen Spannungsabfall angenommen und an das Recoveryverhalten und die Entladekapazität aus Kapitel 5.2.1 *Konstantstromentladung* angepasst. Trotz dieser Vereinfachung lassen sich der Recovery-Effekt und die Entladekapazität der Konstantstromentladung gut modellieren und können mit kleinem Rechenaufwand simuliert werden. Eine Erweiterung auf ein 1D-Modell unter Kenntnis weiterer Parameter, wie der Leitfähigkeit des Elektrolyten und des Stromableiters, ist mit diesen Modellansätzen ebenfalls möglich.

Während der Messung der Recoverykapazität zeigt sich eine zyklische Alterung, die einen hohen Einfluss auf die Klemmspannung hat. Diese Klemmspannung ist in Abbildung 5.8 für die $-8 A$ Konstantstromentladungen dargestellt. Diese Grafik stellt jede vierte Entladung der Zelle dar. Darin zeigt sich eine reduzierte Kapazität des oberen Plateaus mit jeder Entladung. Außerdem nimmt die Polarisationsspannung besonders am Plateauübergang zu. Ein Teil der Kapazitätsänderungen zeigt sich im Klemmspannungsverlauf in Abbildung 5.8. Durch die geringe Zellspannung konnte die bidirektionale Quelle den Entladestrom von $-8 A$ nicht bis zur unteren Grenzspannung bereitstellen. Die Reduktion des Entladestroms ist im Klemmspannungsverlauf durch leichte reproduzierbare Kapazitätsanstiege am Ende der Entladung sichtbar. Dies führt zur Vergrößerung der Entladekapazität. Diese ist für den Referenzzyklus sowie für den Recoverymesszyklus gleich. Damit wird allerdings der Kapazitätsanstieg in der $-2 A$ Entladung in Abbildung 5.6 nicht erklärt.

Durch die erhöhte Polarisationsspannung tragen die Reaktionen des unteren Plateaus früher zum Gesamtstrom bei. Das kann von der Simulation der Keimbildung der $-4 A$ Entladung in Abbildung 5.3 abgeleitet werden. Dadurch verschiebt und verbreitert sich das Plateau. Durch das verfrühte Einsetzen des unteren Plateaus kann es zum *pore-clogging* kommen und damit zu Einschlüssen des aktiven Materials innerhalb der Kathode. Dies führt schließlich zu einer reduzierten Entladekapazität. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Messung der Recoverykapazität beinhaltet folglich Ungenauigkeiten.

5.2.4 Ladevorgang

Die vollständige Simulation einer Li-S-Zelle benötigt neben dem Entladeverhalten die Simulation des Ladeverhaltens. Die Modellabhängigkeit des Ladeverhaltens von der Keimbildung und vom Keimwachstum wurden in Kapitel 5.2.2 *Sättigungskonzentration* ausgeführt. Dadurch ergibt sich in der Simulation des Modells eine hohe Abhängigkeit des Ladevorgangs vom Ladestrom, der in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Die Zelle wurde jeweils mit -0.5 A entladen. Dadurch sind die Ausgangsbedingungen, im Besonderen die Partikelanzahl, vor jedem simulierten Ladevorgang gleich. Im Anschluss daran wurde die Zelle mit $0.5, 1$ und 2 A geladen. Zum Vergleich wurde die gemessene Zellladung für 1 und 2 A eingefügt. Für kleine simulierte Ladeströme nähert sich die Ladekurve der Entladekurve an und zeigt im Modell ein Hystereseverhalten. Diese Hysterese zeigt im Ladevorgang die konsekutiven Reaktionen. Daher sind die Reaktionen des oberen Plateaus beim Ladestrom von 0.5 A erkennbar. Diese Hysterese ist im Ladeverhalten realer Zellen nicht sichtbar. Für höhere Ladeströme verschwindet ebenfalls die Hysterese durch die begrenzte Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses. Dies liegt einerseits an der kleineren Sättigungskonzentration der Ausfällungsreaktion mit einer limitierenden Untersättigung. Andererseits ist die Auflösungsreaktion abhängig von der Diffusionskonstante $D_{S^{2-}}$ sowie der Reaktionsgeschwindigkeit der Ausfällung k_p . Sehr kleine Ladeströme sind in einer realen Zelle aufgrund der hohen Selbstentladung des oberen Plateaus nicht sinnvoll anwendbar. Bei einem Ladestrom von 2 A ist der Auflösungsprozess dieses Modells nicht schnell genug, um genügend S^{2-} Anionen zur Oxidation bereitzustellen. Dadurch wird die obere Ladeschlussspannung schon nach etwa 2 Ah erreicht. Das Modell wurde auf den im

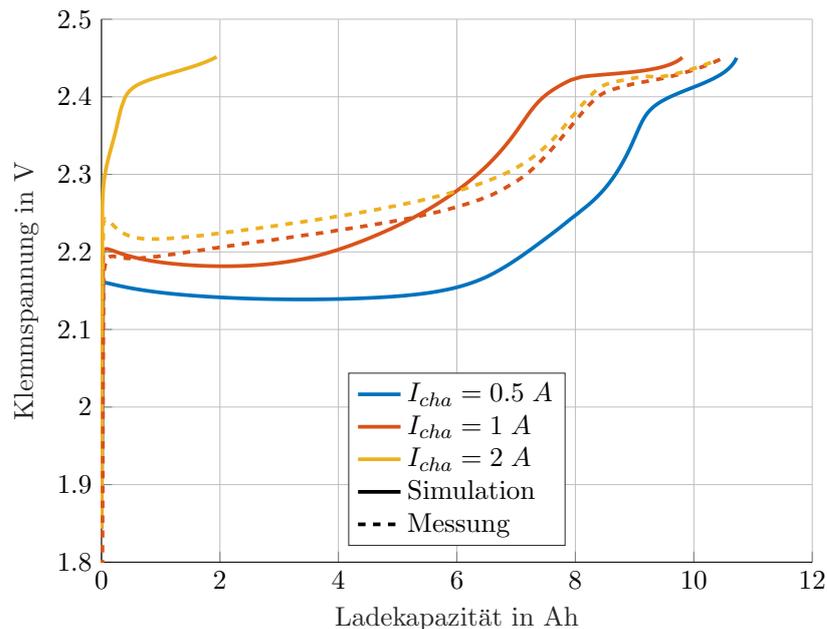


Abbildung 5.9: Simulierte und gemessene Ladespannung bei einer Umgebungstemperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Konstantstromladungen mit $i_{cha} = 0.5, 1$ und 2 A nach einer Entladung mit $i_{dis} = -1\text{ A}$.

Datenblatt der Zelle angegebenen Ladestrom von 1 A angepasst. Während des Ladevorgangs sind die Polysulfidanionen in der Zelle parallel vorhanden. Dies liegt an den parallelen Redoxreaktionen und dem limitierenden Auflösungsprozess. Die Bildung des elementaren Schwefels startet bei einer Kapazität von 7.7 Ah und ist mit einer Zunahme des Spannungsgradienten verbunden. Der Vergleich zwischen Messung und Simulation zeigt erhebliche Unterschiede. Einerseits liegen die gemessenen Ladevorgänge eng beieinander, wohingegen die Simulation eines 2 A Ladestroms praktisch nicht möglich ist. Der



Spannungsgradient im unteren Plateau ist in der Messung nahezu konstant. Im Gegensatz dazu steigt der Gradient in der Simulation an. Die Gründe dafür können in der Auflösungsreaktion und im Reaktionsmechanismus liegen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Auflösungsreaktion scheint in der Messung schneller zu sein. Eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung ergibt sich für den Ladevorgang des oberen Plateaus für Klemmspannungen $> 2.34 \text{ V}$. Somit kann der Ladevorgang unter Vernachlässigung der Keimbildung des elementaren Schwefels modelliert werden. Weiterhin zeigt die gemessene 2 A Ladung einen erhöhten Spannungsspeak zum Beginn des Ladevorgangs. Diese Erhöhung ist durch die verringerte Kathodenoberfläche und die ladestrombedingte erhöhte Polarisationsspannung zu erwarten.

Das Ladeverhalten zeigt für alle simulierten Ladeströme einen unvollständigen Ladevorgang. Dieser unvollständige Ladevorgang liegt zum einen an der limitierenden Auflösungsreaktion und zum anderen an der Lösung der Polysulfide innerhalb des Elektrolyten. Dem Ladevorgang kommt dabei der Spannungsabfall über dem Elektrolyten entgegen, der die Polysulfidionen zur Kathode migrieren lässt. Dennoch verbleiben ladestromabhängig Polysulfide im Separator, wodurch die obere Ladeschlussspannung erreicht wird, bevor alle Polysulfide vollständig zu elementarem Schwefel oxidieren.

In dem Modell wird ein Anfangswertproblem gelöst. Zur Berechnung der Anfangswerte wurde zuerst eine Schwefelbeladung festgelegt. Als Nächstes wurden die Stoffmengen der Polysulfide ausgehend von der Erfüllung der algebraischen Zwangsbedingungen gelöst. Neben diesen Zwangsbedingungen wurde die Maximierung des elementaren Schwefels als Optimierungskriterium verwendet. Während des Ladevorgangs entsteht eine Polysulfidmischung, die einer alternativen Lösung der Anfangsbedingung bei gleicher Klemmspannung entspricht. Eine weitere Bildung des elementaren Schwefels ist im Modell durch das Einfügen einer potentiostatisch (engl. *constant voltage*) (CV)-Ladephase möglich. Davon wurde allerdings abgesehen, da die Selbstentladung in diesem Modell nicht abgebildet wurde. Die elektrochemischen Reaktionen der Selbstentladung sind dahingehend unbekannt und von der Zellzusammensetzung sowie dem Zellaufbau abhängig. Aufgrund der Selbstentladung im oberen Plateau empfiehlt der Zellhersteller Oxis Energy eine maximale Ladekapazität von 11 Ah . Damit soll eine Endlosladung der Zelle durch die Selbstentladung verhindert werden, die die Zelle übermäßig altert. In den Messungen sowie im Datenblatt (siehe Anhang A *Datenblatt Lithium-Schwefel-Zelle*) zeigt die Zelle allerdings eine höhere mögliche Entladekapazität.

In Abbildung 5.10 (links) ist die Simulation von Konstantstromentladungen von -0.5 , -1 , -2 und -4 A dargestellt, die jeweils mit 1 A wieder geladen werden. Zu Beginn des anschließenden Ladevorgangs zeigt sich für kleinere Entladeströme der technologiespezifische Spannungsspeak. Die Höhe dieses Peaks ist von der entladenen Kapazität abhängig. Dieses Verhalten wurde erstmalig von Zhang et al. modelliert [140]. Durch die Ausfällung des Li_2S reduziert sich die Kathodenoberfläche. Das wurde im Modell durch die Reduktion der spezifischen Oberfläche a_v in Gleichung 5.22 modelliert. Die Ergebnisse der spezifischen Oberfläche sind in Abbildung 5.10 (rechts) abgebildet. Letztlich erhöht sich durch die reduzierte Oberfläche die Polarisationsspannung der stromführenden Reaktionen, die in Gleichung 5.24 berechnet wird. Die Polarisationsspannungen sind durch die algebraische Zwangsbedingung in Gleichung 5.9 mit der spezifischen Oberfläche verknüpft. Neben der reduzierten Oberfläche ist die Diffusionslimitierung in Gleichung 5.24 der Reaktion im unteren Plateau ein weiterer Grund für die Höhe des Spannungspeaks. Bei einem Ladestrom von 1 A ist die Auflösungsreaktion in diesem Modell schnell genug (siehe Abbildung 5.9). Dadurch entstehen vermehrt weitere Polysulfide und es kommt zur Aufteilung des Ladestroms auf alle Reaktionen des Reaktionsmechanismus. Konsequenterweise reduziert sich die bedeckte Oberfläche und die Polarisationsspannung des Spannungspeaks reduziert sich wieder. Die Diffusionslimitierung des Ladungsdurchtritts bestimmt hauptsächlich die Breite des Spannungspeaks. Durch die Abhängigkeit der Diffusionslimitierung von der empirischen effektiven Weglänge in Gleichung

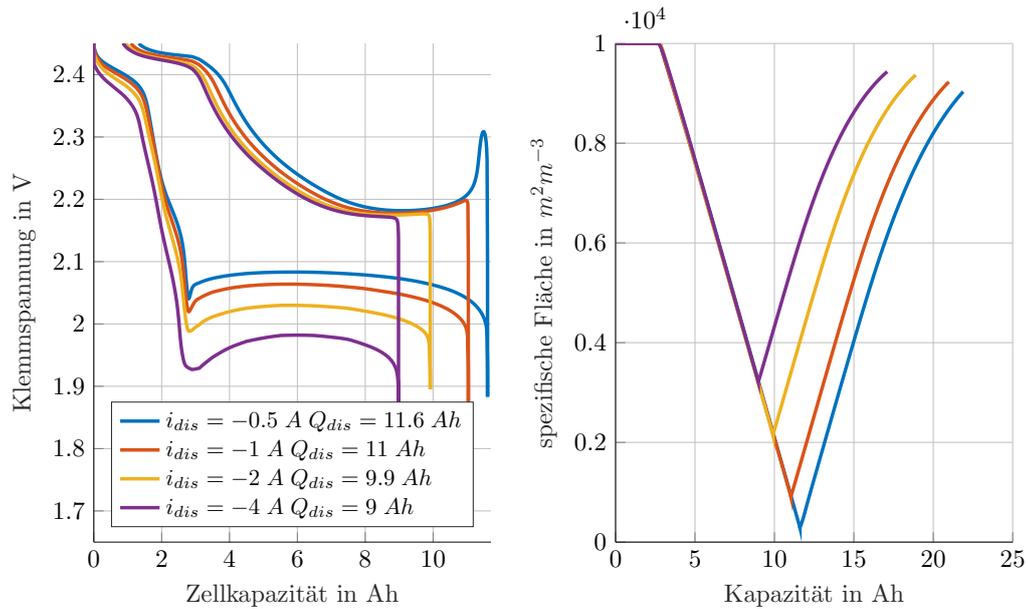


Abbildung 5.10: Ladespitze zu Beginn des Ladevorgangs nach einer Entladung (links). Bedeckungsgrad zu Beginn des Ladevorgangs nach unterschiedlichen Entladetiefen (rechts). Die Zelle wurde in der Simulation bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ mit -0.5 , -1 , -2 und -4 A entladen und jeweils mit 1 A geladen.

5.23 führen besonders tiefe Entladungen zu einer Verbreiterung des Spannungspeaks. Dies ist besonders für den Ladevorgang nach der -0.5 A Entladung bei 11.6 Ah sichtbar. Dies deckt sich mit der Messung von Zhang et al., der eine Korrelation der Höhe des Spannungspeaks und der Entladetiefe feststellte, die unabhängig von der Entladestromstärke ist [140]. Der nachfolgende Ladevorgang auf die -0.5 A Entladung ist eine Hüllkurve, der die Spannungspeaks der höheren Entladeströme einschließt. Es wurde bereits festgestellt, dass die Auflösungsreaktion von der Partikelanzahl abhängig ist. Daher könnte eine weitere Einflussgröße auf den Spannungspeak die Partikelanzahl sein, die besonders am Plateauübergang von der Entladestromstärke abhängig ist.

Neben der oben gezeigten Abhängigkeit der Ladekapazität vom Ladestrom ergibt sich eine Abhängigkeit der geladenen Kapazität vom Entladestrom. Diese Abhängigkeit ist bedingt durch die Partikelanzahl. Durch die unterschiedliche Partikelanzahl ist die Auflösung an Li_2S von der Partikelanzahl abhängig. Daraus ergeben sich Unterschiede in den Polarisationsspannungen. Für den Ladevorgang bei Zellkapazitäten zwischen 11.6 und 9.5 Ah ergeben sich geringe Unterschiede zwischen den blauen, roten und gelben Ladevorgängen (siehe Abbildung 5.10). Ein starker Unterschied im Ladevorgang ergibt sich für die Zellkapazität $< 8\text{ Ah}$. Die unterschiedliche Auflösung des Li_2S durch die Partikelanzahl führt zu unterschiedlichen Konzentrationen der Polysulfide und schließlich zur Variation der Ladespannungen.

Weiterhin ist unabhängig vom Entladestrom ebenfalls eine unvollständige Ladung der Zelle sichtbar. Die unvollständige Ladung reduziert sich mit zunehmendem Entladestrom. Dieses Verhalten ist für eine gemessene Zelle ebenfalls sinnvoll, da die ausgefallte Menge an Li_2S von der Entladetiefe abhängig ist. Entladungen mit höheren Strömen müssen während des Ladevorgangs eine geringere Li_2S Stoffmenge auflösen. In diesem Fall wird der Ladevorgang von der Auflösung weniger beeinflusst. Dies ist eine weitere Begründung für das Ergebnis von [67], das die Zellkonditionierung mit einem -2 A (0.2 C) Entladestrom zeigt.



Diskussion

Im Allgemeinen ist die Modellierung des Ausfällungsprozesses der kritischste Teil eines Li-S-Modells. Von dieser Modellierung hängt das untere Plateau, das Ladeverhalten sowie die Überspannung zu Beginn des Ladeverhaltens ab.

Dieses Modell zeigt eine Abhängigkeit des Ladevorgangs von der Ausfällung. Die Modellierung der Ausfällung basiert auf der Partikelanzahl und simuliert dabei nicht die Überlagerung der Keime gegen Ende der Entladung. Die Anzahl der Partikel beeinflussen die Auflösung und damit die Ladespannung. Unabhängig davon ist eine Simulation der Spannungsspitze am Anfang des Ladevorgangs trotz der Modellvereinfachungen möglich. Die Simulation der spezifischen Fläche a_v durch den Bedeckungsgrad ist nahezu eine lineare Funktion der Entladekapazität. Ren et al. modelliert den Bedeckungsgrad durch die Summe der Grundflächen der einzelnen Partikel in einem exponentiellen Ansatz [102]. Dies scheint den physikalisch-chemischen Vorgang besser zu beschreiben. Dennoch verbleibt in diesen Modellen das Problem der überlagerten Keime zur planaren Fläche. Diese Arbeit fokussiert sich primär auf die Entladung. Daher wurde der Ansatz in diesem Modell nicht umgesetzt. Außerdem werden die Ladevorgänge in den bisherigen Keimbildungsmodellen in der Literatur nicht untersucht. Unabhängig davon zeigen sich die Modellungenauigkeiten auch im Vergleich zwischen Messung und Simulation.

Eine weitere Ungenauigkeit dieses Modells besteht im Reaktionsmechanismus der Zelle. Die Ergebnisse von Waluś et al. zeigen festen Schwefel für Spannungen $> 2.4 V$ [122]. Daher besteht die reale vollgeladene Zelle beim Erreichen der oberen Ladespannung stets aus einer Polysulfidmischung und festem Schwefel. Das niedrige Standardpotential der Reaktion in Gleichung 5.1 (S_8 nach S_8^{2-}) modelliert eine vollständige Oxidation des Schwefels beim Erreichen der oberen Entladeschlussspannung, sofern das Li_2S vollständig gelöst ist.

5.2.5 Zyklisierung

Ein Ziel der Arbeit ist die Modellierung einer zyklisierbaren Li-S-Zelle. Abbildung 5.11 zeigt 15 aufeinanderfolgende Zyklen dieses Modells. Der erste Zyklus unterscheidet sich maßgeblich von den darauffolgenden Zyklen. Der Grund dafür liegt vor allem in den Anfangsbedingungen. Während des ersten Ladevorgangs werden die Polysulfide nicht vollständig zu elementarem Schwefel S_8 oxidiert. Dadurch entsteht eine Polysulfidmischung mit alternativen Anfangswerten für die obere Ladeschlussspannung von $2.45 V$. Weiterhin hat die unvollständige Auflösung des Li_2S einen Einfluss auf den Spannungsgradienten im oberen Plateau. Die Konzentrationsverarmungen während der Reaktionsübergänge zeigen sich im oberen Plateau in den Nernstspannungen. Da die Messung diese Verarmung nicht zeigt, könnte eine Anpassung der Aktivität innerhalb der Nernst-Gleichung diese ausgleichen. Allerdings sind die Aktivitäten der einzelnen Reaktionen noch weniger bekannt als der Mechanismus selbst.

Die Rückwirkung der Li_2S Ausfällung erhöht den Spannungsgradienten im oberen Plateau in den Zyklen 2 – 15. Diese Erkenntnis ist wichtig, da damit die OCV im oberen Plateau durch die Nernstspannung und die Auflösung von bestehendem Li_2S gebildet wird. In der ersten Entladung wird initial Li_2S ausgefällt. Während des nachfolgenden Ladevorgangs wird diese Stoffmenge nicht vollständig oxidiert. Daher kommt es zur weiteren Auflösung und Oxidation des Li_2S während der Entladung des oberen Plateaus in den nachfolgenden Entladungen. Dadurch werden Reaktionen des unteren Plateaus oxidiert, während die Reaktionen des oberen Plateaus reduziert werden. Die im ersten Zyklus initial ausgefällte Stoffmenge nimmt in den Folgezyklen wieder ab. Dieses Ergebnis ist durch die zunehmende Partikelanzahl erklärbar, die einen Einfluss auf den Ladevorgang der Zelle hat (siehe oben). Dies erklärt auch die

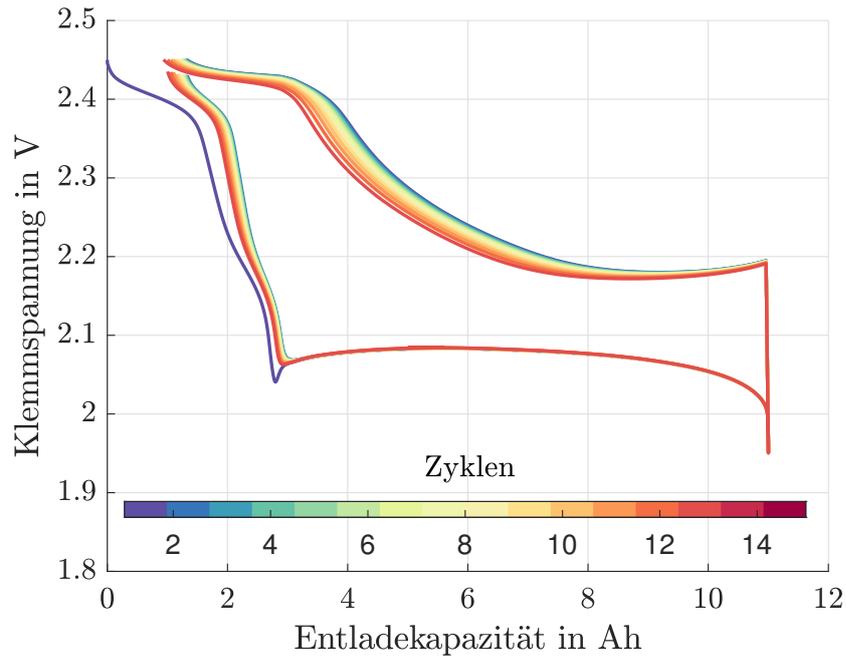


Abbildung 5.11: Simulierte Klemmspannung während 15 Vollzyklen des Li-S-Modells mit den Parametern $T_{env} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $i_{dis} = -1 \text{ A}$ und $i_{cha} = 1 \text{ A}$.

Klemmspannungsverschiebung während des Ladevorgangs. Ein weiteres interessantes Ergebnis ist der reduzierte *Voltage-Dip* nach dem initialen Zyklus. Dieser reduzierte *Voltage-Dip* kann ebenfalls auf die schon existierenden Keime innerhalb des Modells zurückgeführt werden.

5.2.6 Temperatur

Die Zelltemperatur ist neben dem Strom und der Spannung eine essentielle Größe, die Einfluss auf das gesamte Zellverhalten hat. Dazu gehören unter anderem die Impedanz und die Zellspannung. Der Temperatureinfluss auf den ohmschen Widerstand wurde im vorherigen Kapitel bereits untersucht. Um eine korrekte Zellspannung zu modellieren, muss die Temperaturabhängigkeit derselben untersucht werden, die grundsätzlich von der Entropie abhängig ist. Allgemein kann die Entropie S einer chemischen Reaktion in Gleichung 3.2 durch die Messung eines Kalorimeters oder durch Temperaturvariation gemessen werden. Die Temperaturvariation ist ein gängiges und einfaches Verfahren zur Berechnung der Entropie entsprechend Gleichung 5.46 [108].

$$\Delta S(\text{SoC}) = -zF \left(\frac{\delta u(\text{SoC}, T)}{\delta T} \right) \quad (5.46)$$

Bei multiplen parallelen elektrochemischen Reaktionen entsteht durch die Temperaturvariation eine Änderung der Nernstspannungen (siehe Gleichung 3.7) der einzelnen Reaktionen. Durch die Parallelschaltung und die veränderten Gleichgewichtsspannungen kommen Ausgleichsströme über die Ladungsdurchtrittswiderstände zwischen den Reaktionen zustande. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung der Polysulfide in der Kathode und im Elektrolyten und es kommt zu einer Veränderung der OCV durch die Veränderung der Polysulfidmischung. Weiterhin folgt daraus eine Veränderung der OCV durch die Entropie der einzelnen Reaktionen. Diese Änderungen lassen sich nicht direkt separieren. Es wird davon ausgegangen, dass die Änderungen durch die Polysulfidmischung einen größeren Einfluss

auf die OCV haben. Außerdem wird der Einfluss des Temperatureffekts im oberen Plateau durch die

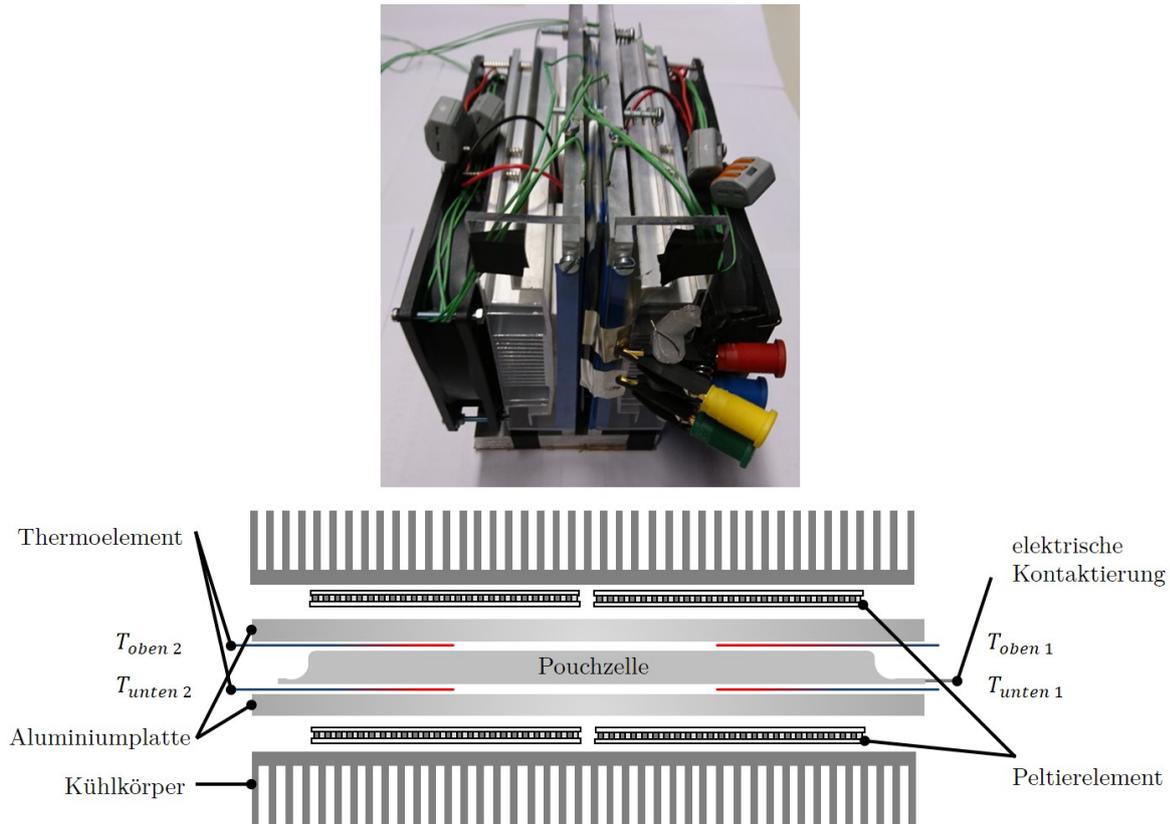


Abbildung 5.12: Schema des Prüfstands zur dynamischen Temperaturvariation einer Zelle.

hohe Selbstentladung (siehe Kapitel 6 *Selbstentladung*) überlagert. Der Selbstentladestrom ändert sich mit der Temperatur. Durch den hohen Selbstentladestrom sind lange Messreihen bis zum thermischen Gleichgewicht, das zur Vermessung der Entropie notwendig ist, nicht möglich.

Zur Vermessung der Änderung der Polysulfidmischung durch die Temperatur im unteren Plateau wurde ein Prüfstand aufgebaut, der ein möglichst schnelles und aktives Erreichen des thermischen Gleichgewichts ermöglicht. Abbildung 5.12 zeigt ein Bild und eine schematische Darstellung des Prüfstands. Die Zelle wurde zwischen zwei Aluminiumplatten geklemmt. Für eine gute thermische Kontaktierung wurden die Platten mittels Federn an die Zelle gedrückt. Zwischen der Zelle und jeder Aluminiumplatte wurden jeweils zwei Thermoelemente angebracht. Die Thermoelemente wurden zur Messung der Oberflächentemperatur der Zelle verwendet. Schließlich wurden auf die Aluminiumplatten je zwei Peltierelemente mit Thermopaste angebracht. Die Peltierelemente wurden mit einem Kühlkörper verbunden, um die Verlustleistung der Zelle und der Peltierelemente abzuführen. Zur aktiven Kühlung wurden Lüfter auf die Kühlkörper montiert. Um eine Temperaturregelung zu realisieren, wurden die Peltierelemente mit H-Brücken verbunden, die letztlich von einem Labview-Programm angesteuert wurden. Die vier gemessenen Temperaturen wurden schließlich als Eingang des Temperaturregelkreises verwendet.

Die Thermoelemente wurden in einem *cDAQ*-System mit einem Temperaturmessmodul des Typs *NI-9213* der Firma National Instruments gemessen. Mit diesem Prüfstand wurden keine hochpräzisen Temperaturmessungen durchgeführt. Die geregelten Temperaturen sind 20, 25 und 30 °C und liegen nahe beieinander. Der typische Messfehler des Moduls beträgt unter Verwendung der *cold-junction* Kompensation 0.8 °C, ungeachtet des Messfehlers des Thermoelementes selbst. Der Offset der Thermo-

elemente wurde mit dem gesamten Aufbau in der Espec *PL-2J* Klimakammer bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ angepasst. An diesem Temperaturpunkt wurde die Temperaturschwankung der Klimakammer durch die Länge der Kalibrierung gemittelt. Außerdem wurde bereits die Klimakammer selbst an diesem Temperaturpunkt kalibriert.

Mit diesem Prüfstand wurde der Klemmspannungsverlauf aufgrund der Temperaturvariation im unteren Plateau gemessen. In Abbildung 5.13 ist dieser Spannungsverlauf für $SoC = 0.6$ dargestellt. In der

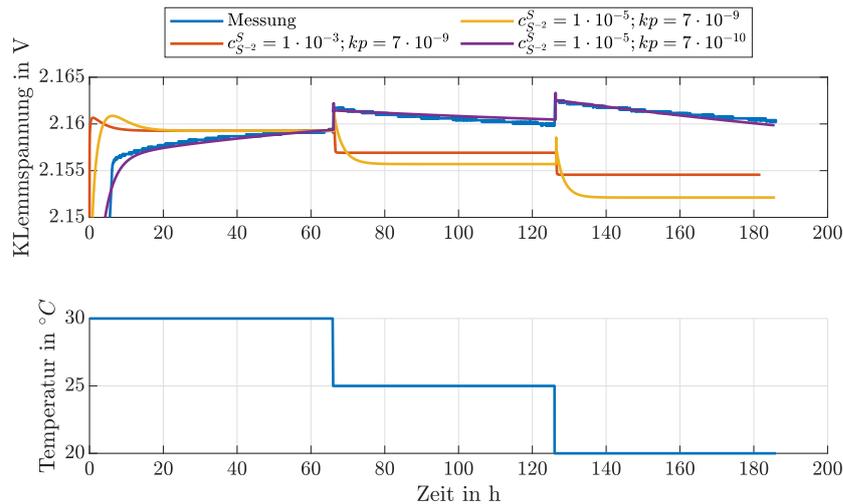


Abbildung 5.13: Messung und Simulation der Klemmspannung für Temperatursprünge von $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $SoC = 0.6$.

durchgeführten Messung wurden Temperatursprünge von $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\Delta T = 5\text{ K}$ Schritten durchgeführt. Die Messdauer für eine Temperatur betrug 60 h .

In der Li-S-Zelle ist der Einfluss der Ausfällungsreaktion auf die Lage des unteren Spannungsplateaus sehr groß (siehe Kapitel 5.2.2 *Sättigungskonzentration*). Vergleichbar zu vorherigen Untersuchungen in diesem Kapitel wurde auch hier eine Variation der $c_{S_2^-}^S$ untersucht, um den Effekt der Temperaturvariation in Abbildung 5.13 zu simulieren. Zusätzlich wurde ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p der Ausfällung variiert. Die gewählten initialen Modellparameter können das temperaturbedingte Klemmspannungsverhalten (rote Linie) nicht simulieren. Die Ausgleichszeit ist sehr kurz und der positive Spannungssprung auf die negative Temperaturänderung ist nicht ersichtlich. Eine Verringerung der Sättigungskonzentration im gelben Simulationsergebnis ergibt eine Verbesserung. Letztlich muss zusätzlich die chemische Reaktionsgeschwindigkeit angepasst werden, um in der lilanen Simulation das gemessene Verhalten zu simulieren. Aufgrund dieses Ergebnisses hat die Reaktionsgeschwindigkeit den größten Einfluss auf die temperaturbedingte Dynamik der Klemmspannung. Darauf folgt die Sättigungskonzentration. Den kleinsten Einfluss hat der Ladungsdurchtrittswiderstand. Die Ladungsdurchtrittswiderstände können nicht zu groß gewählt werden, ohne die Polarisationsspannung während der Zellbelastung unverhältnismäßig zu erhöhen.

Diese Messmethode ermöglicht eine bessere und SoC abhängige Untersuchung an der Ausfällung beteiligten Parametrierung $c_{S_2^-}^S(SoC)$, k_p und $D_{S_2^-}$.



Diskussion

Zur durchgängigen Validierung der Messung sollte die stationäre Spannung eines Temperatursprungs abgewartet werden. Die Simulationen zeigen unterschiedliche stationäre Gleichgewichtsspannungen abhängig von der Sättigungskonzentration nach den Temperatursprüngen. Dies ist zu erwarten, da die Sättigungskonzentration direkten Einfluss auf die stationäre Nernstspannung der Reaktion 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-}) hat. Somit könnte eine ausgedehnte Messreihe die Sättigungskonzentration über den SoC untersuchen. In der stationären Nernstspannung ist allerdings die Temperaturabhängigkeit der Nernst-Gleichung enthalten. Weiterhin könnten die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Ausfällung und die Diffusionskonstante der S^{2-} Anionen untersucht werden, die Einfluss auf die Dynamik bis zum Erreichen der stationären Gleichgewichtsspannung haben.

Eine große Unsicherheit in der vorgeschlagenen Messmethode liegt in der unbekanntem Selbstentladung des unteren Plateaus. Für kurze Messzeiten ist die Annahme einer vernachlässigbaren Selbstentladung gerechtfertigt. Allerdings sind wenige Untersuchungen bekannt, die die Selbstentladung im unteren Plateau untersucht haben [86]. Eine Selbstentladung des unteren Plateaus ist aufgrund des multiplen Reaktionsmechanismus ebenfalls wahrscheinlich. Die Selbstentladung kann durch die Alterung der Zelle, die Ausfällung oder inaktives Li_2S Material beeinflusst werden. Die Genauigkeit der Messmethode kann daher in dieser Arbeit nicht verifiziert werden.

6

Selbstentladung

In diesem Kapitel wird die Selbstentladung der Li-S-Zellen untersucht und die dafür verwendeten Methoden präsentiert. Eine neue kontinuierliche Selbstentladungsmessmethode wird vorgestellt. Mit dieser Messmethode kann die Aktivierungsenergie der parasitären Nebenreaktionen kontinuierlich im oberen Plateau berechnet werden.

Dieses Kapitel basiert hauptsächlich auf der Publikation:

Maurer, C.; Commerell, W.; Hintennach, A.; Jossen, A.: *Continuous Shuttle Current Measurement Method for Lithium Sulfur Cells*, *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (9), 90534 (2020).

Haftungsausschluss:

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited.

6.1 Messmethode

6.1.1 Direkte Shuttlestrom Messmethode

Im Rahmen der Selbstentladungsuntersuchung wurde die direkte Messmethode von Moy et al. verwendet [86], um Validierungsmessdaten zu erhalten. Der potentiostatische Ladestrom einer Sequenz ist exemplarisch in Abbildung 6.1 dargestellt.

Die Selbstentladeströme werden potentiostatisch in äquidistanten Schritten von 10 mV gemessen. Die Zelle wird dazu auf das neue Spannungsniveau durch eine CCCV-Entladung mit Begrenzung des Entladestroms auf -50 mA entladen. Die Gleichgewichtsspannung fällt unter das feste Spannungsniveau und führt zu einem Entladestrom von 0 mA . Die zellinterne Selbstentladung wird an diesem Punkt dominant. Zur Kompensation der Selbstentladung und um das Spannungsniveau konstant zu halten, wird die Zelle mit einem Ladestrom belastet. Der Kompensationsstrom endet nach etwa 4 h in einem quasistationären Zustand und kann direkt dem Selbstentladungsstrom zugeordnet werden. Anschließend wird das nächste Spannungsniveau gemessen. Der positive stationäre Strom entspricht der Oxidationsrate der Polysulfide zur Erhaltung der Polysulfidkonzentrationen an der Kathode, die wiederum das Spannungsniveau konstant hält. Der Ladestrom führt zu einem Spannungsabfall innerhalb

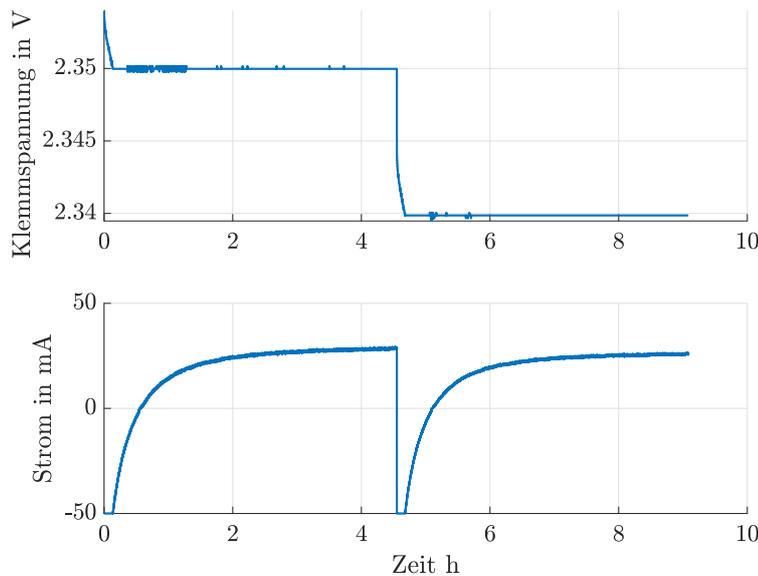


Abbildung 6.1: Direkte Shuttlestrom Messmethode mit konstanter Spannung im oberen Plateau und einem Übergang von einem Spannungsniveau zu einem anderen, entnommen aus [81]. Der maximale Entladestrom während des Übergangs ist -50 mA , gemessen bei $T_{env} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

der Zelle, daher wird das fixe Spannungsniveau um den Spannungsabfall des Kompensationsstroms an der Summe der ohmschen Widerstände des Elektrolyten und des Ladungstransferwiderstandes korrigiert.

6.1.2 Kontinuierliche Shuttlestrom Messmethode

Die kontinuierliche Messmethode der Selbstentladung ermöglicht die kontinuierliche Berechnung des Selbstentladestroms, basierend auf der Spannungs- und Kapazitätsbeziehung zweier aufeinanderfolgender Entladezyklen. Die Messmethode ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Die Messmethode besteht aus einem initialen Zustand und 3 Messbereichen. Im initialen Zustand ist die Zelle mit einem Referenzzyklus konditioniert und voll geladen. Dies wird durch einen CC-Ladevorgang von 1 A bis zur oberen Spannungsgrenze von 2.45 V , gefolgt von einem CV-Ladevorgang, sichergestellt. Die kleinen Produktionsmengen der Li-S-Pouch-Zellen führen zu Variationen der Selbstentladung. Daher wird der CV-Ladevorgang zeitlich begrenzt. Während der Ladung handelt es sich praktisch um eine direkte Messmethode, die entsprechend ebenfalls nach 4 h beendet wird. Ein CV-Ladevorgang führt zu erhöhter Alterung und wird vom Hersteller nicht empfohlen. Dennoch stellt sich mit Beenden der Zeitspanne ein quasistationärer Zustand der Selbstentladung ein. Damit ist die Zelle quasi in einem Gleichgewichtszustand und maximal geladen.

Messbereich (a) Nach der initialen Bedingung der CCCV-Ladung wird die Zelle in Teil (a) von einem galvanostatischen Entladevorgang mit -0.25 A (entspricht $C/40$) entladen. Dadurch wird die Kapazität des oberen Plateaus gemessen. Der kleine Entladestrom führt zu einer kleinen Abweichung zwischen der Klemmspannung und der OCV [95].

Messbereich (b) zeigt wiederum die galvanostatische Ladung mit 1 A bis zur oberen Spannungsgrenze,

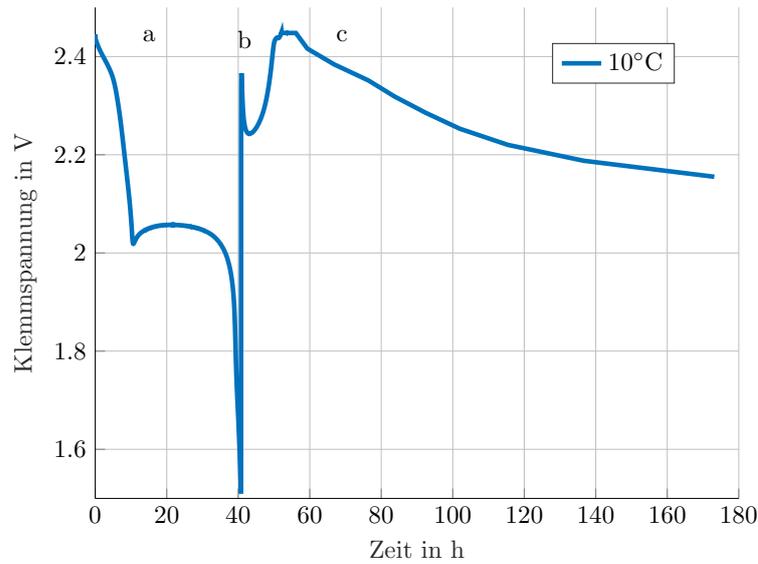


Abbildung 6.2: Klemmspannung der kontinuierliche Shuttlestrom Messmethode. (a) und (b) während der Konstantstromentladung und -ladung der Zelle, (c) ohne einen Laststrom aus [81], gemessen bei einer Umgebungstemperatur von $T_{env} = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

gefolgt von einem 4 h CV-Ladevorgang entsprechend den initialen Bedingungen. Am Ende des Ladevorgangs wird ein zusätzlicher Messwert der Selbstentladung gemessen, der auf der direkten Methode basiert. Dieser Messwert wird zur zusätzlichen Validierung der Selbstentladung an der oberen Spannungsgrenze verwendet.

Messbereich (c) zeigt die Messung der offenen Klemmspannung, die lediglich vom verbrauchten aktiven Material des Selbstentladestroms verringert wird. Die Klemmspannung muss um diese Polarisationsspannung korrigiert werden, um eine repräsentative OCV zu erhalten. Die von dieser Polarisation überlagerte Klemmspannung ist die bestmögliche Messung der Gleichgewichtsspannung und prädestiniert zur Messung der Zellimpedanz. Eine EIS-Messung wurde daher alle 5 h oder alle $\Delta u = 10\text{ mV}$ gemessen, abhängig davon, welches Ereignis zuerst eintritt. Der galvanostatische effektive Messstrom der Impedanzmessung wurde auf 50 mA (entspricht $C/200$) eingestellt und eine minimale Frequenz von 200 mHz gemessen. Dadurch wird der Einfluss der EIS-Messung auf die zellinterne Selbstentladung möglichst klein gehalten. Die prinzipbedingte Ladungsneutralität der galvanostatischen EIS-Messung, kurze Messzeit und hohe Messfrequenzen verglichen mit den niedrigen Frequenzen der Selbstentladung, ermöglichen die Vernachlässigung des Einflusses der Messung auf den Selbstentladestrom.

Die Grundidee der Berechnung des kontinuierlichen Selbstentladestroms basiert auf der Verbindung des Spannungslevels des oberen Plateaus der galvanostatischen Klemmspannung in Messbereich (a) mit dem gleichen Spannungslevel der Klemmspannung in Messbereich (c) (siehe Gleichung 6.1). Diese Verbindung bildet die Klemmspannung der Selbstentladung auf die entladene Kapazität ab. Gleichung 6.2 berechnet darauf aufbauend die Entladekapazität durch die Selbstentladung.

$$u(Q_{dis}) = u(t_{self}) \quad \forall u_{t_{self}} \in [u_{SoC=1}, u_{dip}] \quad (6.1)$$

$$Q_{self} = Q_{dis}(u_{t_{self}}) \quad (6.2)$$

Die Injektivität dieser Berechnung wird durch die alleinige Berücksichtigung des oberen Plateaus bis



zum *Voltage-Dip* sichergestellt. Letztlich wird der zellinterne Selbstentladestrom entsprechend Gleichung 6.3 berechnet.

$$i_{self(t_{self})} = \frac{d Q_{self(t_{self})}}{d t_{self}} \quad (6.3)$$

6.2 Offene Zellspannung

Die Ersetzung der Klemmspannung durch die OCV im Messbereich (a) verbessert die kontinuierliche Messmethode. Dieses Kapitel untersucht die Quantifizierung, Schätzung und Reduktion des OCV-Messfehlers. Die Selbstentladung ist bei der Messung mit Umgebungstemperatur von 10 °C kleiner, verglichen mit Messungen bei 25 °C. Daher ist es vorteilhaft, die Klemmspannung der galvanostatischen Entladung bei 10 °C zur Berechnung der OCV zu verwenden. Diese OCV wird anschließend für die Berechnung des Selbstentladestroms bei 10 °C und 25 °C verwendet und sollte dabei lediglich von der temperaturabhängigen Entropie sowie der Veränderung der Polysulfidmischung beeinflusst werden.

Im folgenden Teil wird der Begriff Selbstentladung für die Entladung in Teil (c) und CC-Entladung für den Teil (a) der Abbildung 6.2 verwendet. Die Klemmspannung der Zelle wird in Teil (a) durch 4 zentrale Faktoren beeinflusst, die gegebenenfalls reduziert werden müssen, um diese Spannung in die OCV zu überführen.

Der erste und größte Einfluss ist der polarisationsbedingte Spannungsabfall über der Zellimpedanz während der galvanostatischen Entladung. Daher ist die gemessene Klemmspannung kleiner als die eigentliche OCV. Durch die Messung der Zellimpedanz während der kontinuierlichen Selbstentladung wird diese Impedanz äquivalent zu Gleichung 6.1 mit der Spannung und der Entladekapazität der CC-Entladung verbunden. Die Impedanzmessung quantifiziert den rein ohmschen Elektrolytwiderstand sowie den ersten kapazitiven ZARC-Halbkreis des Li-S-Nyquistdiagramms. Dieses ZARC-Element enthält die Summe aus dem Ladungstransferwiderstand der Lithiumoxidation, dem Widerstand der Kohlenstoffmatrix, der SEI-Schicht und der Doppelschicht [120]. Diese ohmschen Widerstände werden zur Korrektur der Polarisationsspannung in der CC-Entladung verwendet. Der minimale Spannungsabfall ist bei vollem SoC mit berechneten 3 mV kleiner als die gemessenen 4.2 mV. Aufgrund der Impedanzzunahme im oberen Plateau (siehe Abbildung 6.3) steigt die Polarisationsspannung auf 20 mV am *Voltage-Dip* an. Die Impedanzen für Frequenzen < 200 mHz wurden nicht gemessen. Aus diesem Grund können Polarisationsspannungen dieser Impedanzanteile in der CC-Entladung nicht korrigiert werden. Die korrigierte OCV aus der CC-Entladung ist daher um die Polarisationsspannung dieser Impedanzanteile zu niedrig.

Die Impedanzen wurden während der Selbstentladung der Zelle gemessen. Daher mussten diese Impedanzmessungen ebenfalls auf die CC-Entladung abgebildet werden. Dazu wurde die gleiche Abbildungsvorschrift, die zur Berechnung der Selbstentladekapazität angewendet wurde, verwendet. Die Spannungswerte zwischen dem Zyklus der Selbstentladung und der CC-Entladung wurden verbunden und die entsprechenden Impedanzen zugeordnet. Für Klemmspannungen $u_{cell} > 2.42 V$ sowie $u_{cell} < 2.36 V$ führen diese zu einem Impedanzfehler von < 0.7% für jedes mV Differenz zwischen korrigierten OCV und der tatsächlichen OCV. Dieser Fehler steigt auf maximal 3% bei 2.38 V an. Das Spannungsniveau von 2.38 V korreliert mit dem maximalen Impedanzgradienten (siehe Abbildung 6.3).

Der zweite Faktor stellt die Temperatursteigerung aufgrund der Verlustleistung der realen Anteile

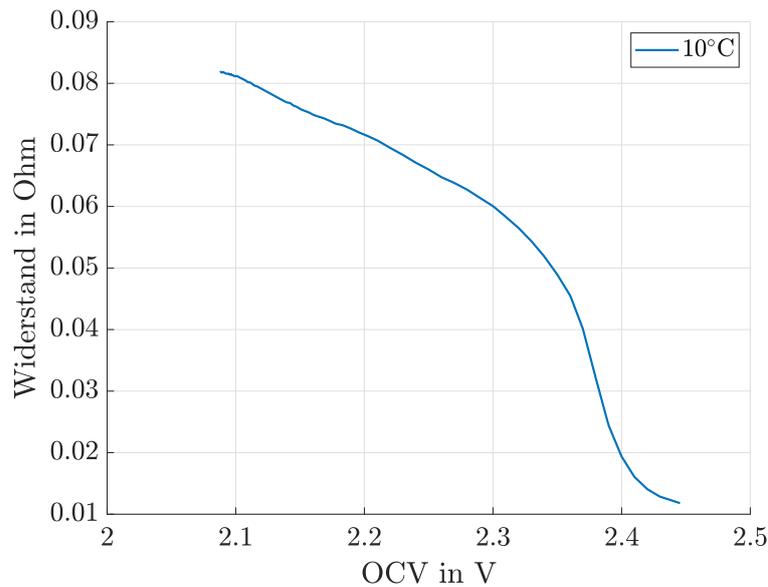


Abbildung 6.3: Summe des Elektrolytwiderstandes und des Ladungstransferwiderstandes des oberen Plateaus aus der EIS-Messung mit minimaler Messfrequenz von 200 mHz . Die Messung wurde während der Selbstentladung bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt [81].

der Impedanz dar. Aufgrund der Arrhenius-Gleichung ist eine hohe Temperatursensitivität der Selbstentladung gegeben. Die Erwärmung der Zelle und der Selbstentladestrom beeinflussen die Wahl des Entladestroms während des CC-Entladezyklus. Kleine Entladeströme führen zu längeren Entladezeiten, die wiederum zu erhöhter selbstentladener Kapazität während des CC-Entladezyklus führen. Diese selbstentladene Kapazität wird allerdings nicht gemessen. Im Gegensatz dazu führt ein erhöhter Entladestrom zu einer signifikanten Zellerwärmung. Die Entladezeit des Selbstentladezyklus bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ ist wesentlich länger, verglichen mit der Entladezeit der CC-Entladung (siehe Abbildung 6.2). Aus diesem Grund wurde ein Entladestrom der CC-Entladung von 0.25 A (entspricht $C/40$) gewählt, um eine kleine Verlustleistung bei möglichst kurzer Entladezeit des oberen Plateaus zu erhalten. Vorteilhaft ist die abnehmende Selbstentladung mit abnehmendem SoC, da die Zellimpedanz im Gegensatz dazu zunimmt. Dadurch reduziert sich die Zellerwärmung durch die Selbstentladung. Basierend auf den gemessenen Impedanzdaten ist die Verlustleistung im oberen Plateau $< 5\text{ mW}$ und wird daher vernachlässigt.

Als dritter Einfluss ist die OCV temperaturabhängig, aufgrund der Thermodynamik und der Entropie. Da die OCV auf Messungen bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ basiert, bleibt die Selbstentladung bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ von der Entropie unbeeinflusst. Dagegen enthält die Berechnung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ einen entropieabhängigen Fehler. Die Messung der Entropieeinflüsse auf die OCV ist aufgrund der zu hohen Selbstentladeströme nicht möglich. Darüber hinaus verursachen Temperaturveränderungen eine Spannungsänderung im Mischpotential durch eine veränderte Polysulfidmischung. Die Polysulfidmischung hat gegenüber der Entropie einen größeren Einfluss auf das Mischpotential. Aus diesem Grund ist die klassische Entropiemessung durch Temperatursprünge für Li-S-Zellen nicht anwendbar. In Kapitel 5.2.6 *Temperatur* ist ein Temperatursprung simuliert. In dieser Simulation stellt die Ausfällung und die Polysulfidmischung einen maßgeblichen Einflussfaktor dar.

Der vierte Einfluss ist die reduzierte Entladekapazität im CC-Entladezyklus des oberen Plateaus bedingt durch die parallele Selbstentladung. Aufgrund der nicht erfassten Entladekapazität reduziert sich die berechnete Selbstentladung. Der Selbstentladestrom ist bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ für hohe SoC Werte nahe dem



Entladestrom von 0.25 A der CC-Entladung. Die reduzierte entladene Kapazität reduziert entsprechend den berechneten Selbstentladestrom. Der Zeitraum des hohen SoC verbunden mit einer hohen Selbstentladung ist vergleichsweise kurz. Die Korrektur dieses Fehlers wurde aufgrund fehlender Notwendigkeit in den Ergebnissen unterlassen.

Nach dieser Analyse wurde schließlich der negative Spannungsabfall über dem Elektrolytwiderstand und dem realen Widerstand des ersten ZARC-Halbkreises berechnet, der durch den Entladestrom der CC-Entladung hervorgerufen wurde. Diese Spannung wurde anschließend von der Klemmspannung abgezogen.

6.3 Kontinuierliche Selbstentladung

6.3.1 Selbstentladestromplateau

Unglücklicherweise wurden durch die korrigierte OCV nicht alle Spannungsfehler korrigiert. Polarisationsseffekte $< 200\text{ mHz}$ wurden nicht gemessen. Weiterhin wurde die Polarisation aufgrund imaginärer Impedanzanteile nicht korrigiert. Letztlich ist auch die Abbildung zwischen den Messzyklen fehlerbehaftet. Darüber hinaus sind der Entropieeinfluss und die Polysulfidmischung für die Selbstentladung bei 25 °C unbekannt. Um diese Effekte zu berücksichtigen, wurde der Einfachheit halber eine konstante Spannung u_{off} auf die berechnete OCV im oberen Plateau addiert. Dadurch werden etwaige Nichtlinearitäten der Entropie ignoriert und als konstant angenommen. Die OCV hat einen großen Einfluss auf die kontinuierliche Selbstentlademethode. Aus diesem Grund wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um den Einfluss des notwendigen zusätzlichen Spannungsoffsets zu untersuchen. Diese Analyse basiert auf einer linearen Parametervariation der Offsetspannung, die entsprechend Gleichung 6.4 auf die korrigierte OCV addiert wird.

$$u_{OCV,S}(Q_{self}(t_{self})) = u_{OCV,C}(Q_{self}(t_{self})) + u_{off} \quad (6.4)$$

$u_{OCV,S}$ ist die OCV der kontinuierlichen Selbstentladungsberechnung und $u_{OCV,C}$ steht für die korrigierte OCV des vorherigen Kapitels. u_{off} ist die untersuchte Offsetspannung.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse auf die OCV sind in Abbildung 6.4 für eine Umgebungstemperatur von 10 °C dargestellt. Der berechenbare Selbstentladestrom reduziert sich für Offsetspannungen $< 0\text{ mV}$. Der Offset schiebt Teile der Klemmspannung des CC-Entladezyklus über die Spannung des Selbstentladezyklus, die für die Berechnung nicht mehr verwendet werden können. Im Allgemeinen zeigt Abbildung 6.4 lediglich die Selbstentladeströme nach dem anfänglichen Einschwingvorgang des verwendeten Filters. Das Selbstentladeplateau (zwischen 2.4 V und 2.3 V) ist stark abhängig von der gewählten Offsetspannung. Das Plateau verschwindet bei einer Offsetspannung von -10 mV und einer Umgebungstemperatur von 10 °C . Noch kleinere Offsetspannungen führen zu einem zunehmenden Selbstentladestrom innerhalb des Plateaus. Demgegenüber werden kleinere Selbstentladeströme im Plateau berechnet für Offsetspannungen $> -10\text{ mV}$. Eine größere Offsetspannung führt zu einem zunehmenden Gradienten des Selbstentladestroms vor dem Plateau für Spannungen von 2.4 V bis 2.37 V . In der Messmethode des kontinuierlichen Selbstentladestroms hat das OCV Potential einen mathematisch starken Einfluss auf den Selbstentladestrom. Mathematisch ist das Plateau durch die Variation der Spannung zwischen 60 h und 80 h in Teil (c) der Abbildung 6.2 begründet. In diesem Bereich nimmt der negative Gradient zuerst zu und anschließend wieder ab. Diese Variation führt zum berechneten Plateau des Selbstentladestroms durch Gleichung 6.2 und 6.3. Ein möglicher Grund für

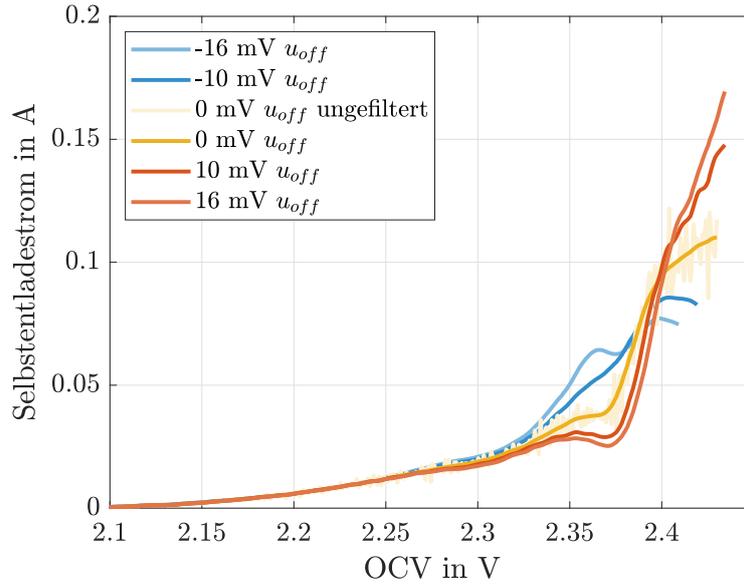


Abbildung 6.4: Kontinuierliche Selbstentladungsberechnung für $10\text{ }^\circ\text{C}$, visualisiert über die Klemmspannung für Offsetspannungen u_{off} von 0 mV , $\pm 10\text{ mV}$ and $\pm 16\text{ mV}$ aus [81].

dieses Verhalten ist die zunehmende Disproportionierungsreaktion entsprechend Gleichung 6.5 (siehe Abbildung 2.3) [124].



Die Diffusionskonstante von S_6^{2-} ist gegenüber S_8^{2-} niedrig [29, 106]. Durch den Reaktionsmechanismus bei 2.38 V kann die erhöhte Menge der S_6^{2-} Anionen zur vermehrter Disproportionierung von S_6^{2-} führen. Durch die Bildung des elektrochemisch aktiveren S_8^{2-} könnte dies zur Erhöhung der Selbstentladung an diesem Selbstentladeplateau führen. Die Begrenzung des Plateaus auf einen engen Spannungsbereich ist durch die niedrige spezifische Kapazität zwischen S_8^{2-} und S_6^{2-} Anionen erklärbar.

6.3.2 Validierung des kontinuierlichen Selbstentladestroms

Die untersuchte Offsetspannung des vorherigen Kapitels wurde verwendet, um den kontinuierlichen Selbstentladestrom an den direkt gemessenen Selbstentladestrom anzupassen. Dazu wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet, um die optimale Offsetspannung zu berechnen. Darin wurde an jedem Messpunkt der direkten Messmethode die Differenz zwischen dem direkten und dem kontinuierlichen Selbstentladestrom gebildet, quadriert und entsprechend Gleichung 6.6 minimiert.

$$\min_{u_{off}} \sum_n (i_{disc(u_n),self} - i_{cont(u_n),self})^2 \quad \forall u_{disc} \in u_{cont} \quad (6.6)$$

Die Offsetspannung wurde dadurch auf $+16\text{ mV}$ für den Selbstentladestrom bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ und auf $+3\text{ mV}$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ Umgebungstemperatur berechnet.

Abbildung 6.5 zeigt den berechneten kontinuierlichen Selbstentladestrom und den gemessenen direkten Selbstentladestrom über die OCV. Das Selbstentladeexperiment bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde zwischen 2.3 V und 2.28 V unterbrochen. Dies führte zu einer ungültigen horizontalen Linie. Leider ist eine Inter-



pretation des kontinuierlichen Selbstentladestroms größer 2.43 V nicht möglich. In diesem Bereich beeinflusst das initiale transiente Verhalten der CC-Entladung die Ableitungsberechnung der Selbstentladung auf Basis der Entladekapazität. Im Allgemeinen nimmt der Selbstentladestrom mit der OCV ab. Diese Reduktion der Selbstentladeströme legt eine Konvergenz der Gleichgewichtspotentiale der Nebenreaktionen zu den Gleichgewichtspotentialen der Hauptreaktionen nahe. Der Unterschied zwischen der Gleichgewichtsspannung der Nebenreaktionen und den Hauptreaktionen verringert sich mit abnehmendem Selbstentladestrom. Andernfalls müsste sich der Ladungstransferwiderstand der Nebenreaktionen erhöhen, um einen reduzierten Selbstentladestrom zu erhalten. Der parasitäre Verlust an aktivem Material wird am *Voltage-Dip* annähernd 0. Während der kontinuierlichen Messung

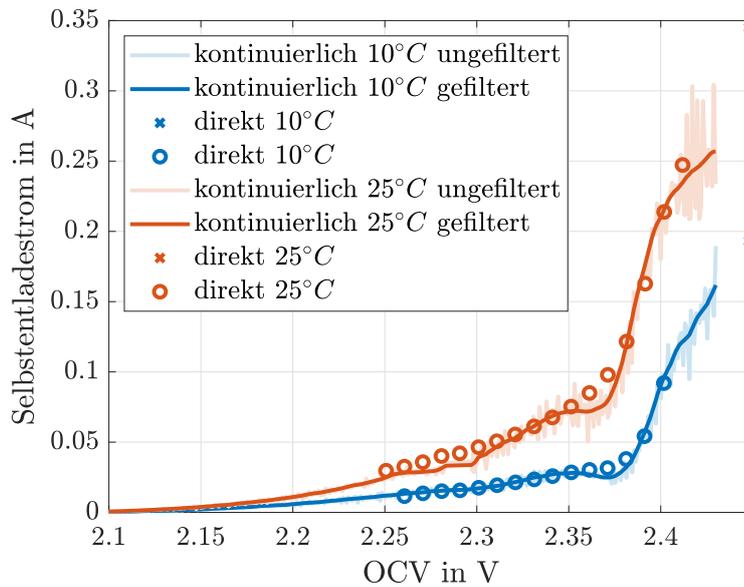


Abbildung 6.5: Kontinuierlicher berechneter und direkt gemessener Selbstentladestrom gemessen bei 10°C und 25°C über der Klemmspannung der Zelle. Das x bei 2.448 V markiert den direkt gemessenen Selbstentladestrom während der 4 h Konstantstromladung zwischen dem Kapazitätsmesszyklus (b) und dem Selbstentladezyklus (c) (siehe Abbildung 6.2), entnommen aus [81].

des Selbstentladestroms wurde zwischen dem Selbstentladezyklus und dem CC-Entladeszyklus ein direkter Selbstentladestrom bei 2.448 V gemessen. Dieser Messwert wurde mit einem Kreuz markiert. Der Wert stimmt für eine Extrapolation bei 10°C sehr gut überein. Bei 25°C dagegen passt er aufgrund des Einschwingvorgangs der Selbstentladungsmessung und der korrigierten OCV nicht. Dieser Einschwingvorgang ist bei 10°C wesentlich kleiner. Zwischen 2.38 V und 2.35 V reduziert sich der Selbstentladestrom stark (siehe Abbildung 6.5). Knap et al. beschreibt diesen Rückgang ebenfalls in der Messung des Selbstentladestroms basierend auf der direkten Messmethode [68]. Dieser steile Gradient des Selbstentladestroms verschiebt sich für steigende Temperaturen zu niedrigeren Spannungen. Dies wurde ebenfalls für die direkte Messmethode nachgewiesen [68]. Die streng monotone Abnahme des direkt gemessenen Selbstentladestroms und das darin fehlende Selbstentladeplateau stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen von Knap et al. überein [68].

Außerhalb des Spannungsplateaus für $u_{OCV,cont} < 2.33 \text{ V}$ und $u_{OCV,cont} > 2.38 \text{ V}$ korrelieren die Messergebnisse der kontinuierlichen Methode mit denen der direkten Methode.

6.3.3 Transiente Ausgleichszeiten des direkten Selbstentladestroms

Das aperiodische Verhalten des Selbstentladestroms der direkten Messmethode (siehe Abbildung 6.1) wird verwendet, um einen Eigenwert eines transienten Modells erster Ordnung zu berechnen. Dieser Eigenwert wird für jedes gemessene Spannungsniveau aus dem transienten Verhalten des kompensierenden Ladestroms durch die Optimierung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Diese nichtlinearen Eigenwerte sind OCV abhängig. Der Kehrwert jedes Eigenwertes entspricht einer Zeitkonstante, die systemtheoretisch maßgebend ist, für die Zeit bis zum Erreichen des quasistationären Zustands des Selbstentladestroms.

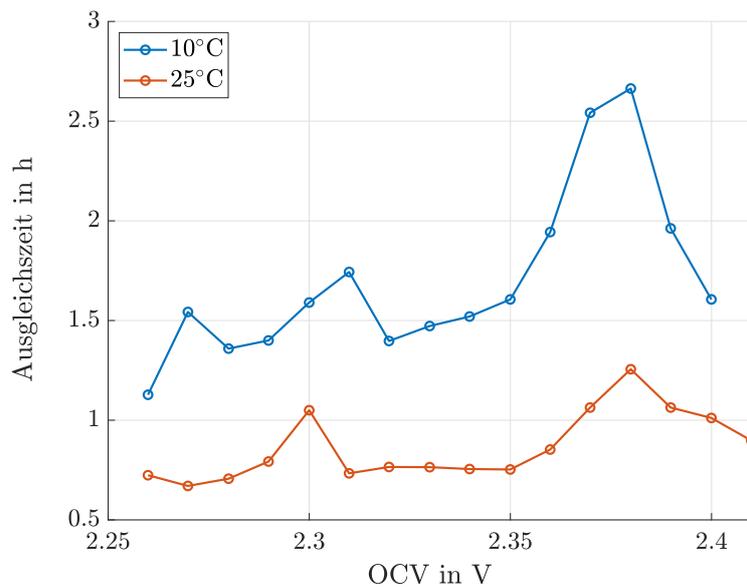


Abbildung 6.6: Transiente Ausgleichszeiten des kompensierenden Ladestroms verursacht durch die multiplen Redoxreaktionen, aufgetragen über der Klemmspannung basierend auf dem transienten Ladestrom der direkten Selbstentladeströme für Temperaturen von $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, entnommen aus [81].

Diese Zeitkonstanten sind in Abbildung 6.6 für die diskreten Spannungsniveaus visualisiert. Aufgrund des kleinen Entladestroms von -50 mA zwischen den Spannungsniveaus (siehe Abbildung 6.1) ist der Konzentrationsgradient des aktiven Materials nahe dem Gleichgewicht. Daher werden die Ausgleichszeiten von den multiplen Haupt- und Nebenreaktionen verursacht. Die Unterschiede in den transienten Zeiten des kompensierenden Ladestroms zeigen einen Ausgleichsprozess, der von den Ladungstransferwiderständen der multiplen Reaktionen verursacht wird. Die maximale Ausgleichszeit ist bei 2.38 V . Weiterhin existiert ein Offset zwischen den Ausgleichszeitkonstanten zwischen $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, die die Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichung zeigen.

Interessanterweise ist die maximale Ausgleichszeitkonstanten kurz vor dem oben beschriebenen Plateau der kontinuierlichen Selbstentladung. Weiterhin stimmt die OCV der maximalen Ausgleichszeitkonstante mit dem maximalen Impedanzgradienten des oberen Plateaus überein (siehe Abbildung 6.3). In der direkten Messmethode der Selbstentladung war kein Plateau sichtbar. In den Ausgleichszeitkonstanten ist ein steiler Gradient im Spannungsbereich des Selbstentladeplateaus zwischen 2.38 V und 2.35 V sichtbar (siehe Abbildung 6.6). Dieser negative Gradient widerspiegelt womöglich das Selbstentladeplateau der kontinuierlichen Methode. Die Spannung von 2.38 V am Anfang des Plateaus ist mit einer spezifischen



Polysulfidmischung verbunden. Die Polysulfide werden bis 2.35 V vermehrt reduziert, was sich in der Abnahme der Ausgleichszeiten zeigt. Die Abnahme der Ausgleichszeit könnte zu einer erhöhten Menge an verfügbaren und reduzierbaren Polysulfiden führen, die schließlich einen erhöhten Selbstentladestrom und entsprechend das Selbstentladeplateau bedingen.

Eine alternative Erklärung wäre die maximale Konzentration an S_6^{2-} bei 2.38 V. Diese reagieren in der Disproportionierungsreaktion in Gleichung 6.5 in S_8^{2-} Anionen. Die S_8^{2-} Anionen führen zu einer erhöhten Selbstentladung mit verringerter Ausgleichszeit.

6.4 Aktivierungsenergie

Die elektrochemische Kinetik der Selbstentladung ist stark temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit wird in der Arrhenius-Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt. Die Messmethoden der direkten sowie kontinuierlichen Selbstentladeströme ermöglichen die Berechnung der Aktivierungsenergie des Selbstentladeprozesses entsprechend Gleichung 6.7.

$$i_{self}(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.7)$$

Die resultierende Aktivierungsenergie wird dabei von den Aktivierungsenergien der multiplen Nebenreaktionen bestimmt. Die Berechnung der Aktivierungsenergie auf Basis der zwei Selbstentladungsströme aus zwei untersuchten Temperaturen ist unzuverlässig. Solange die Klemmspannung als Referenz verwendet wird, ist die Aktivierungsenergie von der Schwefelbeladung der Zelle unabhängig. Aus diesem Grund wurde die Selbstentladung an einer weiteren Zelle des gleichen Typs untersucht. Die direkte Messmethode wurde verwendet und die Selbstentladung bei 15 °C, 20 °C, 25 °C und 30 °C untersucht. Die Ergebnisse ergaben einen hervorragenden Fit der Arrhenius-Gleichung.

Die Aktivierungsenergie der ursprünglichen Zelle aus der direkten und der kontinuierlichen Messung sowie die Ergebnisse der zusätzlichen Referenzzelle sind in Abbildung 6.7 abgebildet.

Die Unterbrechung der kontinuierlichen Messung ist wiederum zwischen 2.3 V und 2.28 V sichtbar. Die Ergebnisse korrelieren besonders gut für Spannungen > 2.39 V. Eine akzeptable Korrelation ergibt sich zwischen 2.36 V und 2.28 V für die kontinuierliche Messung und die Referenzzelle. Alle Ergebnisse zeigen ein Maximum der Aktivierungsenergie bei circa 2.38 V. Diese Spitze korreliert ebenfalls mit dem Maximum der Ausgleichszeitkonstante in Abbildung 6.6 und ist kurz vor dem Plateau des kontinuierlichen Selbstentladestroms. Diese Änderung der Aktivierungsenergie scheint von einer Änderung der Selbstentladereaktion begleitet zu werden. Unabhängig davon ist die Spitze der kontinuierlichen Aktivierungsenergie bei 2.38 V groß gegenüber den Ergebnissen der direkten Messmethoden. Für Spannungen zwischen 2.25 V und 2.35 V nimmt die Aktivierungsenergie wiederholend ab und endet in einem finalen Wert bei etwa 0.25 eV bei 2.15 V. Die kontinuierliche Aktivierungsenergie hilft, die darunterliegenden Prozesse zu identifizieren.

Die akzeptable Korrelation der Selbstentladungsergebnisse der unabhängigen Zellen legt nahe, dass die Zellalterung keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Aktivierungsenergie hat. Moy et al. hat einen irreversiblen Verlust aktiven Materials während der Untersuchung mittels der direkten Selbstentladung für lange Untersuchungsdauern festgestellt [86]. Dabei wurde während der Selbstentladung die Bildung von Li_2S gefunden. Der Verlust an aktivem Material kann nur durch eine zusätzliche Reduktion der gelösten Polysulfide berücksichtigt werden. Diese führen zu einem erhöhten Selbstentladestrom, um den

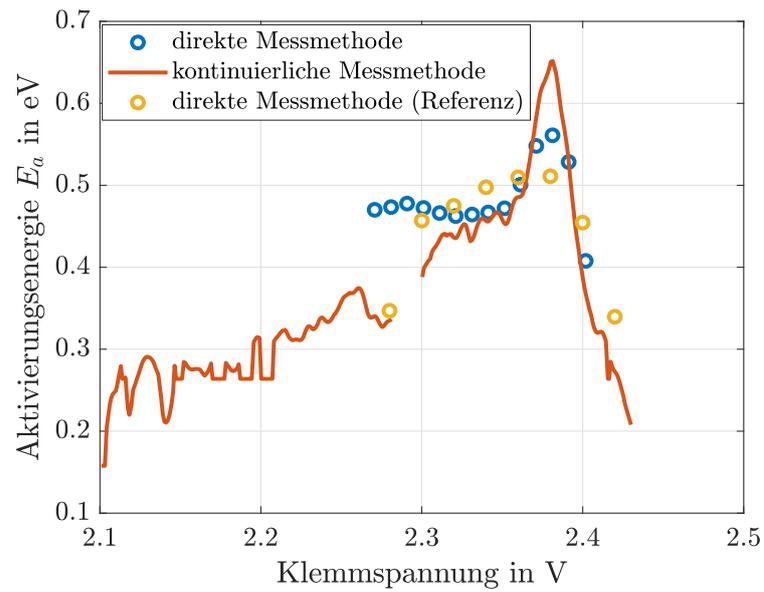


Abbildung 6.7: Aktivierungsenergie berechnet auf Basis der kontinuierlichen Messmethode (rot) und der direkten Messmethode (blau) aus den Messungen bei 10 °C und 25 °C sowie die Aktivierungsenergie der Referenzzelle gemessen bei 15 °C, 20 °C, 25 °C und 30 °C (gelb), entnommen aus [81].

Verlust an aktivem Material abzubilden und wurde in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt.

7

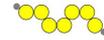
Ausgleichsströme paralleler Lithium-Schwefel-Zellen

Zur Untersuchung der Ausgleichsströme in diesem Kapitel wird zuerst das verwendete Messequipment präsentiert. Anschließend wird der stromabhängige Elektrolytwiderstand der einzelnen verwendeten Zellen untersucht und verglichen. Zur letztlichen Analyse des Ausgleichstroms wird die DVA der beiden Zellen berechnet. Schließlich wird der Ausgleichstrom für unterschiedliche konstante Entladeströme untersucht.

7.1 Messmethode der Stromaufteilung

Die Zustände von Li-S-Zellen und Layer bezüglich SoC und Gesundheitszustand (engl. *State of Health*) (SoH) können unterschiedlich sein [56]. Aus diesem Grund wird für die Parallelschaltung eine neue Zelle und eine mit 30 Vollzyklen gealterte Zelle gewählt. Diese 30 Zyklen sollten keinen nennenswerten Einfluss auf die Zellkapazität haben (siehe dazu Abbildung 5.8). Nach der Parallelschaltung der Zellen wurde die Impedanz der Zellen vermessen. Die parallelgeschalteten Zellen werden mit einer BaSyTec CTS bei einer Umgebungstemperatur von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht. Dieser Zellverbund wird in zwei Messreihen mit jeweils vier unterschiedlichen Gesamtströmen von -1 , -2 , -4 und -8 A entladen. Dies entspricht jeweils -0.05 , -0.1 , -0.2 und -0.4 C pro Zelle für perfekt gleiche Zellen. Nach jeder Entladung werden die parallelgeschalteten Zellen mit 2 A geladen. Das entspricht 0.1 C pro Zelle. Der Ladevorgang wird bei einer Klemmspannung $> 2.45\text{ V}$ oder der vom Hersteller empfohlenen maximalen Ladekapazität von 22 Ah (für 2 Zellen) beendet. Dies entspricht 11 h . Der Entladevorgang wird beim Erreichen der unteren Spannungsgrenze von 1.5 V beendet. In dieser Untersuchung wurde keine Konditionierung der Zellen vorgenommen. Daher folgen die Messzyklen aufeinander.

Nach der Konstantstromuntersuchung werden die Zellen getrennt und der belastungsabhängige ohmsche Elektrolytwiderstand der Zelle mittels überlagerten 1 A Pulsen während einer CC-Entladung von -0.25 , -0.5 , -1 und -2 A gemessen. Weiterhin wird für jede Zelle die DVA berechnet. Dafür wird die Zelle mit einem Strom von -0.1 A entladen.



7.1.1 Messschaltung

Zur Vermessung der Stromaufteilung wurde die in Abbildung 7.1 dargestellte Messschaltung entwickelt. Die parallelgeschalteten Zellen werden während des Betriebs mit dem Gesamtstrom i_{total} belastet.

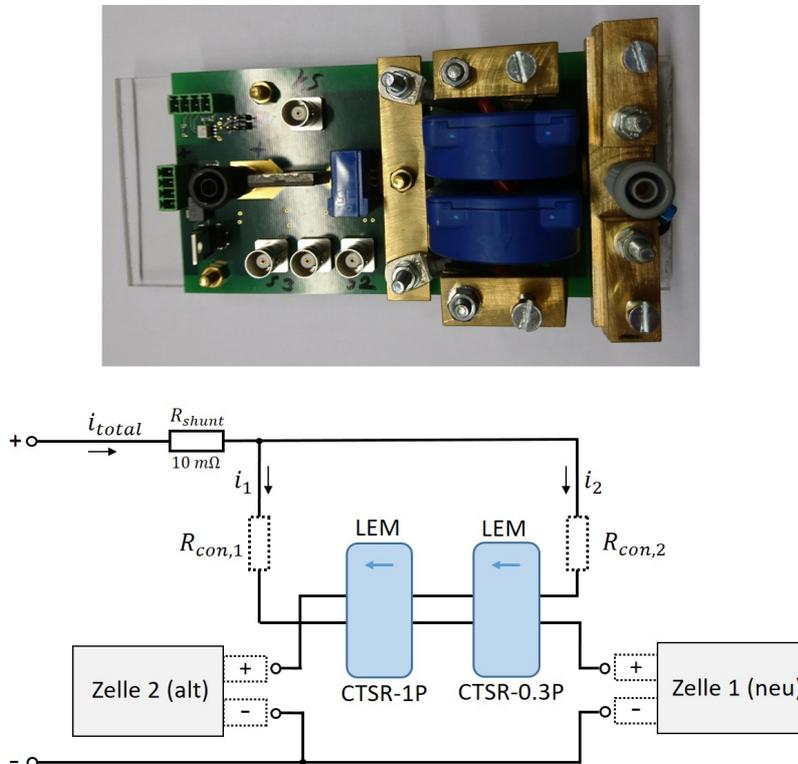


Abbildung 7.1: (oben) niederohmige Messhardware zur Vermessung der Ausgleichsströme zwischen zwei Pouchzellen. (unten) Schaltplan der Vermessung der Ausgleichsströme.

Der Gesamtstrom wird sowohl von der bidirektionalen Quelle als auch vom $10\text{ m}\Omega$ großen Shunt Widerstand R_{shunt} der Serie PBV von der Firma Isabellenhütte gemessen. Anschließend teilt sich der Strom in die Strangströme der einzelnen Zellen i_1 sowie i_2 auf. Diese Strangströme fließen in entgegengesetzter Richtung durch zwei Stromwandler, die die Stromdifferenz $i_{diff} = i_2 - i_1$ zwischen den beiden parallelen Strängen messen. Dieses Messprinzip ermöglicht eine präzise Messung der Differenz bei hohen Gesamtströmen. Für eine präzise Messung der zu erwartenden hohen SoC Abhängigkeit der Ausgleichsströme wurden zwei Stromwandler mit unterschiedlichen Messbereichen verwendet. Die Stromwandler sind von der Firma Lem mit einem Messbereichen von $\pm 0.6\text{ A}$ (*CTSR-03-P*) und $\pm 1.7\text{ A}$ (*CTSR-1-P*). Die Richtung des Ausgleichstroms ist im Vorzeichen des Messsignals enthalten. Nach dem Stromwandler fließen die Strangströme durch die jeweils angeschlossene Zelle. Schließlich werden die Ströme wieder aufsummiert und der Gesamtstrom fließt zurück zur bidirektionalen Quelle.

Die Umsetzung dieser Schaltung auf einer Platine ist ebenfalls in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Messung hoher Gesamtströme ist nur bei kleinen Anschlusswiderständen und Strangwiderständen möglich. Weiterhin sollte die Stromaufteilung lediglich von den Impedanzunterschieden der Zellen abhängen. Die Anschlusswiderstände müssen für die Stromaufteilung zum Innenwiderstand der Zelle addiert werden. Daher beeinflussen die Anschlusswiderstände vor allem die Amplitude der Ausgleichsströme, die unabhängig von einer Quelle oder Senke zwischen den Zellen fließen. Dies ist ein Nachteil der Untersuchung von Hunt et al., die hochohmige Shunt Widerstände von $20\text{ m}\Omega$ verwendeten [56]. Mit

**Tabelle 7.1:** Anschluss- und Leitungswiderstände der einzelnen Stränge.

Widerstand	$\min(R)$	$\max(R)$
$R_{con,1}$	644 $\mu\Omega$	740 $\mu\Omega$
$R_{con,2}$	644 $\mu\Omega$	714 $\mu\Omega$

diesem Messsystem lassen sich keine leistungsfähigen Zellen untersuchen. Allerdings hatte die untersuchte Zelle einen Innenwiderstand von 0.2 bis 2 Ω . Der Shunt macht damit bis zu 10% des Innenwiderstandes aus. Dies ist wiederum angemessen.

Für die Untersuchung hoher Ausgleichsströme müssen die Anschlusswiderstände der Zellen und die Leitungswiderstände der einzelnen Stränge entsprechend gleich und niederohmig sein. Die Impedanzen der Leitungswiderstände wurden reduziert, indem kurze Leitungen mit einem hohen Leitungsquerschnitt von 4 mm^2 verwendet wurden. Die Auflagefläche der Tabs wurden mit einer Fläche von 15 $mm \cdot 10 mm$ groß ausgelegt. Die verwendeten Messingverbinder haben einen Querschnitt von 4 $mm \cdot 10 mm$. Durch die hohen Querschnitte der parallelen Leiter hängt die Impedanz der Stränge stark von den einzelnen Kontaktierungswiderständen ab. Die feste Verdrahtung der einzelnen Leitungen reduziert die möglichen Einflüsse auf die Anschlüsse der einzelnen Zellen. Aufgrund der unterschiedlichen Anschlusswiderstände der einzelnen Zellen wurden Schrauben zum individuellen Verspannen der Tabs an den Messinganschlüssen angebracht (siehe Abbildung 7.1).

7.1.2 Messmethode Fehlerbetrachtung

Der größte Einflussfaktor auf die Messung sind die unbekannt Strangwiderstände, die die einzelnen Zellen verbinden. Darin sind neben den Leitungswiderständen die Kontaktwiderstände enthalten und werden in Abbildung 7.1 mit $R_{con,1}$ und $R_{con,2}$ bezeichnet. Im Prototyp dieser Schaltung wurde für diese Kontaktwiderstände kein Messsignal vorgesehen. Eine optimierte Schaltungsversion sollte dies berücksichtigen. Alternativ könnte der Spannungsabfall mit einem präzisen Spannungsmessgerät gemessen werden. Glücklicherweise wurden beide Zellspannung aufgezeichnet. Die Messdaten der Zellspannung ermöglichen eine Abschätzung dieser kumulierten Kontaktierungswiderstände. Unter Verwendung der Kontaktierungswiderstände und der Strangströme gilt entsprechend der Kirchhoffschen Maschenregel:

$$u_{cell,1} - u_{cell,2} = +R_{con,2} \cdot i_2 - R_{con,1} \cdot i_1 \quad (7.1)$$

Die unbekannt Widerstände wurden aus den gemessenen Differenzströmen, dem Gesamtstrom und den einzelnen Zellspannungen geschätzt. Dazu wurde die Matlabfunktion *lsqcurvefit* verwendet, die die Parameter einer nichtlinearen Funktion mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate schätzt [80]. Tabelle 7.1 zeigt die Extremwerte der geschätzten Kontaktierungswiderstände aller durchgeführten CC-Experimente.

Wie oben ausgeführt, haben die Strangwiderstände einen Einfluss auf die Stromaufteilung. Die Anschlusswiderstände entsprechen maximal 9% des Elektrolytwiderstandes, der sich auf den Innenwiderstand der einzelnen Zelle addiert. Abbildung 7.2 zeigt die gemessene Spannungsdifferenz sowie den simulierten Spannungsabfall an den Kontaktierungswiderständen der Stränge für einen gesamten Entladestrom von $i_{total} = -8 A$. Der Spannungsabfall entspricht der rechten Seite der Gleichung 7.1. Der maximale Unterschied der Kontaktierungswiderstände entspricht mit etwa 100 $\mu\Omega$ 1.3% des Elektrolytwiderstandes.

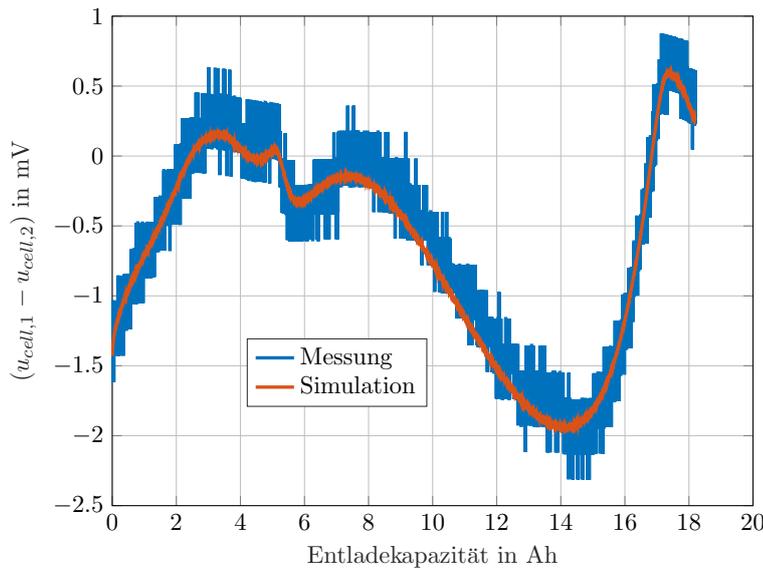
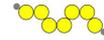


Abbildung 7.2: Spannungsdifferenz zwischen den beiden parallelgeschalteten Zellen während der -8 A Entladung. (blau) zeigt die Messung und (rot) die Simulation des Spannungsabfalls an den Kontaktierungswiderständen, die jeweils mit $700\ \mu\Omega$ angenommen wurde.

Brand et al. ermittelte einen um eine Zehnerpotenz reduzierten Anschlusswiderstand von Kupfer gegenüber Messing, wodurch Anschlusswiderstände von einigen $100\ \mu\Omega$ für 18650 Zellen erreicht wurden. Daher können die Anschlusswiderstände durch die Verwendung von Kupfer weiter reduziert werden und diese schon niedrigen Anschlusswiderstände noch weiter verringern. Weiterhin kommt Hofmann zum Schluss, dass ein Shunt basiertes Messsystem geeigneter ist, um präzise Ausgleichsströme zu messen und verwendet deshalb einen Shuntwiderstand von $1\ m\Omega$. Dies erschwert allerdings die Messdatenerfassung.

Unabhängig davon sind die zu erwartenden Ausgleichsströme bei Li-S-Zellen hoch und ermöglichen die Messung mit einem weniger präzisen Messsystem. Die verwendeten Sensoren *CTSR-03-P* sowie *CTSR-1-P* besitzen eine Genauigkeit von $0.2\ \%$ des Maximalwertes. Dies entspricht $1.2\ mA$ und $3.4\ mA$. Die Ausgangsspannung des Sensors wurde mit einem *cDAQ*-System und einem 16-Bit Spannungsmodul des Typs *NI-9206* der Firma National Instruments digitalisiert. Die Messkette wurde mit der BaSyTec CTS kalibriert. Die CTS hat eine Genauigkeit von $1\ mA$. Die Sensoren *CTSR-03-P* und *CTSR-1-P* konnten nach der Kalibrierung Ströme mit einer Genauigkeit von $\pm 2.5\ mA$ und $\pm 5\ mA$ erfassen. Die digitalisierte Spannung wurde schließlich über das *Open Software Interface (OSI)* der Firma BaSyTec in die Batteriemessdaten integriert. Die Temperaturabhängigkeit der Differenzstromsensoren wurde nicht kompensiert. Aufgrund der Messung bei einer konstanten Umgebungstemperatur von $25\ ^\circ\text{C}$ war dies nicht notwendig.

7.2 Messergebnisse

Bevor die Stromaufteilung während der CC-Untersuchung analysiert wird, werden die grundsätzlichen Einflussgrößen auf die Stromaufteilung betrachtet.

7.2.1 Grundsätzliche Einflussgrößen

Die Stromaufteilung innerhalb parallelgeschalteter Zellen hängt bei Li-S-Zellen stark von der OCV und vom ohmschen Widerstand am Resonanzpunkt ab. Dieser ohmsche Widerstand wird vom Elektrolytwiderstand dominiert. Die CC-Untersuchung des Ausgleichsstroms benötigt Kenntnisse der Entladestromabhängigkeit des ohmschen Widerstandes. Daher wurden beide Zellen unabhängig voneinander mit konstanten Strömen entladen, die von kurzen Pulsen entsprechend Kapitel 4.3.3 *Strompulse* überlagert wurden. Die Pulsdauer betrug 1 s. Dadurch konnte der einzelne Puls für den Entladevorgang vernachlässigt werden. Der daraus berechnete ohmsche Widerstand $R_{dc,ohm}$ ist in Abbildung 7.3 für beide Zellen dargestellt. Zwischen den einzelnen Messzyklen der ohmschen Widerstände wurde die Zelle entsprechend Kapitel 4.2 *Grundsätzliche Analysetechniken* konditioniert.

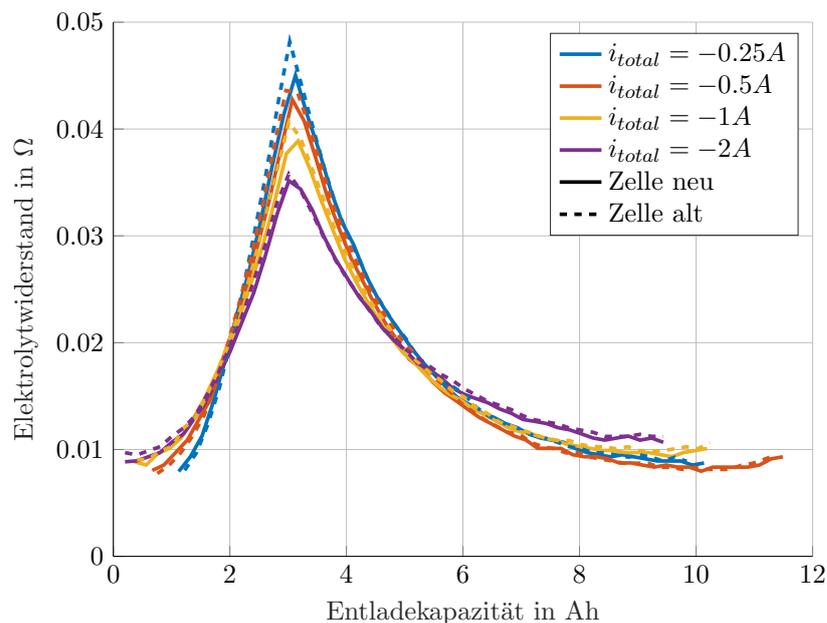


Abbildung 7.3: Lastabhängiger ohmscher Widerstand, der während CC-Entladungen mittels überlagerter Pulse bei $T_{env} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen wurde (siehe 4.3.3 *Strompulse*). Die einzelnen Widerstandskurven wurden auf das Maximum ausgerichtet.

Der ohmsche Widerstand $R_{dc,ohm}$ in Abhängigkeit des SoC zeigt unabhängig vom Entladestrom die qualitative *vulkanartige* Nichtlinearität. Die Spitzen der ohmschen Widerstände der einzelnen Messungen wurden übereinandergelegt. An dieser Stelle befindet sich der *Voltage-Dip* der OCV. Umso kleiner die CC-Entladeströme sind, umso größer ist die Entladekapazität der Selbstentladung, die in der Grafik nicht ausgeglichen wurde. Dadurch beginnt der erste Messwert der $-0,25\text{ A}$ Entladung mit einem großen Widerstandsgradienten, verglichen mit der -2 A Entladung.

Im Überblick passt der stromabhängige Verlauf des ohmschen Widerstandes $R_{dc,ohm}$ für beide Zellen sehr gut überein. Die Zyklisierung der gealterten Zelle hat demnach keinen größeren Einfluss auf den dynamischen $R_{dc,ohm}$ während der Entladung. Am *Voltage-Dip*, dem maximalen Widerstand, ist für die $-0,25\text{ A}$ Entladung die größte Widerstandsdifferenz von $3\text{ m}\Omega$ erkennbar. Ansonsten zeigen die $R_{dc,ohm}$ eine gute Übereinstimmung und Reproduzierbarkeit. Der Impedanzwert zu Beginn der Entladung ist stromunabhängig bei etwa $8 - 10\text{ m}\Omega$. Die folgende Spitze des $R_{dc,ohm}$ wird mit zunehmendem Strom gedämpft. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Zhang et al. überein [140]. Der ohmsche Widerstand ist abhängig von den ionischen Konzentrationen des Lithiums und der Polysulfide [140]. Die Konstantstromsimulation in Kapitel 5.2.1 *Konstantstromentladung* zeigt eine frühere Einsetzung



der Nukleation mit zunehmenden Entladeströmen. Diese Konzentrationen und die Zusammensetzung der Polysulfidmischung sind demnach stromabhängig. Diese Abhängigkeiten und die zunehmende Ausdehnung des *Voltage-Dips* zwischen den Plateaus sind Gründe für die Dämpfung des ohmschen Widerstands am *Voltage-Dip* für einen zunehmenden Entladestrom. Die Widerstandsdifferenz zwischen der -2 A Entladung und der -0.25 A Entladung beträgt am *Voltage-Dip* $11\text{ m}\Omega$. Bedingt durch den Reaktionsmechanismus erhöht sich der ohmsche Widerstand besonders am *Voltage-Dip* durch seine hohe Lithium- und Polysulfidkonzentration, die mit einer erhöhten Viskosität verbunden sind [31, 98]. Die erhöhte Viskosität verschlechtert die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit wiederum bedingt einen hohen Elektrolytwiderstand, der mit hohen Polarisierungsspannungen und einer lokal schlechten Leistungsfähigkeit der Zelle verbunden ist.

Ein weiterer grundlegender Einflussfaktor auf die Stromaufteilung ist die OCV der Zelle. Dafür wurde jede Zelle separat mit -0.1 A entladen und die Klemmspannung gemessen. Die DVA wurde entsprechend 4.3.4 *Differentielle Spannungsanalyse* für jede Zelle berechnet und ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

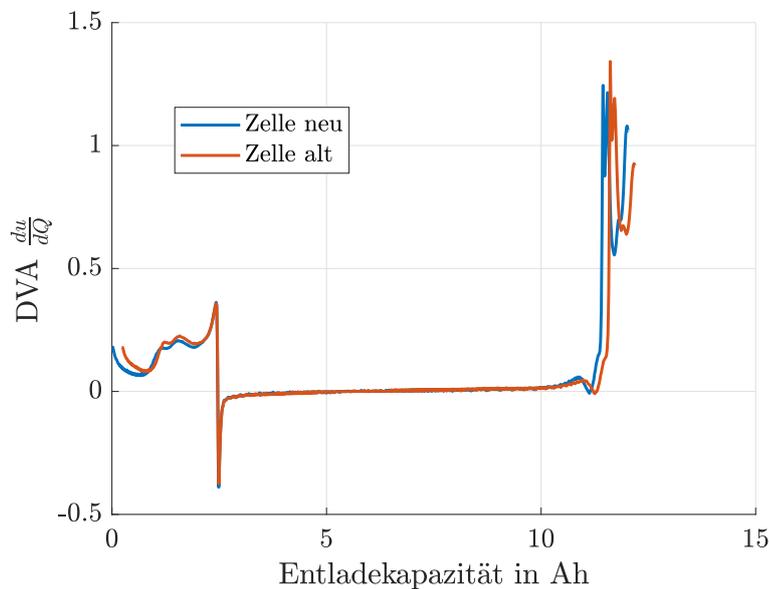


Abbildung 7.4: DVA der zwei parallelgeschalteten Li-S-Zellen, gemessen für einen Entladestrom von -0.1 A (entspricht $C/100$). Die berechneten DVA wurden auf den Nulldurchgang bei 2.47 Ah (*Voltage-Dip*) ausgerichtet.

Die DVA einer Li-S-Zelle enthält im Gegensatz zu einer Li-Ionen-Zelle sowohl positive als auch negative Werte. Die DVA wurde zur Vergleichbarkeit ebenfalls am *Voltage-Dip* ausgerichtet, der hier praktisch dem ersten Nulldurchgang bei 2.47 Ah entspricht (siehe Abbildung 7.4). Im oberen Plateau zwischen $0 \leq Q_{dis} \leq 2.47$ steigt die DVA an und hat ihren maximalen Wert kurz vor dem Plateauübergang. Die initiale Abnahme der DVA ist auf den Beginn der Entladung zurückzuführen. Die Schwefelreduktion des elementaren Schwefels hat somit die niedrigste DVA des oberen Plateaus. Darauf folgen zwei kleinere Peaks. Innerhalb des Anstiegs zum ersten Peak befindet sich das Selbstentladeplateau aus Kapitel 6.3.1 *Selbstentladestromplateau*. Die beiden Peaks könnten andere Reaktionen des aktiven Materials innerhalb des Reaktionsmechanismus nahelegen. Aufgrund des unvollständig bekannten Reaktionsmechanismus können diese jedoch nicht präzise zugeordnet werden. Potentielle Reaktionswechsel sind im Reaktionsschema in Abbildung 2.3 enthalten. Demnach könnten an diesen Stellen S_8^{2-} , S_6^{2-} sowie S_4^{2-} gebildet werden. Der Anstieg ab einer Entladekapazität von etwa 2 Ah kann die primäre Bildung von S_4^{2-} Anionen anzeigen. Die positive DVA im oberen Plateau entspricht einer Gegenkopplung. Innerhalb der



Gegenkopplung werden parallele Zellen synchron entladen, das heißt, eine Ladezustandsdifferenz wird durch den positiven Spannungsgradienten reduziert. Durch die beginnende Ausfällung und Keimbildung am Plateauübergang reduzieren sich die S^{2-} Anionen und die Nernstspannung nimmt zu (siehe Kapitel 2.3 *Ausfällungsreaktionen*). Dadurch ergibt sich eine negative DVA, die zur Mitkopplung der SoCs paralleler Zellen führt. Durch die Mitkopplung ist ein Drift der SoCs zwischen den Zellen möglich. Das flache untere Plateau hat einen erwartungsgemäß kleinen DVA-Wert. In der Mitte des unteren Plateaus wird die DVA wieder positiv durch eine erneute Gegenkopplung. Durch die weitestgehend kleinen negativen DVA-Werte während der Mitkopplung überwiegen die Polarisationsspannungen deutlich und SoC-Drifts sind möglich und werden durch die OCV nicht verhindert. Am Ende der Entladung (bei 11.8 Ah) ist bei sehr kleinen Entladeströmen ein weiteres Plateau in der DVA sichtbar. Dieses Plateau wurde in der Literatur bisher kaum untersucht. Schließlich wird die DVA am Ende der Entladung stark gegengekoppelt.

Die Anwendbarkeit der DVA als reines Maß für den Spannungseinfluss innerhalb parallelgeschalteter Zellen ist schwierig, da die OCV des unteren Plateaus durch niederfrequente Relaxationseinflüsse der Ausfällung stark beeinflusst wird. Besonders beim *Voltage-Dip* wurde in Kapitel 5.2.1 *Konstantstromentladung* eine starke Stromabhängigkeit gemessen und simuliert. Weiterhin sind die Zustände der OCV abhängig von der Zusammensetzung der Polysulfide. Diese Zusammensetzung ist durch die multiplen Polysulfide entladestromabhängig und mehrdeutig. Dennoch gibt die DVA einen grundlegenden Überblick über die Einflüsse der OCV auf die Stromaufteilung.

7.2.2 Entladung

In den CC-Untersuchungen wurden der Zellverbund mit -1 , -2 , -4 und -8 A entladen. Nachfolgend zeigt Abbildung 7.5 die zugehörigen Klemmspannungen der zwei durchgeführten CC-Untersuchungen. Die Grafiken der Entladung wurden zur Vergleichbarkeit auf den *Voltage-Dip* ausgerichtet. Bedingt

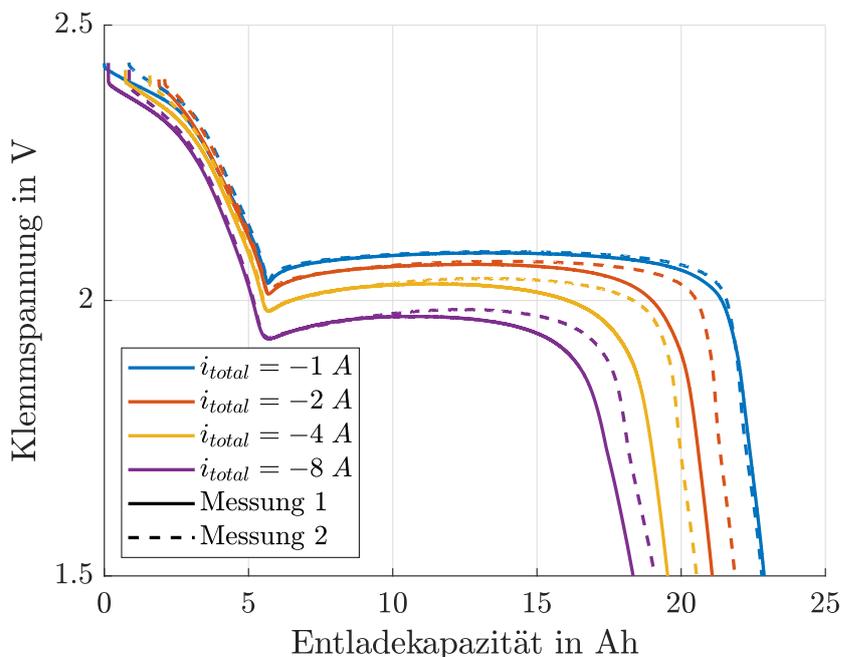
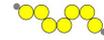


Abbildung 7.5: Gemessene Klemmspannung der CC-Entladungen zweier parallelgeschalteter Zellen bei $T_{env} = 25$ °C. Die Klemmspannungen wurden zur Vergleichbarkeit auf den *Voltage-Dip* ausgerichtet.



durch den unvollständigen Ladevorgang der Messmethode sind die Entladekapazitäten der Zyklen untereinander dennoch vergleichbar. Die fehlende Kapazität im oberen Plateau entspricht der durch die Messmethode fehlenden Oxidierung der langkettigen Polysulfide.

In der Grafik werden 2 Messreihen der 4 CC-Entladeströme gezeigt. Innerhalb der ersten Messung wurden die Entladeströme von -1 A bis -8 A aufeinanderfolgend erhöht. Nach jeder Entladung wurde der parallele Zellverbund mit 2 A geladen. Anschließend wurde ohne Konditionierungszyklus die gleiche Messreihe für Messung 2 durchgeführt. Erwartungsgemäß ist die hohe Stromabhängigkeit der Entladekapazität des unteren Plateaus auch für die parallelgeschalteten Zellen sichtbar. Außerdem vergrößert sich die Entladekapazität für kleine Entladeströme $> -4\text{ A}$ (entspricht -0.2 C) über die Nominalkapazität von 20 Ah durch die erhöhte Schwefelausnutzung.

Die erste Messung erreicht für jeden Entladestrom kleinere Entladekapazitäten des unteren Plateaus gegenüber der zweiten Entladung. Ausgenommen davon ist die Entladung mit -1 A (entspricht -0.05 C). Weiterhin ist auffällig, dass die Polarisationsspannung in der ersten Entladung bereits ab der Mitte des unteren Plateaus stark zunimmt. Dadurch verringert sich die Klemmspannung. Durch den Messmethoden bedingten Abbruch der Zellladung nach 11 h verringerte sich die Entladekapazität des oberen Plateaus. In beiden Messreihen wurden die CC-Entladungen von -1 A auf -2 A auf -4 A und schließlich auf -8 A erhöht. Der ursprüngliche Betrieb der gealterten Zelle und die Lagerung bei einem tiefen SoC führte zu einer Ablagerung von Li_2S auf der Kathode. Die anfänglich kleinen Entladeströme der ersten Messung und der verfrühte Abbruch des Ladevorgangs führten zur unvollständigen Auflösung des Li_2S in der gealterten Zelle. Durch die niedrige Entladekapazität der -8 A Entladung der ersten Messung konnte das bestehende Li_2S schließlich im folgenden Ladevorgang aufgelöst werden und das gebundene aktive Material der gealterten Zelle war wieder verfügbar. Es scheint sich durch die Lagerung eine dichtere Li_2S Schicht gebildet zu haben, da normalerweise ein -0.2 C Konditionierungszyklus zum Auflösen der Li_2S Schicht ausreicht [67]. In dieser Untersuchung löste sich das verbleibende Li_2S erst nach einem -0.4 C Zyklus auf.

Abbildung 7.6 zeigt die Ausgleichsströme während der CC-Untersuchungen. Über weite Teile der

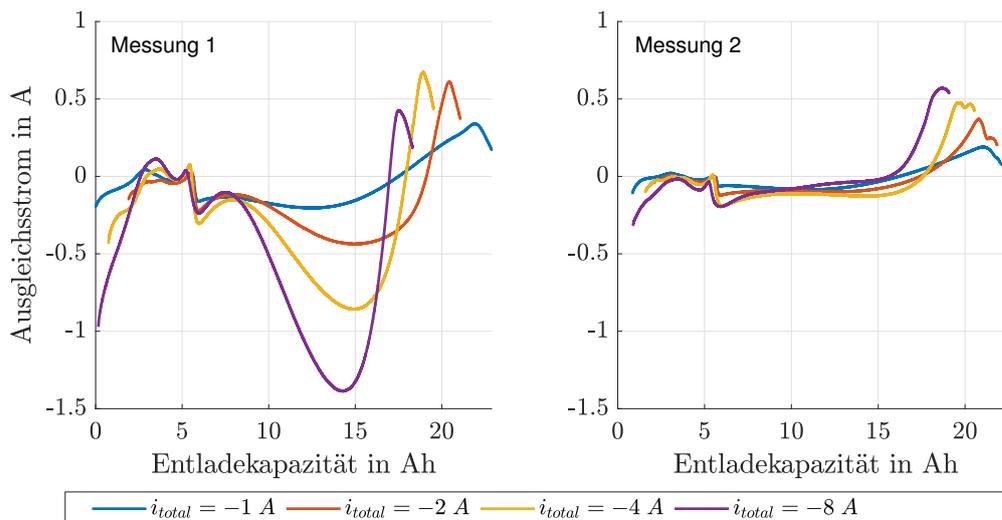


Abbildung 7.6: Ausgleichsströme zwischen zwei parallelgeschalteten Li-S-Zellen bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ während der CC-Untersuchung. Negative Ströme führen zu einer zusätzlichen Entladung der neuen Zelle. (links) zeigt die erste Messung und (rechts) die zweite Messung.

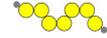


ersten Untersuchung (siehe Messung 1 in Abbildung 7.6) wird die neue Zelle zusätzlich belastet. Im oberen Plateau nimmt die DVA bis zum Erreichen des *Voltage-Dips* zu (siehe Abbildung 7.4). Dieser zunehmende differentielle Spannungsgradient führt zur zunehmenden Gegenkopplung und damit zur Abnahme des Ausgleichsstroms im oberen Plateau. Diese Abnahme ist besonders sichtbar bis zur Entladung von etwa 2.5 Ah. In diesem Bereich ist die DVA durch die Reduktion von elementarem Schwefel S_8 kleiner und hat dadurch potentiell höhere Ausgleichsströme. Diese Entwicklung wird darüber hinaus durch den zunehmenden ohmschen Widerstand im oberen Plateau begünstigt (siehe Abbildung 7.3) und reduziert sich zu einem Ausgleichsstrom von 0 A. Bei großen Widerständen wirken sich dieselben absoluten Widerstandsänderungen geringer auf die Ausgleichsströme aus. Gründe für die erhöhte Belastung der gealterten Zelle sind höhere niederfrequente Impedanzen der gealterten Zelle, die durch die Gegenkopplung besonders während der S_8 Reduzierung nicht ausgeglichen werden. Die Reduktion von S_8 zu S_8^{2-} hat eine vergleichsweise hohe Kapazität von $209 \text{ mAh } g_S^{-1}$ (siehe Abbildung 2.5). Durch die unvollständige und reduzierte Oxidation von S_8^{2-} zu S_8 in der gealterten Zelle könnte die neuere Zelle im folgenden Entladevorgang höher belastet werden. Ein weiterer Grund ist fehlendes S_8 in der gealterten Zelle, das in der ersten Messung im Li_2S gebunden ist und erst in der Zellladung zwischen der -8 A Entladung der ersten Messung und der -1 A Entladung der zweiten Messung aufgelöst wird.

In der Mitte des oberen Plateaus findet ein Übergang zwischen den multiplen Reaktionen statt. Dadurch reduziert sich der DVA-Wert zwischen 1 und 1.7 Ah (siehe Abbildung 7.4). Dies entspricht 2 – 3.4 Ah im parallelen Zellverbund. Dieser Rückgang führt möglicherweise zu einem kurzzeitigen positiven Ausgleichsstrom und damit einer erhöhten Strombelastung der gealterten Zelle. Das Maximum des positiven Ausgleichsstroms verschiebt sich entladestromabhängig und bedarf weiterer Untersuchungen. In der zweiten Hälfte des oberen Plateaus sind die Ausgleichsströme durch die starke Gegenkopplung der DVA sehr klein. Dies wird von einem hohen positiven Gradienten des ohmschen Widerstandes unterstützt. Dadurch werden die Zellen nahezu äquivalent belastet. Der *Voltage-Dip* wird schließlich mit ähnlichen SoC Werten der Einzelzellen erreicht.

Die Keimbildung reduziert die S^{2-} Anionen und hebt die OCV an. Dies ist mit einer starken Abnahme der DVA zu negativen Werten verbunden. Am Nulldurchgang der DVA sollte die OCV theoretisch keinen Einfluss auf die Ausgleichsströme haben. Dadurch resultiert am Tiefpunkt des *Voltage-Dips* (DVA = 0) die Stromaufteilung lediglich aus dem aktuellen Zustand der frequenzabhängigen Impedanz. Am *Voltage-Dip* ist die neuere Zelle höher belastet und hat damit eine kleinere Impedanz verglichen mit der gealterten Zelle. Auch der Einfluss des ohmschen Widerstandes ist am *Voltage-Dip* vernachlässigbar. Dort befindet sich der Hochpunkt des ohmschen Widerstandes und eine Widerstandsänderung hat einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Stromaufteilung (siehe Abbildung 7.3).

Die Ausgleichsströme der zweiten Messung in Abbildung 7.6 verhalten sich im oberen Plateau vergleichbar zur Messung 1. Die Zellbelastungen der neueren Zelle nehmen mit zunehmendem Entladestrom zu. Ebenfalls sind die Ausgleichsströme zwischen 2.5 Ah und dem *Voltage-Dip* nahe 0 A. Ein Unterschied ist die Höhe der Ausgleichsströme zu Beginn der Entladung, die in der Messung 2 etwa um den Faktor 3 kleiner sind. Der Grund dafür liegt in der zusätzlichen Verfügbarkeit des aktiven Materials in der gealterten Zelle. Dadurch wurde während der Ladung der Zelle zwischen der -8 A Entladung der Messung 1 und der -1 A Entladung der Messung 2 bisher inaktives Li_2S gelöst. Dies wird während des Ladevorgangs zu zusätzlichen S_8^{2-} Anionen sowie S_8 oxidiert und steht in der darauffolgenden Entladung zur Verfügung. Die verbleibende erhöhte Zellbelastung der neueren Zelle ist eher im zusätzlichen aktiven Material der neueren Zelle begründet, als in den Widerstandsunterschieden. Abbildung 7.3 zeigt am Anfang der Zellentladung bei $Q_{dis} = 0 \text{ Ah}$ nur kleine Unterschiede der ohmschen Widerstände.



In der ersten Messung folgt zwischen dem *Voltage-Dip* und $Q_{dis} = 10 \text{ Ah}$ der primäre Mitkopplungsbe-
reich. Die Stromaufteilung bleibt in diesem Bereich unabhängig von der Stromstärke vergleichsweise
konstant. Aufgrund der kleineren Kapazität des unteren Plateaus der gealterten Zelle während der Mes-
sung 1 wäre ein kleinerer SoC der gealterten Zelle in diesem Bereich zu erwarten und damit ein kleinerer
ohmscher Widerstand, entsprechend Abbildung 7.3. Der negative Gradient des ohmschen Widerstandes
nach dem *Voltage-Dip* verstärkt prinzipiell die Mitkopplung der OCV. Die höhere Strombelastung der
neuere Zelle dagegen legt nahe, dass eine höhere Polarisationsspannung des Ladungsdurchtritts durch
das bereits ausgefällte Li_2S in der gealterten Zelle vorhanden ist. Anschließend folgt in der Messung 1
eine stromabhängige und stark zunehmende Zellbelastung der neueren Zelle bis zu einem Maximum bei
15 Ah. Durch die Ausfällung nimmt der Ladungsdurchtrittswiderstand der Polysulfidreduktion (letzter
Halbkreis in den EIS-Messungen) mit zunehmender Ausfällung exponentiell zu [120, 140]. Dadurch
erhöht sich die Polarisationsspannung. Da die Kapazität des unteren Plateaus der gealterten Zelle
kleiner ist und Li_2S schon ausgefällt ist, führt dies schon früher zu erhöhten Polarisationsspannungen.
Aus diesem Grund wird die neuere Zelle stärker belastet. Beim Vergleich der beiden Messungen 1
und 2 in Abbildung 7.5 ist die erhöhte Polarisationsspannung der gealterten Zelle und der erhöhte
Spannungsabfall des ohmschen Widerstandes der neueren Zelle erkennbar. Diese Spannungsabfälle
zeigen eine Reduktion der Klemmspannung in Messung 1 ab der Mitte des unteren Plateaus, besonders
für die Entladung mit -4 A und -8 A . Die Klemmspannung der Messung 2 hat dagegen in der zweiten
Hälfte des unteren Plateaus eine höhere Spannung. Der Grund dafür liegt in der gleichmäßigeren
Stromaufteilung, die in Abbildung 7.6 sichtbar ist. Das initiale Li_2S der gealterten Zelle wurde aufgelöst
und führt zur Kapazitätzunahme in der zweiten Messung. Die verringerte Menge an ausgefälltem
 Li_2S reduziert die initiale Polarisationsspannung der gealterten Zelle durch die erhöhte Grenzfläche der
Kathode. Damit ist der Unterschied zwischen den Klemmspannungen der einzelnen Zellen kleiner und
die Ausgleichsströme liegen zwischen 0 und -0.2 A . Unabhängig davon wird die neuere Zelle in der
zweiten Messung nach wie vor, durch die niederfrequenten Impedanzunterschiede, höher belastet. Die
gealterte Zelle hat erhöhte Ladungsdurchtrittswiderstände sowie höhere niederfrequente Impedanzen.

Die neuere Zelle wird stärker entladen und nähert sich früher der unteren Entladeschlussspannung
der Zelle an. Die niedrige Spannung liegt an der Konzentrationsverarmung in der Kathode, die die
Nernstspannung reduziert. Zusätzlich nimmt die Polarisationsspannungen durch die Butler-Volmer-
Kinetik zu. Daher wird die Zelle am Ende der Entladung, im Bereich der unteren Grenzspannung,
stärker gegengekoppelt (siehe DVA Abbildung 7.4). Durch den SoC-Drift während der Entladung des
unteren Plateaus wird die gealterte Zelle verstärkt belastet, um diese Gegenkopplung auszugleichen.
Daher kommt es in der Messung 1 und 2 zu positiven Ausgleichsströmen für alle Entladeströme. In der
zweiten Messung nehmen diese Ausgleichsströme mit der Entladestromstärke zu.

Zur weiteren Analyse ermöglicht der Differenzstrom die Berechnung der entladenen Kapazität der
einzelnen Zellen entsprechend Gleichung 7.2.

$$Q_{dis\ 1,2} = \int \left(\frac{i_{total}}{2} \pm i_{diff} \right) dt \quad (7.2)$$

Die entladene Kapazität wurde weiter verwendet, um den SoC zu berechnen. Die stromabhängige
Schwefelausnutzung, verbunden mit Entladekapazitäten $> 20 \text{ Ah}$, machen die Wahl der Nennkapazität
von 20 Ah dieser parallelgeschalteten Zellen unbrauchbar. Aus diesem Grund wurde als Referenzkapazität
die berechnete Entladekapazität des $i_{total} = -1 \text{ A}$ Entladezyklus entsprechend Gleichung 7.2 verwendet.
Damit ist die Referenzkapazität für beide Zellen unterschiedlich und der SoC liegt für die gesamte
Untersuchung zwischen 0 und 1. Neben der maximalen entladenen Kapazität ist eine vollgeladene

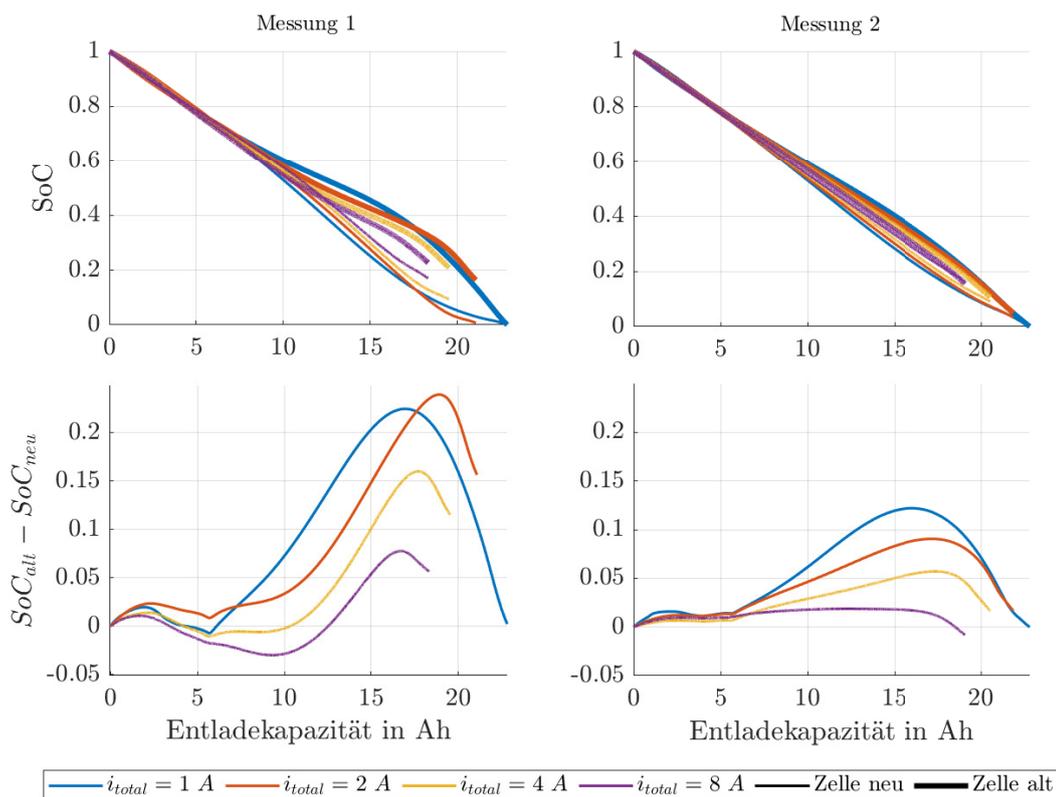


Abbildung 7.7: SoC der zwei parallelgeschalteten Zellen während der CC-Untersuchungen bei $T_{env} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Oben ist der Verlauf der einzelnen SoC dargestellt, unten ist die Differenz zwischen den SoC der beiden Zellen dargestellt.

Zelle notwendig. Der verwendete Ladevorgang gewährleistet diese Vollladung der Zelle nicht. Daher wurde der Ausgleichsstrom linear extrapoliert, basierend auf den Messdaten zwischen 0 und 2.5 Ah. In diesem Entladekapazitätsbereich ist eine lineare Abhängigkeit der Ausgleichsströme erkennbar. Weiterhin rechtfertigen die Messdaten der -1 A Entladung der ersten Messung und die beinahe vollständig geladene Zelle zu Beginn des -8 A Zyklus der ersten Messung eine lineare Extrapolation des Ausgleichsstroms (siehe Abbildung 7.6). Die Extrapolation würde durch die Verwendung eines Konditionierungszyklus hinfällig werden. Schließlich wurde der SoC entsprechend Gleichung 7.3 berechnet.

$$SoC_{cell\ 1,2} = \frac{Q_{dis\ 1,2}}{Q_{dis\ 1,2} \Big|_{u_{cell}=1.5, i_{total}=-1}} \quad (7.3)$$

Abbildung 7.7 stellt den SoC der beiden Zellen während der CC-Untersuchung dar. Während der Entladung des S_8 zwischen 0 und 2.5 Ah divergiert der SoC in beiden Messungen um maximal 2.6%. Dieser Kapazitätsbereich hat die kleinste Gegenkopplung der DVA des oberen Plateaus. Darauf folgend nimmt die Gegenkopplung in der zweiten Hälfte des oberen Plateaus zu. Damit konvergieren die SoCs beider Zellen wieder. Die Daten der Messung 1 sind schwierig interpretierbar. Allerdings verbleibt der ΔSoC in der Messung 2 für jede CC-Entladung nahezu konstant zwischen 0.6 und 1.4%. Dies lässt auf unterschiedliche Reaktionskapazitäten im oberen Plateau bis zum *Voltage-Dip* schließen. Damit wird die hohe Gegenkopplung in Abbildung 7.4 bestätigt.

Aufgrund der ungleichen Strombelastung der einzelnen Zellen in der Entladung der ersten Messung

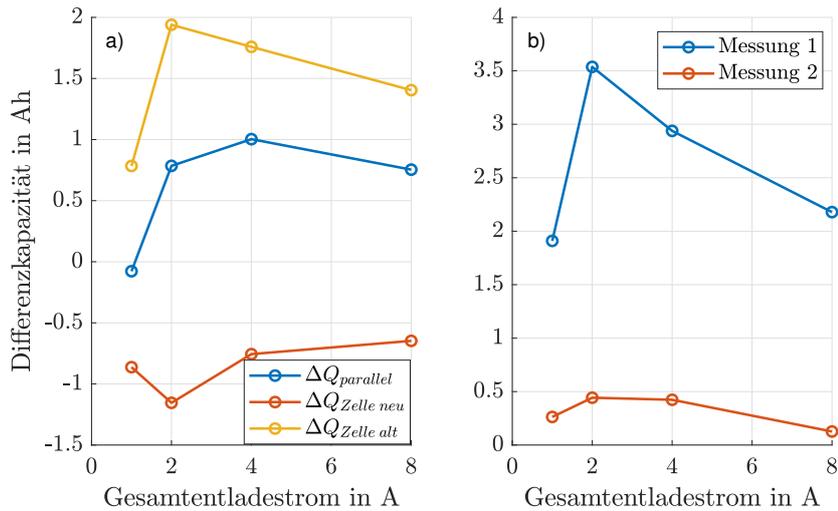
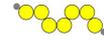


Abbildung 7.8: Differenzkapazität zwischen den einzelnen Zellen und den Messzyklen. a) Differenz der Entladekapazität des parallelen Verbunds zwischen den beiden Messzyklen (blau), Differenz der Entladekapazität der neuen Zelle zwischen den beiden Messzyklen (rot) und für die alte Zelle (gelb). b) Differenz der Entladekapazität beim Erreichen der unteren Spannungsgrenze zwischen den Zellen des 1. sowie des 2. Messzyklus.

(siehe Abbildung 7.6) divergieren die SoCs während des unteren Plateaus bis zu 24% bei der -2 A Entladung. Durch die erhöhte Strombelastung der neueren Zelle wird diese stärker entladen. Am Ende der Entladung konvergieren die Zellen wieder aufgrund der starken Gegenkopplung beim Erreichen der unteren Grenzspannung. Bei der ersten Messung verbleibt beim Erreichen der unteren Spannungsgrenze eine Entladekapazitätsdifferenz. Diese ist auf die verminderte Kapazität des unteren Plateaus der gealterten Zelle während der ersten Messung zurückzuführen. Der SoC-Drift ist bei Messung 2 im unteren Plateau mit 12.2% wesentlich geringer. Ein Grund dafür liegt wie im oberen Plateau in der Kapazitätsdifferenz der Reaktionen zwischen den Zellen. Die SoC Differenz im oberen Plateau bewirkt eine geringere Stoffmenge an S_4^{2-} Anionen, die reduziert werden können. Durch die Gegenkopplung am Ende der Entladung gleichen sich die SoCs wieder an und der Unterschied ist für alle CC-Entladungen der Messung 2 $< 2.5\%$.

Abschließend zeigt Abbildung 7.8 die Kapazitätsdifferenz am Ende der Entladung zwischen den einzelnen Zellen sowie zwischen den einzelnen Messungen abhängig von den Entladeströmen. Die linke Abbildung (a) zeigt die Differenz der Kapazitäten des parallelen Zellenverbunds und der Einzelzellen zwischen den beiden Messungen. Die negativen Werte bedeuten, dass die neuere Zelle weniger Kapazität in der zweiten Messung entladen hat. Entsprechend wurde aus der alten Zelle in der zweiten Messung bis zu 2 Ah mehr entladen. Der Vergleich mit der reduzierten Kapazität von -1.15 Ah bedeutet, dass eine Kapazität von etwa 0.85 Ah während der ersten Messung in Form von ausgefälltem Li_2S gebunden war. Diese unverteilte Zellbelastung ist besonders bei der Entladung mit 1 A interessant, da die Entladekapazität des parallelen Zellverbundes konstant bleibt. Die Abbildung (b) zeigt die Differenz der Kapazitäten zwischen den beiden Zellen am Ende der Entladung. Dies entspricht dem ΔSoC in Abbildung 7.6 am Ende der Entladung. Darin verdeutlicht sich in der ersten Messung nochmals die starke Belastung der neueren Zelle durch die fehlende Konditionierung und den hohen Einfluss des nicht aufgelösten Li_2S . Die neue Zelle wird dabei um bis zu 3.5 Ah mehr entladen gegenüber der gealterten Zelle. Wohingegen die zweite Messung eine kleine Kapazitätsdifferenz von maximal 0.46 Ah aufweist. Da beide positiv sind, wird unabhängig von der Messung mehr Kapazität aus der neueren Zelle entnommen.

8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die neuartige Lithium-Schwefel (Li-S)-Technologie anhand einer 10 Ah Zelle charakterisiert und modelliert. Die Arbeit enthält 3 große Themen. Erstens wurden grundlegende Zellphänomene modelliert, zweitens wurde die technologiespezifische Selbstentladung untersucht und drittens wurde die grundlegende Stromaufteilung zweier paralleler Li-S-Zellen untersucht.

Ein grundlegendes Ziel der Modellierung war es, eine Vielzahl der technologiespezifischen Phänomene in einem ressourcenschonenden, berechenbaren Modell zu entwickeln, das multiple konsekutive Lade- und Entladezyklen simulieren kann. Zur Modellierung wurde das Konstantstromentladeverhalten der Zelle bis -8 A (0.8 C) untersucht. Darauf aufbauend wurde ein 0D-Modell entwickelt. Dieses Modell besteht aus einem konsekutiven sowie parallelen Reaktionsmechanismus. Zur vollständigen Validierung des Kapazitätsverhaltens der Konstantstromentladungen wurde ein einfaches Diffusionsmodell eingefügt. Die Diffusion wurde durch die Finite-Volumen-Methode approximiert, die aus 2 Elementen besteht. Dieses Modell wurde zur Untersuchung der Keimbildung, des Keimwachstums, der Recoverykapazität, des Ladevorgangs, der Zyklisierbarkeit und des Temperaturverhaltens verwendet.

Der Kern dieses Modells bildet eine Adaptierung der partiellen Keimbildung und des Keimwachstums durch Mittelwertbildung in einem 0D-Modell. Die gemittelten Keime entsprechen in Größe und Anzahl den Literaturergebnissen. Die Keimbildung ermöglicht die Simulation des Plateauübergangs (*Voltage-Dip*). In den Messungen und der Simulation umfasst der Plateauübergang einen Bereich zwischen 0.3 Ah und 1 Ah. Die simulierten Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluss der Ausfällungsreaktion auf das gesamte Zellverhalten. Die Klemmspannung der Konstantstromentladung konnte damit sehr gut für Entladeströme bis -4 A mit einem Mittelwert und einer Standardabweichung von minimalen $-4.7 \pm 7.7\text{ mV}$ und maximalen $7.7 \pm 13.8\text{ mV}$ simuliert werden. Die Simulationen zeigen einen hohen Einfluss der ausfällungsbestimmenden Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit, der Sättigungskonzentration und der Partikelanzahl auf die OCV und das Klemmspannungsverhalten.

Innerhalb der Simulation wurde gezeigt, dass die diffusionslimitierte Butler-Volmer-Kinetik hauptsächlich S_4^{2-} Anionen in den Separator migrieren lässt und im Modell für das stromabhängige Erreichen der unteren Spannungsgrenze verantwortlich ist. Die vereinfachte Diffusion ist dabei ausreichend zur Simulation der stromabhängigen Entladekapazität der Konstantstromentladungen mit einer minimalen Genauigkeit von 0.38 Ah der -4 A Entladung. Die maximale Genauigkeit liegt bei 0.003 Ah für die -1 A Entladung. Darüber hinaus wurde in diesem Modell die diffusionslimitierte Butler-Volmer Gleichung verwendet, um die erhöhte Polarisierung im unteren Plateau zu simulieren. Diese Diffusionslimitierung überschätzt die Polarisierungsspannung für niedrige Entladeströme $> -2\text{ A}$. Dafür werden höhere Ströme $\leq -2\text{ A}$ sehr gut angenähert.



Während der Untersuchung des Ladeverhaltens wurde festgestellt, dass das grundlegende Ziel der validen Simulation zyklischer Lade- und Entladevorgänge nur mit einer vergleichsweise großen Sättigungskonzentration der S^{2-} Anionen möglich ist. In der Diskussion konnte identifiziert werden, dass die Sättigungskonzentration der Ausfällungsreaktion eine zentrale Rolle im Recovery-Effekt, in der Ladefähigkeit, im Spannungspk zu Beginn des Ladeverhaltens und in der Temperaturabhängigkeit einnimmt und mindestens eine Zehnerpotenz kleiner sein sollte. Der gewählte Wert von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ ist allerdings für das zyklische Lade- und Entladeverhalten essentiell. Damit ist eine qualitative Zellladung alleinig mit Ladeströmen $< 1 \text{ A}$ möglich.

Die Kapazität des Recovery-Effekts, basierend auf der Diffusion während Pausenzeiten, konnte mit der gewählten Sättigungskonzentration mit dem Mittelwert und der Standardabweichung von $0.143 \pm 0.079 \text{ Ah}$ simuliert werden. Dies ist bei einer maximalen Recoverykapazität von 1.1 Ah vergleichsweise ungenau. Bei einer Verringerung der Sättigungskonzentration auf $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ und einer Einschränkung der Pausenzeit auf $< 100 \text{ min}$ werden in der Simulation sehr genau Ergebnisse mit $-0.004 \pm 0.023 \text{ Ah}$ simuliert.

Für die Simulation eines Temperatursprungs im unteren Plateau muss die Sättigungskonzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit der Ausfällungsreaktion angepasst werden. Diese Anpassungen ermöglichen die Simulation der temperaturbedingten Spannungsrelaxation.

Letztlich wurde der Spannungspk am Anfang einer entladenen Zelle in Abhängigkeit vom vorhergehenden Entladestrom untersucht. Durch die reduzierte Kathodenoberfläche konnte ein empirischer Bedeckungsgrad berechnet werden. Dieser führt zu erhöhten Polarisationsspannungen. Dadurch konnte der Spannungspk abhängig von der Entladekapazität modelliert und simuliert werden.

Neben der Konstantstromcharakterisierung sowie Modellierung der Li-S-Zelle wurde in einer weiteren Untersuchung die technologiespezifische Selbstentladung durch den Shuttle-Effekt im oberen Plateau charakterisiert. In dieser Arbeit wurde eine neue Berechnungsmethode für die kontinuierliche Auswertung der Selbstentladung und der Aktivierungsenergie beschrieben. Die Methode basiert auf einer Klemmspannung, deren Polarisationsspannung durch Impedanzmessungen und einen empirischen Offset zur OCV korrigiert wurden. Der Kern der Methode verbindet die OCV mit der Selbstentladungsspannung und resultiert in einer Abbildung der Selbstentladungsspannung auf eine Selbstentladekapazität. Damit konnte ein kontinuierlicher Selbstentladestrom berechnet werden. Der Einfluss der Offsetspannung wurde anhand einer Sensitivitätsanalyse untersucht. Neben der kontinuierlichen Selbstentladung wurde die Selbstentladung durch einen ausgleichenden Ladestrom an diskreten Spannungsleveln gemessen. Diese beiden Messmethoden wurden zur Berechnung einer optimalen Offsetspannung der OCV verwendet. Mit diesem Verfahren wurden kontinuierliche Selbstentladungen für $10 \text{ }^\circ\text{C}$ und $25 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet. Darin wurde ein Selbstentladeplateau zwischen 2.38 V und 2.35 V gefunden. Dieses Selbstentladeplateau zeigte die direkte Methode nicht. Die Ausgleichszeit des direkt gemessenen Selbstentladestroms bis zum Erreichen des stationären Zustandes korreliert mit diesem Plateau.

Die dritte Hauptuntersuchung war die grundlegende niederohmige Untersuchung der Ausgleichsströme zwischen zwei Li-S-Zellen. Zur Parallelschaltung der Zellen wurde eine niederohmige Messschaltung entwickelt. Die Anschlusswiderstände wurden anhand der einzelnen Zellspannungen während der Entladung validiert. Für kleine Entladeströme bis 2 A wurde das ohmsche Widerstandsverhalten, das hauptsächlich aus dem Elektrolytwiderstand besteht, untersucht. Der Vergleich der -0.25 A Entladung mit der -2 A Entladung zeigt am *Voltage-Dip* eine Reduzierung der Impedanz um $11 \text{ m}\Omega$. Weiterhin wurde der entladungsabhängige ohmsche Widerstand für 2 Zellen reproduzierbar gemessen. Während der Reduktion des S_8 im oberen Plateau driftet der SoC der Zelle um maximal 2.4% auseinander.



Wohingegen ein Konvergieren bis zum *Voltage-Dip* beobachtbar ist. Es konnte festgestellt werden, dass die Ausgleichsströme stark vom Zustand der ausgefällten Stoffmenge Li_2S abhängig sind. Eine Zelle mit initial ausgefälltem Li_2S enthält eine reduzierte Kapazität des unteren Plateaus. Diese Reduzierung und die Mitkopplung der offenen Zellspannung im unteren Plateau führen zu einer großen Mehrbelastung der anderen Zelle von bis zu 3 Ah. Dadurch ergab sich ein SoC Drift bis zu 24%. Ein Auflösen des initial ausgefällten Li_2S zeigte anschließend einen wesentlich kleineren Drift des SoC im unteren Plateau von maximal 12.2%. Die Stromaufteilung war in diesem Fall vorwiegend von den niederfrequenten Impedanzunterschieden abhängig. Weiterhin ergab sich am Ende der Entladung stets eine Konvergenz der SoC durch die hohe Gegenkopplung. Allerdings ist auch diese vom initial ausgefällten Li_2S abhängig. Nach der Auflösung des Li_2S besteht am Ende der Entladung ein maximaler SoC-Unterschied von 2.5%.

Die Li-S-Zelle enthält aus Anwendungssicht vielfältige Möglichkeiten, die Arbeit fortzuführen. Im Folgenden werden diese in Bereiche unterteilt. Aufgrund der Vielfältigkeit wird spezifisch an diese Arbeit angeknüpft.

Reaktionsmechanismus Der mikroskopisch detaillierte Reaktionsmechanismus ist für diese Technologie komplex und aus Anwendungssicht kaum quantifizierbar. Aus makroskopischer Sicht ergibt die Untersuchung der Temperatur des oberen Plateaus einen Einblick in mögliche parallele Reaktionsmechanismen, die neben der Selbstentladung zur Erwärmung der Zelle führen. Parallel zur Selbstentladung sollte dies weiter untersucht werden, um applikationsnahe (thermische) Modelle zu erstellen.

Selbstentladung Die kontinuierliche Selbstentlademethode hat ein Selbstentladeplateau gezeigt, das zeitintensiv vermessen werden muss und unvollständig validiert ist. Hier kristallisiert sich ein Bedarf einer neuen Methode heraus zur Onlinemessung der Selbstentladung. Eine Möglichkeit stellt die differentielle Untersuchung der Zelltemperatur nach der Zellspannung dar. Dabei kann die erhöhte Zellerwärmung durch den Shuttle-Effekt zur Onlinemessung der Selbstentladung genutzt werden. Die Ergebnisse können in Li-S-Modellen, Ladestrategien und Kapazitätsmessungen der Zelle angewendet werden. Dazu muss der Reaktionsmechanismus ebenfalls untersucht werden.

Die Selbstentladung im unteren Plateau wurde bisher kaum untersucht. Die Parametrierung der Ausfällung erfordert lange Messzeiten. Dafür ist ein Kenntnis der Selbstentladung des unteren Plateaus über diese Zeiträume erforderlich.

Ausfällungsreaktion Die Ausfällungsreaktion ist ein Kernelement in Li-S-Modellen. Dafür ist eine präzise Kenntnis des transienten und frequenzabhängigen Verhaltens der Reaktion erforderlich. Die Auswirkungen auf die OCV liegen im μHz bis mHz Bereich. Hier ergibt sich ein konkreter Messbedarf zur Parametrierung der Ausfällungsreaktion.

Das Keimwachstum hat Auswirkungen auf die Ladefähigkeit. Hier ergibt sich ein Bedarf der Modellierung und Messung der Ausfällungsschicht und deren Auswirkung auf die Ausfällungs- bzw. Auflösungsreaktion. Dadurch kann die Ladefähigkeit untersucht werden. Dies schließt eine weitere Lücke des wenig untersuchten Ladevorgangs der Li-S-Zelle.

Eine initiale Ausfällung von Li_2S zeigt einen hohen Spannungsgradienten im oberen Plateau. Dieses Verhalten sollte weiter in Simulationen untersucht werden, um eine valide Simulation des



oberen Plateaus zu ermöglichen.

Die Erweiterung der Modelle auf 1D und 2D eröffnet die lokale Zuordnung und Simulation der Ausfällungsreaktion. Ergänzend dazu kann eine Dilatationsmessung weitere Erkenntnisse zur örtlichen Ausfällung liefern.

Ein äußerst interessantes Thema ist die stromabhängige Keimbildung auf die nachfolgende Zellentladung und deren Modellierung.

Parallelschaltung Ein großes Feld eröffnet sich in der grundsätzlichen Simulation paralleler Li-S-Zellen, um einen leistungsfähigen Speicher bauen und validieren zu können.

Aufgrund der Vielzahl der unbekannt Phänomene dieser Technologie ergeben sich viele weitere spannende Themengebiete. Ein wichtiges Thema der Applikation ist die SoC-Schätzung. Dies wird in Li-S-Zellen durch die OCV und die Schwefelausnutzung erschwert. Weitere Themen sind die Dilatationsmessung, die Stromabhängigkeit der Keimbildung und des Keimwachstums, die lokale Auflösung der Keimbildung, die Untersuchung dynamischer Stromprofile, Ladestrategien, ESB-Modellierungen, Impedanzuntersuchungen und vieles mehr.

Literaturverzeichnis

- [1] M. AGOSTINI, Y. AIHARA, T. YAMADA, B. SCROSATI, and J. HASSOUN. „A lithium–sulfur battery using a solid, glass-type P2S5–Li2S electrolyte“. In: *Solid State Ionics* 244 (2013), pp. 48–51. DOI: 10.1016/j.ssi.2013.04.024.
- [2] J. A. E. ANDERSSON, J. GILLIS, G. HORN, J. B. RAWLINGS, and M. DIEHL. „CasADi: a software framework for nonlinear optimization and optimal control“. In: *Mathematical Programming Computation* 11.1 (2019), pp. 1–36. DOI: 10.1007/s12532-018-0139-4.
- [3] R. S. ASSARY, L. A. CURTISS, and J. S. MOORE. „Toward a Molecular Understanding of Energetics in Li–S Batteries Using Nonaqueous Electrolytes: A High-Level Quantum Chemical Study“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.22 (2014), pp. 11545–11558. DOI: 10.1021/jp5015466.
- [4] V. S. BAGOCKII. *Fundamentals of electrochemistry*. 2. ed. The Electrochemical Society series. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2006. URL: <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0653/2005003083-b.html>.
- [5] R. C. BANSAL and M. GOYAL. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, 2005. DOI: 10.1201/9781420028812.
- [6] C. BARCHASZ, F. MOLTON, C. DUBOC, J.-C. LEPRÊTRE, S. PATOUX, and F. ALLOIN. „Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification“. In: *Analytical chemistry* 84.9 (2012), pp. 3973–3980. DOI: 10.1021/ac2032244.
- [7] P. D. BARTLETT. „Elemental Sulfur: Chemistry and Physics (Meyer, Beat, ed.)“ In: *Journal of Chemical Education* 43.12 (1966), A1096. DOI: 10.1021/ed043pA1096.1.
- [8] *BATTERY 2030+ Roadmap: [Online]*. URL: https://battery2030.eu/wp-content/uploads/2021/08/c_860904-1_1-k_roadmap-27-march.pdf (visited on 01/25/2022).
- [9] G. BAUER. „A Coupled Finite Element Approach for Electrochemical Systems“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2012.
- [10] I. BAUER, S. THIEME, J. BRÜCKNER, H. ALTHUES, and S. KASKEL. „Reduced polysulfide shuttle in lithium–sulfur batteries using Nafion-based separators“. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), pp. 417–422. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.090.
- [11] R. BECKER and W. DÖRING. „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“. In: *Annalen der Physik* 416.8 (1935), pp. 719–752. DOI: 10.1002/andp.19354160806.
- [12] J. BECKING, A. GRÖBMEYER, M. KOLEK, U. RODEHORST, S. SCHULZE, M. WINTER, P. BIEKER, and M. C. STAN. „Lithium-Metal Foil Surface Modification: An Effective Method to Improve the Cycling Performance of Lithium-Metal Batteries“. In: *Advanced Materials Interfaces* 4.16 (2017), p. 1700166. DOI: 10.1002/admi.201700166.
- [13] I. BLOOM, A. N. JANSEN, D. P. ABRAHAM, J. KNUTH, S. A. JONES, V. S. BATTAGLIA, and G. L. HENRIKSEN. „Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 139.1-2 (2005), pp. 295–303. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.07.021.
- [14] B. A. BOUKAMP. „A Linear Kronig–Kramers Transform Test for Immittance Data Validation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142.6 (1995), pp. 1885–1894. DOI: 10.1149/1.2044210.



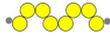
- [15] M. J. BRAND, P. BERG, E. I. KOLP, T. BACH, P. SCHMIDT, and A. JOSSEN. „Detachable electrical connection of battery cells by press contacts“. In: *Journal of Energy Storage* 8 (2016), pp. 69–77. DOI: 10.1016/j.est.2016.09.011.
- [16] M. J. BRAND, M. H. HOFMANN, M. STEINHARDT, S. F. SCHUSTER, and A. JOSSEN. „Current distribution within parallel-connected battery cells“. In: *Journal of Power Sources* 334 (2016), pp. 202–212. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.010.
- [17] T. BRUEN and J. MARCO. „Modelling and experimental evaluation of parallel connected lithium ion cells for an electric vehicle battery system“. In: *Journal of Power Sources* 310 (2016), pp. 91–101. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.001.
- [18] E. BUDEVSKI, G. STAIKOV, and W. J. LORENZ. „Electrocrystallization“. In: *Electrochimica Acta* 45.15-16 (2000), pp. 2559–2574. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00353-4.
- [19] M. R. BUSCHE, P. ADELHELM, H. SOMMER, H. SCHNEIDER, K. LEITNER, and J. JANEK. „Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates“. In: *Journal of Power Sources* 259 (2014), pp. 289–299. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.075.
- [20] N. A. CAÑAS, D. N. FRONCZEK, N. WAGNER, A. LATZ, and K. A. FRIEDRICH. „Experimental and Theoretical Analysis of Products and Reaction Intermediates of Lithium–Sulfur Batteries“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.23 (2014), pp. 12106–12114. DOI: 10.1021/jp5013208.
- [21] *CasADi - Get CasADi: [Online]*. URL: <https://web.casadi.org/get/> (visited on 03/01/2022).
- [22] S.-E. CHEON, K.-S. KO, J.-H. CHO, S.-W. KIM, E.-Y. CHIN, and H.-T. KIM. „Rechargeable Lithium Sulfur Battery“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150.6 (2003), A796. DOI: 10.1149/1.1571532.
- [23] S.-E. CHEON, K.-S. KO, J.-H. CHO, S.-W. KIM, E.-Y. CHIN, and H.-T. KIM. „Rechargeable Lithium Sulfur Battery“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150.6 (2003), A800. DOI: 10.1149/1.1571533.
- [24] J.-W. CHOI, J.-K. KIM, G. CHERUVALLY, J.-H. AHN, H.-J. AHN, and K.-W. KIM. „Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes“. In: *Electrochimica Acta* 52.5 (2007), pp. 2075–2082. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.016.
- [25] M. CUISINIER, P.-E. CABELGUEN, B. D. ADAMS, A. GARSUCH, M. BALASUBRAMANIAN, and L. F. NAZAR. „Unique behaviour of nonsolvents for polysulphides in lithium–sulphur batteries“. In: *Energy Environ. Sci.* 7.8 (2014), pp. 2697–2705. DOI: 10.1039/C4EE00372A.
- [26] M. CUISINIER, P.-E. CABELGUEN, S. EVERS, G. HE, M. KOLBECK, A. GARSUCH, T. BOLIN, M. BALASUBRAMANIAN, and L. F. NAZAR. „Sulfur Speciation in Li–S Batteries Determined by Operando X-ray Absorption Spectroscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.19 (2013), pp. 3227–3232. DOI: 10.1021/jz401763d.
- [27] H. M. DAHN, A. J. SMITH, J. C. BURNS, D. A. STEVENS, and J. R. DAHN. „User-Friendly Differential Voltage Analysis Freeware for the Analysis of Degradation Mechanisms in Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.9 (2012), A1405–A1409. DOI: 10.1149/2.013209jes.
- [28] C. DANIEL and J. O. BESENHARD, eds. *Handbook of battery materials*. 2., completely rev. and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH-Verl., 2011.
- [29] T. DANNER and A. LATZ. „On the influence of nucleation and growth of S8 and Li2S in lithium-sulfur batteries“. In: *Electrochimica Acta* 322 (2019), p. 134719. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134719.



- [30] R. DEMIR-CAKAN. „Targeting the role of lithium sulphide formation for the rapid capacity fading in lithium-sulphur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 282 (2015), pp. 437–443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.066.
- [31] Z. DENG, Z. ZHANG, Y. LAI, J. LIU, J. LI, and Y. LIU. „Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.4 (2013), A553–A558. DOI: 10.1149/2.026304jes.
- [32] Y. DIAO, K. XIE, S. XIONG, and X. HONG. „Analysis of Polysulfide Dissolved in Electrolyte in Discharge-Charge Process of Li-S Battery“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.4 (2012), A421–A425. DOI: 10.1149/2.060204jes.
- [33] N. DING, L. ZHOU, C. ZHOU, D. GENG, J. YANG, S. W. CHIEN, Z. LIU, M.-F. NG, A. YU, T. S. A. HOR, M. B. SULLIVAN, and Y. ZONG. „Building better lithium-sulfur batteries: from LiNO₃ to solid oxide catalyst“. In: *Scientific reports* 6 (2016), p. 33154.
- [34] K. DOKKO, N. TACHIKAWA, K. YAMAUCHI, M. TSUCHIYA, A. YAMAZAKI, E. TAKASHIMA, J.-W. PARK, K. UENO, S. SEKI, N. SERIZAWA, and M. WATANABE. „Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160.8 (2013), A1304–A1310. DOI: 10.1149/2.111308jes.
- [35] S. DÖRFLER, H. ALTHUES, P. HÄRTEL, T. ABENDROTH, B. SCHUMM, and S. KASKEL. „Challenges and Key Parameters of Lithium-Sulfur Batteries on Pouch Cell Level“. In: *Joule* 4.3 (2020), pp. 539–554. DOI: 10.1016/j.joule.2020.02.006.
- [36] M. F. DUPONT and S. W. DONNE. „Separating Faradaic and Non-Faradaic Charge Storage Contributions in Activated Carbon Electrochemical Capacitors Using Electrochemical Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.7 (2015), A1246–A1254. DOI: 10.1149/2.0611507jes.
- [37] S. ERHARD. „Mehrdimensionale elektrochemisch-thermische Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [38] Z. FENG, C. KIM, A. VIJH, M. ARMAND, K. H. BEVAN, and K. ZAGHIB. „Unravelling the role of Li₂S₂ in lithium-sulfur batteries: A first principles study of its energetic and electronic properties“. In: *Journal of Power Sources* 272 (2014), pp. 518–521. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.078.
- [39] A. FLADERER. „Keimbildung und Tröpfchenwachstum in übersättigtem Argon-Dampf - Konstruktion einer kryogenen Nukleationspulskammer“. PhD thesis. Universität zu Köln, 2002. URL: <https://kups.ub.uni-koeln.de/465/>.
- [40] M. GHAZNAVI and P. CHEN. „Analysis of a Mathematical Model of Lithium-Sulfur Cells Part III: Electrochemical Reaction Kinetics, Transport Properties and Charging“. In: *Electrochimica Acta* 137 (2014), pp. 575–585. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.033.
- [41] M. GHAZNAVI and P. CHEN. „Sensitivity analysis of a mathematical model of lithium-sulfur cells part I: Applied discharge current and cathode conductivity“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), pp. 394–401. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.135.
- [42] M. GHAZNAVI and P. CHEN. „Sensitivity analysis of a mathematical model of lithium-sulfur cells: Part II: Precipitation reaction kinetics and sulfur content“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), pp. 402–411. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.145.
- [43] M. HAGEN, D. HANSELMANN, K. AHLBRECHT, R. MAÇA, D. GERBER, and J. TÜBKE. „Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells“. In: *Advanced Energy Materials* 5.16 (2015), p. 1401986. DOI: 10.1002/aenm.201401986.



- [44] C. H. HAMANN and W. VIELSTICH. *Elektrochemie*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KG, 2005. URL: http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=2615658&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm.
- [45] K. HANCOCK, J. BECHERER, M. HAGEN, M. JOOS, M. ABERT, D. MÜLLER, P. FANZ, S. STRAACH, and J. TÜBKE. „Electrolyte Decomposition and Electrode Thickness Changes in Li-S Cells with Lithium Metal Anodes, Prelithiated Silicon Anodes and Hard Carbon Anodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.1 (2018), A6091–A6106. DOI: 10.1149/2.0161801jes.
- [46] *Handbook of batteries*. 3. ed. McGraw-Hill handbooks. New York, NY: McGraw-Hill, 2002. URL: <http://www.loc.gov/catdir/bios/mh041/2001030790.html>.
- [47] T. HEIL and A. JOSSEN. „Continuous approximation of the ZARC element with passive components“. In: *Measurement Science and Technology* 32.10 (2021), p. 104011. DOI: 10.1088/1361-6501/ac0466.
- [48] M. HELEN, M. A. REDDY, T. DIEMANT, U. GOLLA-SCHINDLER, R. J. BEHM, U. KAISER, and M. FICHTNER. „Single step transformation of sulphur to Li₂S₂/Li₂S in Li-S batteries“. In: *Scientific reports* 5 (2015), p. 12146. DOI: 10.1038/srep12146.
- [49] D. HERBERT and J. ULAM. „Electric dry cells and storage batteries“. Pat. US3043896 (A). 1962.
- [50] A. C. HINDMARSH, P. N. BROWN, K. E. GRANT, S. L. LEE, R. SERBAN, D. E. SHUMAKER, and C. S. WOODWARD. „SUNDIALS“. In: *ACM Transactions on Mathematical Software* 31.3 (2005), pp. 363–396. DOI: 10.1145/1089014.1089020.
- [51] C. HOFFMANN, S. THIEME, J. BRÜCKNER, M. OSCHATZ, T. BIEMELT, G. MONDIN, H. ALTHUES, and S. KASKEL. „Nanocasting hierarchical carbide-derived carbons in nanostructured opal assemblies for high-performance cathodes in lithium-sulfur batteries“. In: *ACS nano* 8.12 (2014), pp. 12130–12140. DOI: 10.1021/nm503394u.
- [52] A. F. HOFMANN, D. N. FRONCZEK, and W. G. BESSLER. „Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium-sulfur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 259 (2014), pp. 300–310. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.082.
- [53] M. H. HOFMANN. „Current distribution in parallel-connected battery cells“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2020.
- [54] K. HONKURA and T. HORIBA. „Study of the deterioration mechanism of LiCoO₂/graphite cells in charge/discharge cycles using the discharge curve analysis“. In: *Journal of Power Sources* 264 (2014), pp. 140–146. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.036.
- [55] X. HUA, T. ZHANG, G. J. OFFER, and M. MARINESCU. „Towards online tracking of the shuttle effect in lithium sulfur batteries using differential thermal voltammetry“. In: *Journal of Energy Storage* 21 (2019), pp. 765–772. DOI: 10.1016/j.est.2019.01.002.
- [56] I. HUNT, T. ZHANG, Y. PATEL, M. MARINESCU, R. PURKAYASTHA, P. KOVACIK, S. WALUS, A. SWIATEK, and G. J. OFFER. „The Effect of Current Inhomogeneity on the Performance and Degradation of Li-S Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.1 (2018), A6073–A6080. DOI: 10.1149/2.0141801jes.
- [57] I. A. HUNT, Y. PATEL, M. SZCZYGIELSKI, L. KABACIK, and G. J. OFFER. „Lithium sulfur battery nail penetration test under load“. In: *Journal of Energy Storage* 2 (2015), pp. 25–29. DOI: 10.1016/j.est.2015.05.007.
- [58] J. ILLIG, J. P. SCHMIDT, M. WEISS, A. WEBER, and E. IVERS-TIFFÉE. „Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells“. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), pp. 670–679. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.020.



- [59] E. IVERS-TIFFÉE and A. WEBER. „Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times“. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 125.4 (2017), pp. 193–201. DOI: 10.2109/jcersj2.16267.
- [60] X. JI, K. T. LEE, and L. F. NAZAR. „A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries“. In: *Nature materials* 8.6 (2009), pp. 500–506. DOI: 10.1038/nmat2460.
- [61] A. JOSSEN. „Fundamentals of battery dynamics“. In: *Journal of Power Sources* 154.2 (2006), pp. 530–538. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041.
- [62] A. KAMYSHNY, J. GUN, D. RIZKOV, T. VOITSEKOVSKI, and O. LEV. „Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization“. In: *Environmental science & technology* 41.7 (2007), pp. 2395–2400. DOI: 10.1021/es062637+.
- [63] E. KARDEN, S. BULLER, and R. W. DE DONCKER. „A method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries“. In: *Journal of Power Sources* 85.1 (2000), pp. 72–78. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00385-7.
- [64] S. KASAP and P. CAPPER. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9.
- [65] A. KAWASE, S. SHIRAI, Y. YAMOTO, R. ARAKAWA, and T. TAKATA. „Electrochemical reactions of lithium-sulfur batteries: an analytical study using the organic conversion technique“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16.20 (2014), pp. 9344–9350. DOI: 10.1039/c4cp00958d.
- [66] P. KEIL. „Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [67] V. KNAP, D. I. STROE, R. PURKAYASTHA, S. WALUS, D. J. AUGER, A. FOTOUHI, and K. PROPP. „Methodology for Assessing the Lithium-Sulfur Battery Degradation for Practical Applications“. In: *ECS Transactions* 77.11 (2017), pp. 479–490. DOI: 10.1149/07711.0479ecst.
- [68] V. KNAP, D.-I. STROE, M. SWIERCZYNSKI, R. PURKAYASTHA, K. PROPP, R. TEODORESCU, and E. SCHALTZ. „A self-discharge model of Lithium-Sulfur batteries based on direct shuttle current measurement“. In: *Journal of Power Sources* 336 (2016), pp. 325–331. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.087.
- [69] V. KNAP, D.-I. STROE, R. TEODORESCU, M. SWIERCZYNSKI, and T. STANCIU. „Electrical circuit models for performance modeling of Lithium-Sulfur batteries“. In: *2015 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*. IEEE, 20.09.2015 - 24.09.2015, pp. 1375–1381. DOI: 10.1109/ECCE.2015.7309853.
- [70] V. S. KOLOSNITSYN, E. V. KUZMINA, and E. V. KARASEVA. „On the reasons for low sulphur utilization in the lithium-sulphur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 274 (2015), pp. 203–210. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.029.
- [71] K. KUMARESAN, Y. MIKHAYLIK, and R. E. WHITE. „A Mathematical Model for a Lithium-Sulfur Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155.8 (2008), A576. DOI: 10.1149/1.2937304.
- [72] S. G. KWON and T. HYEON. „Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods“. In: *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 7.19 (2011), pp. 2685–2702. DOI: 10.1002/smll.201002022.



- [73] M. J. LACEY, A. YALAMANCHILI, J. MAIBACH, C. TENGSTEDT, K. EDSTRÖM, and D. BRANDELL. „The Li–S battery: an investigation of redox shuttle and self-discharge behaviour with LiNO₃-containing electrolytes“. In: *RSC Advances* 6.5 (2016), pp. 3632–3641. DOI: 10.1039/C5RA23635E.
- [74] S.-Y. LANG, Y. SHI, Y.-G. GUO, D. WANG, R. WEN, and L.-J. WAN. „Insight into the Interfacial Process and Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries: An In Situ AFM Study“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 55.51 (2016), pp. 15835–15839. DOI: 10.1002/anie.201608730.
- [75] S. LAU and L. A. ARCHER. „Nucleation and Growth of Lithium Peroxide in the Li-O₂ Battery“. In: *Nano letters* 15.9 (2015), pp. 5995–6002. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02149.
- [76] M. LEVI, K. GAMOLSKY, D. AURBACH, U. HEIDER, and R. OESTEN. „On electrochemical impedance measurements of Li_xCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂ and Li_xNiO₂ intercalation electrodes“. In: *Electrochimica Acta* 45.11 (2000), pp. 1781–1789. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00402-8.
- [77] N. LI, M. ZHENG, H. LU, Z. HU, C. SHEN, X. CHANG, G. JI, J. CAO, and Y. SHI. „High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating“. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 48.34 (2012), pp. 4106–4108. DOI: 10.1039/C2CC17912A.
- [78] M. A. LOWE, J. GAO, and H. D. ABRUÑA. „Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy“. In: *RSC Advances* 4.35 (2014), p. 18347. DOI: 10.1039/C4RA01388C.
- [79] M. MARINESCU, T. ZHANG, and G. J. OFFER. „A zero dimensional model of lithium-sulfur batteries during charge and discharge“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 18.1 (2016), pp. 584–593. DOI: 10.1039/c5cp05755h.
- [80] MATLAB. *Solve nonlinear curve-fitting (data-fitting) problems in least-squares sense: [Online]*. URL: <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/lsqcurvefit.html> (visited on 02/08/2022).
- [81] C. MAURER, W. COMMERELL, A. HINTENNACH, and A. JOSSEN. „Continuous Shuttle Current Measurement Method for Lithium Sulfur Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.9 (2020), p. 090534. DOI: 10.1149/1945-7111/ab8e81.
- [82] Y. V. MIKHAYLIK. „ELECTROLYTES FOR LITHIUM SULFUR CELLS“. Pat. US2008193835 (A1). 2008.
- [83] Y. V. MIKHAYLIK and J. R. AKRIDGE. „Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151.11 (2004), A1969. DOI: 10.1149/1.1806394.
- [84] Y. V. MIKHAYLIK, I. KOVALEV, R. SCHOCK, K. KUMARESAN, J. XU, and J. AFFINITO. „High Energy Rechargeable Li-S Cells for EV Application: Status, Remaining Problems and Solutions“. In: *ECS Transactions* 25.35 (2009), pp. 23–34. DOI: 10.1149/1.3414001.
- [85] A. MILCHEV, S. STOYANOV, and R. KAISCHEV. „Atomistic theory of electrolytic nucleation: I“. In: *Thin Solid Films* 22.3 (1974), pp. 255–265. DOI: 10.1016/0040-6090(74)90296-X.
- [86] D. MOY, A. MANIVANNAN, and S. R. NARAYANAN. „Direct Measurement of Polysulfide Shuttle Current: A Window into Understanding the Performance of Lithium-Sulfur Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.1 (2015), A1–A7. DOI: 10.1149/2.0181501jes.
- [87] D. MOY and S. R. NARAYANAN. „Mixed Conduction Membranes Suppress the Polysulfide Shuttle in Lithium-Sulfur Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.4 (2017), A560–A566. DOI: 10.1149/2.0181704jes.



- [88] M. NAGAO, A. HAYASHI, and M. TATSUMISAGO. „Fabrication of favorable interface between sulfide solid electrolyte and Li metal electrode for bulk-type solid-state Li/S battery“. In: *Electrochemistry Communications* 22 (2012), pp. 177–180. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.06.015.
- [89] J. P. NEIDHARDT, D. N. FRONCZEK, T. JAHNKE, T. DANNER, B. HORSTMANN, and W. G. BESSLER. „A Flexible Framework for Modeling Multiple Solid, Liquid and Gaseous Phases in Batteries and Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.9 (2012), A1528–A1542. DOI: 10.1149/2.023209jes.
- [90] J. NEWMAN and K. E. THOMAS-ALYEA. *Electrochemical Systems*. 3. Aufl. s.l.: Wiley-Interscience, 2012. URL: <http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=708194>.
- [91] J. S. NEWMAN and C. W. TOBIAS. „Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 109.12 (1962), p. 1183. DOI: 10.1149/1.2425269.
- [92] H. NOH, J. SONG, J.-K. PARK, and H.-T. KIM. „A new insight on capacity fading of lithium–sulfur batteries: The effect of Li₂S phase structure“. In: *Journal of Power Sources* 293 (2015), pp. 329–335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.072.
- [93] T. OSAKA, D. MUKOYAMA, and H. NARA. „Review—Development of Diagnostic Process for Commercially Available Batteries, Especially Lithium Ion Battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2529–A2537. DOI: 10.1149/2.0141514jes.
- [94] Q. PANG, X. LIANG, A. SHYAMSUNDER, and L. F. NAZAR. „An In Vivo Formed Solid Electrolyte Surface Layer Enables Stable Plating of Li Metal“. In: *Joule* 1.4 (2017), pp. 871–886. DOI: 10.1016/j.joule.2017.11.009.
- [95] C. E. PARFITT. „Characterisation, modelling and management of lithium-sulphur batteries for spacecraft applications“. Dissertation. Warwick: University of Warwick, 2012.
- [96] S. V. PATANKAR. *Numerical heat transfer and fluid flow*. Series in computational and physical processes in mechanics and thermal sciences. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [97] M. U. M. PATEL, R. DEMIR-CAKAN, M. MORCRETTE, J.-M. TARASCON, M. GABERSCEK, and R. DOMINKO. „Li-S battery analyzed by UV/Vis in operando mode“. In: *ChemSusChem* 6.7 (2013), pp. 1177–1181. DOI: 10.1002/cssc.201300142.
- [98] T. POUX, P. NOVÁK, and S. TRABESINGER. „Pitfalls in Li–S Rate-Capability Evaluation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1139–A1145. DOI: 10.1149/2.0181607jes.
- [99] K. PROPP, D. J. AUGER, A. FOTOUHI, M. MARINESCU, V. KNAP, and S. LONGO. „Improved state of charge estimation for lithium-sulfur batteries“. In: *Journal of Energy Storage* 26 (2019), p. 100943. DOI: 10.1016/j.est.2019.100943.
- [100] X. QIU, Q. HUA, L. ZHENG, and Z. DAI. „Study of the discharge/charge process of lithium–sulfur batteries by electrochemical impedance spectroscopy“. In: *RSC Advances* 10.9 (2020), pp. 5283–5293. DOI: 10.1039/C9RA10527A.
- [101] R. D. RAUH, K. M. ABRAHAM, G. F. PEARSON, J. K. SURPRENANT, and S. B. BRUMMER. „A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126.4 (1979), pp. 523–527. DOI: 10.1149/1.2129079.



- [102] Y. X. REN, T. S. ZHAO, M. LIU, P. TAN, and Y. K. ZENG. „Modeling of lithium-sulfur batteries incorporating the effect of Li₂S precipitation“. In: *Journal of Power Sources* 336 (2016), pp. 115–125. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.063.
- [103] S. RISSE, S. ANGIOLETTI-UBERTI, J. DZUBIELLA, and M. BALLAUFF. „Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model“. In: *Journal of Power Sources* 267 (2014), pp. 648–654. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.076.
- [104] K. RUMPF, M. NAUMANN, and A. JOSSEN. „Experimental investigation of parametric cell-to-cell variation and correlation based on 1100 commercial lithium-ion cells“. In: *Journal of Energy Storage* 14 (2017), pp. 224–243. DOI: 10.1016/j.est.2017.09.010.
- [105] H. S. RYU, Z. GUO, H. J. AHN, G. B. CHO, and H. LIU. „Investigation of discharge reaction mechanism of lithium|liquid electrolyte|sulfur battery“. In: *Journal of Power Sources* 189.2 (2009), pp. 1179–1183. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.073.
- [106] M. SAFARI, C. Y. KWOK, and L. F. NAZAR. „Transport Properties of Polysulfide Species in Lithium-Sulfur Battery Electrolytes: Coupling of Experiment and Theory“. In: *ACS central science* 2.8 (2016), pp. 560–568. DOI: 10.1021/acscentsci.6b00169.
- [107] J. SCHEERS, S. FANTINI, and P. JOHANSSON. „A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 255 (2014), pp. 204–218. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.023.
- [108] J. P. SCHMIDT. „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen“. Dissertation. Karlsruhe: KIT, 2013. DOI: 10.5445/KSP/1000036622.
- [109] M. SCHÖNLEBER, D. KLOTZ, and E. IVERS-TIFFÉE. „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests“. In: *Electrochimica Acta* 131 (2014), pp. 20–27. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.034.
- [110] M. SCHÖNLEBER. *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*. 2017. DOI: 10.5445/KSP/1000070943.
- [111] S. F. SCIAMANNA and S. LYNN. „Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.3 (1988), pp. 485–491. DOI: 10.1021/ie00075a019.
- [112] J. SHIM, K. A. STRIEBEL, and E. J. CAIRNS. „The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.10 (2002), A1321. DOI: 10.1149/1.1503076.
- [113] M.-K. SONG, E. J. CAIRNS, and Y. ZHANG. „Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities“. In: *Nanoscale* 5.6 (2013), pp. 2186–2204. DOI: 10.1039/c2nr33044j.
- [114] SONY GLOBAL. *Sony History Chapter13 Recognized as an International Standard: [Online]*. URL: <https://www.sony.com/en/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html> (visited on 01/25/2022).
- [115] N. TACHIKAWA, K. YAMAUCHI, E. TAKASHIMA, J.-W. PARK, K. DOKKO, and M. WATANABE. „Reversibility of electrochemical reactions of sulfur supported on inverse opal carbon in glyme-Li salt molten complex electrolytes“. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 47.28 (2011), pp. 8157–8159. DOI: 10.1039/C1CC12415C.
- [116] Q. TANG, Z. SHAN, L. WANG, X. QIN, K. ZHU, J. TIAN, and X. LIU. „Nafion coated sulfur–carbon electrode for high performance lithium–sulfur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 246 (2014), pp. 253–259. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.076.



- [117] N. T. K. THANH, N. MACLEAN, and S. MAHIDDINE. „Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution“. In: *Chemical reviews* 114.15 (2014), pp. 7610–7630. DOI: 10.1021/cr400544s.
- [118] S. THIEME, J. BRÜCKNER, I. BAUER, M. OSCHATZ, L. BORCHARDT, H. ALTHUES, and S. KASKEL. „High capacity micro-mesoporous carbon–sulfur nanocomposite cathodes with enhanced cycling stability prepared by a solvent-free procedure“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1.32 (2013), p. 9225. DOI: 10.1039/C3TA10641A.
- [119] S. THIEME, J. BRÜCKNER, A. MEIER, I. BAUER, K. GRUBER, J. KASPAR, A. HELMER, H. ALTHUES, M. SCHMUCK, and S. KASKEL. „A lithium–sulfur full cell with ultralong cycle life: influence of cathode structure and polysulfide additive“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3.7 (2015), pp. 3808–3820. DOI: 10.1039/C4TA06748G.
- [120] S. WALUŚ, C. BARCHASZ, R. BOUCHET, and F. ALLOIN. „Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the Li/S electrochemical mechanism“. In: *Electrochimica Acta* 359 (2020), p. 136944. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136944.
- [121] S. WALUŚ, C. BARCHASZ, R. BOUCHET, J.-C. LEPRÊTRE, J.-F. COLIN, J.-F. MARTIN, E. ELKAÏM, C. BAEHTZ, and F. ALLOIN. „Lithium/Sulfur Batteries Upon Cycling: Structural Modifications and Species Quantification by In Situ and Operando X-Ray Diffraction Spectroscopy“. In: *Advanced Energy Materials* 5.16 (2015), p. 1500165. DOI: 10.1002/aenm.201500165.
- [122] S. WALUŚ, C. BARCHASZ, J.-F. COLIN, J.-F. MARTIN, E. ELKAÏM, J.-C. LEPRÊTRE, and F. ALLOIN. „New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization“. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 49.72 (2013), pp. 7899–7901. DOI: 10.1039/c3cc43766c.
- [123] S. WALUŚ, G. OFFER, I. HUNT, Y. PATEL, T. STOCKLEY, J. WILLIAMS, and R. PURKAYASTHA. „Volumetric expansion of Lithium-Sulfur cell during operation – Fundamental insight into applicable characteristics“. In: *Energy Storage Materials* 10 (2018), pp. 233–245. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.05.017.
- [124] Q. WANG, J. ZHENG, E. WALTER, H. PAN, D. LV, P. ZUO, H. CHEN, Z. D. DENG, B. Y. LIAW, X. YU, X. YANG, J.-G. ZHANG, J. LIU, and J. XIAO. „Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.3 (2015), A474–A478. DOI: 10.1149/2.0851503jes.
- [125] R. E. WHITE, S. E. LORIMER, and R. DARBY. „Prediction of the Current Density at an Electrode at Which Multiple Electrode Reactions Occur under Potentiostatic Control“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 130.5 (1983), pp. 1123–1126. DOI: 10.1149/1.2119900.
- [126] M. WILD and G. OFFER. *Lithium Sulfur Batteries*. Newark: John Wiley & Sons Incorporated, 2019. URL: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5634367>.
- [127] S. XIN, L. GU, N.-H. ZHAO, Y.-X. YIN, L.-J. ZHOU, Y.-G. GUO, and L.-J. WAN. „Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries“. In: *Journal of the American Chemical Society* 134.45 (2012), pp. 18510–18513. DOI: 10.1021/ja308170k.
- [128] S. XIONG, K. XIE, Y. DIAO, and X. HONG. „Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 246 (2014), pp. 840–845. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.041.
- [129] S. XIONG, K. XIE, Y. DIAO, and X. HONG. „On the role of polysulfides for a stable solid electrolyte interphase on the lithium anode cycled in lithium–sulfur batteries“. In: *Journal of Power Sources* 236 (2013), pp. 181–187. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.072.

- [130] S. XIONG, K. XIE, Y. DIAO, and X. HONG. „Properties of surface film on lithium anode with LiNO₃ as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries“. In: *Electrochimica Acta* 83 (2012), pp. 78–86. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.118.
- [131] R. XU, J. LU, and K. AMINE. „Progress in Mechanistic Understanding and Characterization Techniques of Li-S Batteries“. In: *Advanced Energy Materials* 5.16 (2015), p. 1500408. DOI: 10.1002/aenm.201500408.
- [132] W. XU, J. WANG, F. DING, X. CHEN, E. NASYBULIN, Y. ZHANG, and J.-G. ZHANG. „Lithium metal anodes for rechargeable batteries“. In: *Energy Environ. Sci.* 7.2 (2014), pp. 513–537. DOI: 10.1039/C3EE40795K.
- [133] Y.-X. YIN, S. XIN, Y.-G. GUO, and L.-J. WAN. „Lithium-Schwefel-Batterien: Elektrochemie, Materialien und Perspektiven“. In: *Angewandte Chemie* 125.50 (2013), pp. 13426–13441. DOI: 10.1002/ange.201304762.
- [134] G. YUSHIN, R. DASH, J. JAGIELLO, J. E. FISCHER, and Y. GOGOTSI. „Carbide-Derived Carbons: Effect of Pore Size on Hydrogen Uptake and Heat of Adsorption“. In: *Advanced Functional Materials* 16.17 (2006), pp. 2288–2293. DOI: 10.1002/adfm.200500830.
- [135] J.-G. ZHANG, W. XU, and W. A. HENDERSON. *Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries*. Vol. 249. Cham: Springer International Publishing, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-44054-5.
- [136] S. S. ZHANG. „A new finding on the role of LiNO₃ in lithium-sulfur battery“. In: *Journal of Power Sources* 322 (2016), pp. 99–105. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.009.
- [137] S. S. ZHANG. „Effect of Discharge Cutoff Voltage on Reversibility of Lithium/Sulfur Batteries with LiNO₃-Contained Electrolyte“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.7 (2012), A920–A923. DOI: 10.1149/2.002207jes.
- [138] S. S. ZHANG. „Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions“. In: *Journal of Power Sources* 231 (2013), pp. 153–162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.102.
- [139] S. S. ZHANG. „Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery“. In: *Electrochimica Acta* 70 (2012), pp. 344–348. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.03.081.
- [140] T. ZHANG, M. MARINESCU, S. WALUS, P. KOVACIK, and G. J. OFFER. „What Limits the Rate Capability of Li-S Batteries during Discharge: Charge Transfer or Mass Transfer?“ In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.1 (2018), A6001–A6004. DOI: 10.1149/2.0011801jes.
- [141] T. ZHANG, M. MARINESCU, L. O’NEILL, M. WILD, and G. OFFER. „Modeling the voltage loss mechanisms in lithium-sulfur cells: the importance of electrolyte resistance and precipitation kinetics“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 17.35 (2015), pp. 22581–22586. DOI: 10.1039/C5CP03566J.
- [142] T. ZHANG, M. MARINESCU, S. WALUS, and G. J. OFFER. „Modelling transport-limited discharge capacity of lithium-sulfur cells“. In: *Electrochimica Acta* 219 (2016), pp. 502–508. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.10.032.

Anhang

A Datenblatt Lithium-Schwefel-Zelle

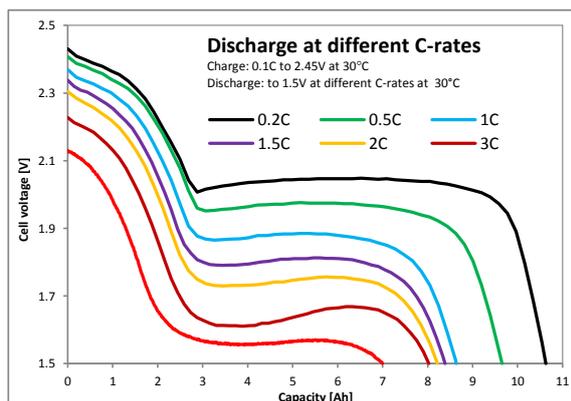
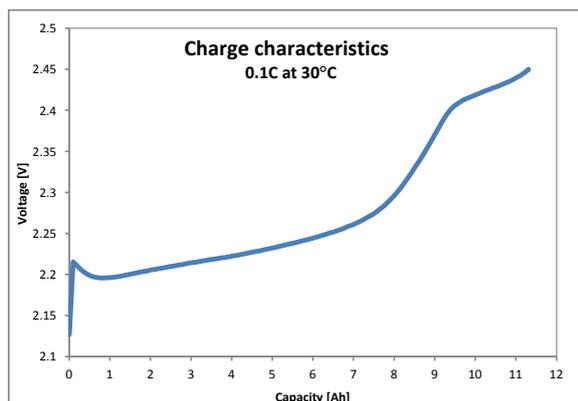
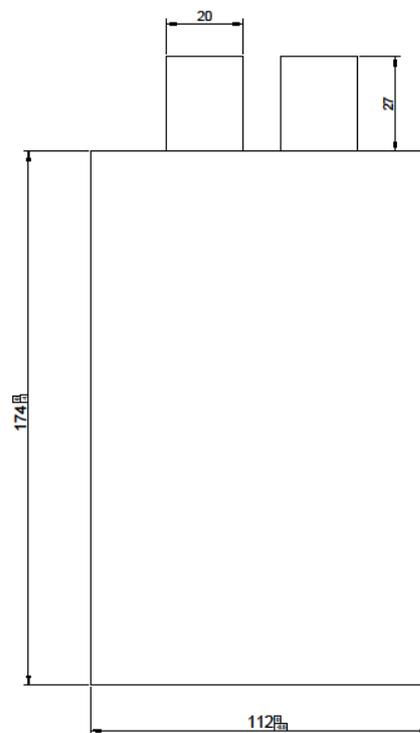


Li-S Cell

DATA SHEET

Model: **POA0122 Long Life V4 10Ah**

Type	Rechargeable Lithium Sulphur Pouch Cell Remarks: Li Metal Anode
Nominal Dimensions (with pouch)	L = 174 mm * W = 112 mm D = 7.3 mm TYP. Tabs size: W = 20 mm, L = 27 mm
Applications	Recommended discharge current 2.3A
Nominal Voltage	2.05V
Capacity	Typical: 10Ah Minimum: 9Ah When discharged at 2.3A to 1.5 V at 30°C
Charging Condition	1.15A to 2.45V at 30°C
Recommended Charging Condition in Applications	Constant current 1.15A at 0.1C Charge termination control recommended: CC stop at 2.45V or 11h max charge time
Clamped Charging Voltage	2.45 V +/- 0.05V
Service Life	100 cycles (80% of typical capacity)
Weight	Approx. 135 g
Impedance at 2 kHz	13 mΩ
Ambient Temperature Range	Charging: 23°C to 80°C Discharging: -5°C to 80°C Storage (1 month): -27°C to 60°C ** Storage (6 month): -27°C to 30°C Storage (1 year): -27°C to 30°C
Note	* without tabs ** ca. 10% irreversible capacity loss at 60°C

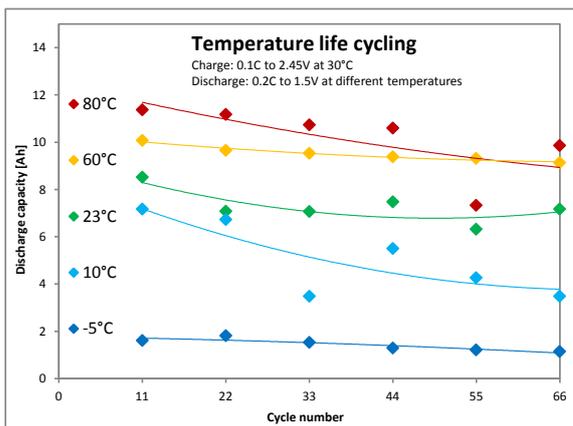
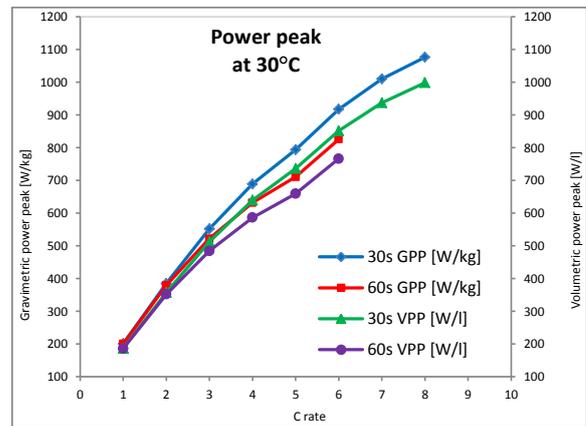
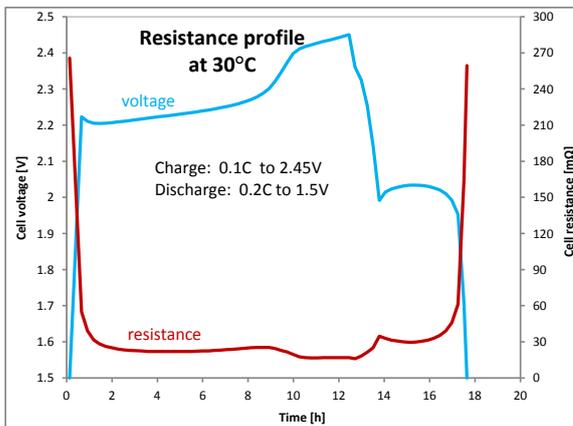
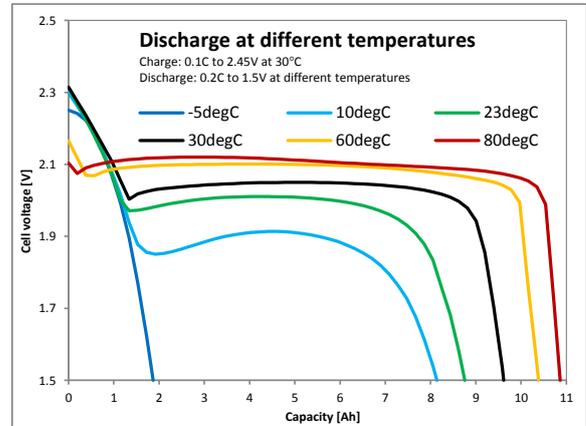
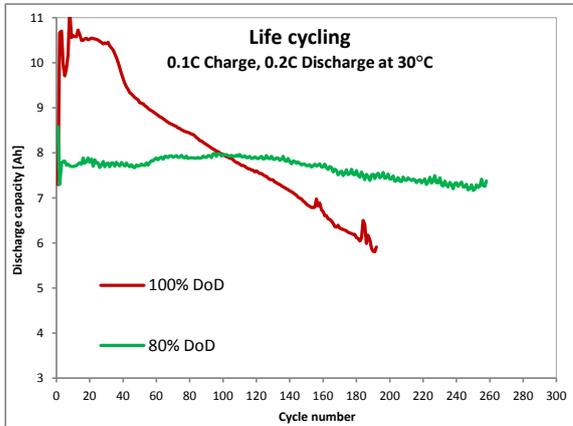


Manufacturer reserves the right to alter or amend the design, model and specification without prior notice.
Copyright@Oxis Energy Ltd. – All rights reserved
Valid on 10 July 2015



Li-S Cell

DATA SHEET



Manufacturer reserves the right to alter or amend the design, model and specification without prior notice.
Copyright@Oxis Energy Ltd. – All rights reserved
Valid on 10 July 2015



B Modellparameter

Tabelle B.1: Konstanten des physikochemischen Li-S-Modell.

Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
F	96485.332	$\frac{As}{mol}$	Faraday Konstante
R	8.3145	$\frac{J}{mol K}$	universelle Gaskonstante
π	3.141593		Kreiszahl
M_{S_8}	256.528	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse S_8
$M_{S_8^{2-}}$	256.528	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse S_8^{2-}
$M_{S_6^{2-}}$	192.396	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse S_6^{2-}
$M_{S_4^{2-}}$	128.264	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse S_4^{2-}
$M_{S_2^{2-}}$	64.132	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse S_2^{2-}
$M_{S^{2-}}$	32.066	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse S^{2-}
M_{Li}	6.941	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse Li
M_{Li^+}	6.941	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse Li^+
M_{Li_2S}	45.948	$\frac{g}{mol}$	Molare Masse Li_2S
ρ_{Li}	0.534	$\frac{g}{cm^3}$	Dichte Li
ρ_{Li_2S}	1.66	$\frac{g}{cm^3}$	Dichte Li_2S
$z_{S_{8,l},S_8^{2-}}$	2		Austauschelektronen Reduktion in Gleichung 5.1 (S_8 nach S_8^{2-})
$z_{S_8^{2-},S_6^{2-}}$	2		Austauschelektronen Reduktion in Gleichung 5.2 (S_8^{2-} nach S_6^{2-})
$z_{S_6^{2-},S_4^{2-}}$	2		Austauschelektronen Reduktion in Gleichung 5.3 (S_6^{2-} nach S_4^{2-})
$z_{S_4^{2-},S_2^{2-}}$	2		Austauschelektronen Reduktion in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-})
$z_{S_2^{2-},S^{2-}}$	2		Austauschelektronen Reduktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S^{2-})
z_{Li,Li^+}	1		Austauschelektronen Oxidation in Gleichung 5.7 (Li nach Li^+)


Tabelle B.2: Modellparameter des physikochemischen Li-S-Modell.

Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
a_{s0}	10000	$\frac{m^2}{m^3}$	spezifische Oberflächen Kathode
V_{cell}	$1 \cdot 10^{-4}$	m^3	Elektrolytvolumen in der Kathode
T_{env}	298	K	Umgebungstemperatur
m_{S_8}	7.3	g	Schwefelbeladung der Zelle
k_p	$7 \cdot 10^{-9}$	$\frac{m}{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit Ausfällung Li_2S
$c_{S_2^-}^S$	$1 \cdot 10^{-3}$	$\frac{mol}{m^3}$	Sättigungskonzentration der S^{2-}
$V_{p,max}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	m^3	maximales Ausfällungsvolumen der Bedeckung mit Li_2S
N_0	$1 \cdot 10^{15}$	$\frac{1}{s}$	Proportionalitätskonstante Keimbildung
Γ	9		exponentielle Proportionalitätskonstante der Keimbildung
$U_{S_8,l,S_8^{2-}}^0$	2.4135	V	Nernstpotential der Reduktion in Gleichung 5.1 (S_8 nach S_8^{2-})
$U_{S_8^{2-},S_6^{2-}}^0$	2.39	V	Nernstpotential der Reduktion in Gleichung 5.2 (S_8^{2-} nach S_6^{2-})
$U_{S_6^{2-},S_4^{2-}}^0$	2.3	V	Nernstpotential der Reduktion in Gleichung 5.3 (S_6^{2-} nach S_4^{2-})
$U_{S_4^{2-},S_2^{2-}}^0$	2.062	V	Nernstpotential der Reduktion in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-})
$U_{S_2^{2-},S_2^{2-}}^0$	1.92	V	Nernstpotential der Reduktion in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S_2^{2-})
U_{Li,Li^+}^0	0.0	V	Nernstpotential der Oxidation in Gleichung 5.7 (Li nach Li^+)
$\alpha_{cat,S_8,l,S_8^{2-}}$	0.5		Ladungsdurchtrittskoeffizient in Gleichung 5.1 (S_8 nach S_8^{2-})
$\alpha_{cat,S_8^{2-},S_6^{2-}}$	0.5		Ladungsdurchtrittskoeffizient in Gleichung 5.2 (S_8^{2-} nach S_6^{2-})
$\alpha_{cat,S_6^{2-},S_4^{2-}}$	0.5		Ladungsdurchtrittskoeffizient in Gleichung 5.3 (S_6^{2-} nach S_4^{2-})
$\alpha_{cat,S_4^{2-},S_2^{2-}}$	0.5		Ladungsdurchtrittskoeffizient in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-})
$\alpha_{cat,S_2^{2-},S_2^{2-}}$	0.5		Ladungsdurchtrittskoeffizient in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S_2^{2-})
$j_0(S_8,l,S_8^{2-})$	10	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte in Gleichung 5.1 (S_8 nach S_8^{2-})
$j_0(S_8^{2-},S_6^{2-})$	3	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte in Gleichung 5.2 (S_8^{2-} nach S_6^{2-})
$j_0(S_6^{2-},S_4^{2-})$	1	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte in Gleichung 5.3 (S_6^{2-} nach S_4^{2-})
$j_0(S_4^{2-},S_2^{2-})$	0.8	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-})
$j_0(S_2^{2-},S_2^{2-})$	0.6	$\frac{A}{m^2}$	Austauschstromdichte in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S_2^{2-})
$j_{lim}(S_8,l,S_8^{2-})$	150	$\frac{A}{m^2}$	Limit Grenzstromdichte (initial) in Gleichung 5.1 (S_8 nach S_8^{2-})
$j_{lim}(S_8^{2-},S_6^{2-})$	90	$\frac{A}{m^2}$	Limit Grenzstromdichte (initial) in Gleichung 5.2 (S_8^{2-} nach S_6^{2-})
$j_{lim}(S_6^{2-},S_4^{2-})$	45	$\frac{A}{m^2}$	Limit Grenzstromdichte (initial) in Gleichung 5.3 (S_6^{2-} nach S_4^{2-})
$j_{lim}(S_4^{2-},S_2^{2-})$	100	$\frac{A}{m^2}$	Limit Grenzstromdichte (initial) in Gleichung 5.4 (S_4^{2-} nach S_2^{2-})
$j_{lim}(S_2^{2-},S_2^{2-})$	15	$\frac{A}{m^2}$	Limit Grenzstromdichte (initial) in Gleichung 5.5 (S_2^{2-} nach S_2^{2-})
$l_{eff,max}$	$5 \cdot 10^{-3}$	m	maximale effektive Weglänge des Transportweges
$Q_{dis,el}$	Messung	Ah	Entladekapazität während der Messung des Elektrolytwiderstand
R_{el}	Messung	Ω	Elektrolytwiderstand $R_{el} = f(Q_{dis}, i_{dis})$
D_{S_8}	$1 \cdot 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient S_8
$D_{S_8^{2-}}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient S_8^{2-}
$D_{S_6^{2-}}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient S_6^{2-}
$D_{S_4^{2-}}$	$8 \cdot 10^{-14}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient S_4^{2-}
$D_{S_2^{2-}}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient S_2^{2-}
$D_{S_2^{2-}}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$\frac{m^2}{s}$	Diffusionskoeffizient S_2^{2-}
k_M	0.2		Proportionalitätskonstante Migrationsspannung
Δx_C	$25 \cdot 10^{-6}$	m	Länge Kathode
Δx_S	$20 \cdot 10^{-6}$	m	Länge Separator