



Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Technische Universität München

Mehrdimensionale elektrochemisch-thermische Modellierung von Lithium-Ionen-Batterien

Dipl.-Ing. Univ. Simon Vincent Erhard

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Rolf Witzmann
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen
2. Prof. Dr. rer. nat. Dirk Uwe Sauer

Die Dissertation wurde am 23.11.16 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 20.04.17 angenommen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die mehrdimensionale orts aufgelöste Simulation von Lithium-Ionen-Batterien erörtert, welche physikochemische, elektrische sowie thermische Effekte beinhaltet. Ferner werden verschiedene Ansätze zur Modellvalidierung erarbeitet und an Zell-Prototypen durchgeführt. Zu Beginn der Arbeit wird die grundlegende Theorie zur Modellbildung umfassend dargestellt. Darin enthalten sind Massentransportphänomene, Elektrodenprozesse sowie das thermische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen. Darauf aufbauend wird eine Modellklasse in der kommerziellen Software Comsol Multiphysics entworfen, die es ermöglicht, die Variablen Konzentration, Potenzial, Stromdichte sowie Temperatur orts aufgelöst innerhalb einer Batterie darzustellen. Die Modellvalidierung wird an einer kommerziellen Pouchbagzelle und zwei Prototypen unter Variation der Stromrate und Umgebungstemperatur vollzogen. Es wird eine Methodik vorgestellt, die anhand der Differenz lokaler Potenziale im Stromableiter der Zelle einen Rückschluss auf die interne Stromdichteverteilung ermöglicht. Die resultierende Modellgüte erweist sich im Kontext zu aktuellen Ergebnissen in der Literatur als äußerst zufriedenstellend und wird im Rahmen dieser Arbeit zur Diskussion der internen Inhomogenität in Lithium-Ionen-Batterien des Typs NMC bzw. LFP/Graphit verwendet.

Abstract

Multi-dimensional spatially resolved modeling of lithium-ion batteries based on depicting local physico-chemical, electrical and thermal mechanisms is discussed within this work. Different approaches to validate simulation results are introduced and characterized with the aid of prototype cells. In the first chapters, the fundamental theories describing the processes of mass transport, electrode kinetics as well as heat transport within lithium-ion batteries are presented. Subsequently, a new type of model class is implemented in the commercial software Comsol Multiphysics. This model type is capable of locally resolving variables such as concentration, potential, current density and temperature within the battery. For purposes of model validation, a commercial cell and two specific prototype cells are investigated by measurement under varying conditions. A novel method of measuring local potentials within the current collector foils of prototype cells is presented for this purpose. Combined with simulation data, the differential signal of local potentials can be used as an indicator for the current density distribution within the cell. The prediction accuracy of the model proved to be considerably high. The simulation results are discussed in terms of inhomogeneities developing in NMC and LFP/graphite batteries during operation.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen an der Technischen Universität München. Finanziert wurde sie aus einem Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Bildung und Forschung sowie einem Förderprojekt des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen, mir die Chance zur Promotion gegeben zu haben. In dieser Zeit wurden mir stets großes Vertrauen und ein reges Interesse am Thema vermittelt. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Hubert Gasteiger danken, dessen inspirierende Denkweise immer zu einem Impuls für das Forschungsvorhaben geführt hat.

Während meiner Promotion ist auch das Team Simulation am Lehrstuhl stetig gewachsen. Es war mir eine große Ehre und Freude, in dieser Konstellation spannende Forschungsfragen zu behandeln, aber zugleich auch diesen intensiven Zusammenhalt zu erleben. Ganz besonders möchte ich mich bei Patrick Osswald, Alexander Rheinfeld und Bernhard Rieger bedanken, die insbesondere in der finalen Phase der Promotion ein Quell von Rückhalt und kritischem Diskurs, aber auch von notwendigem Ausgleich waren.

Einige Umfänge dieser Arbeit wären ohne die Unterstützung unseres hervorragenden Technikers Korbinian Schmidt und dessen Kollegen nicht möglich gewesen. Gleiches gilt für sämtliche studentischen Arbeiten und deren motivierte Autoren. Großer Dank gebührt Eike Höffer, Manuel Haug, Christoph Gass und Yuhui Xiong.

Schließlich wäre ich nicht ans Ziel gelangt, wäre da nicht der Rückhalt meiner Familie: Meiner Frau, meinen Eltern und meinen Geschwistern danke ich vielmals für die stetige und unbedingte Unterstützung.

Simon Vincent Erhard
München, 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangssituation	1
1.2	Zielsetzung	3
1.3	Struktur	3
2	Allgemeine Grundlagen	7
2.1	Lithium-Ionen-Zellen	7
2.2	Finite Elemente-Methode	11
3	Theorie zur Modellentwicklung	13
3.1	Thermodynamischer Hintergrund	13
3.2	Grenzflächen und Elektrodenkinetik	19
3.3	Massen- und Ladungstransport	24
3.4	Poröse Strukturen	30
3.5	Thermisches Verhalten	37
3.6	Bestimmung thermischer Parameter	40
4	Stand der Technik der Modellbildung	43
4.1	Das Newman-Modell	43
4.2	Erweiternde Funktionalitäten	44
4.3	Das NT-Modell	45
4.4	Entwicklung zur mehrdimensionalen Darstellung	45
4.5	Mikrostruktursimulation	46
4.6	Validierungsmethodik an Vollzellen	47
4.7	Abschließende Charakterisierung	48

5	Modellentwicklung	51
5.1	Ursachenanalyse der Inhomogenität in Zellen	51
5.2	Ableitung der Modellstruktur	53
5.3	Das elektrochemische Modell der Zellschicht	55
5.4	Das zweidimensionale Elektrische Modell	59
5.5	Das dreidimensionale Thermische Modell	61
5.6	Randbedingungen und Kopplungen	63
5.7	Gleichungsübersicht	71
5.8	Implementierung und Lösungsverfahren	71
5.9	Diskretisierungsanalyse der Modellkopplung	73
6	Modellvalidierung	83
6.1	Charakterisierung der Validierungsvariablen	83
6.2	Einfluss der thermischen Randbedingungen	85
6.3	Kommerzielle Pouchzelle	95
6.4	Modifizierte kommerzielle Rundzellen	99
6.5	Diskussion zur Modellvalidierung	112
6.6	Multi-Tab-Zelle	114
7	Weiterführende Modellbildung	121
7.1	Mikrostrukturen	121
7.2	Partikelradienverteilungen	124
7.3	Phasenwandbewegungen in LFP	125
7.4	Impedanzmodellierung	126
7.5	Relaxationsmodellierung	127
7.6	Einfluss der Ruhespannungskennlinie	128
7.7	Alterungsmodellierung	129
8	Zusammenfassung	135
A	Tortuositätsbeziehungen	159
B	Referenzparametersatz	163

B.1	Ruhespannungskennlinien	163
B.2	Auslegung der Elektroden	164
B.3	Parameterstudie	164
C	Thermoprüfstand	167
D	Ergänzte Parameter	171

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle	8
2.2	Darstellung der Gehäuseformen	9
2.3	Vergleich aktueller Elektrodenmaterialien	11
2.4	Polynomiale Approximation	12
3.1	Reaktions-Gibbs-Energie	18
3.2	Modelle der Doppelschicht	20
3.3	Längenskalen der Doppelschicht	20
3.4	Butler-Volmer-Kinetik	23
3.5	Struktur einer LFP-Elektrode	32
3.6	Volumenanteile einer Elektrode	32
3.7	Schematische Darstellung der Tortuosität einer porösen Schicht	33
3.8	Phasenbewegung im Wirtsgitter	36
3.9	Berechnung effektiver Wärmeleitfähigkeiten	41
4.1	Schematische Darstellung des Newman-Modells	44
4.2	Ableitung einer dreidimensionalen Elektrodenstruktur	47
4.3	Modellkategorisierung	49
5.1	Darstellung der Modellebenen	52
5.2	Darstellung der Sub-Modelle	54
5.3	Darstellung der elektrochemischen Modells	58
5.4	Darstellung des elektrischen Modells	61
5.5	Darstellung des thermischen Modells	63
5.6	Darstellung der elektrochemisch-elektrischen Kopplung	65

5.7	Darstellung der Randbedingungen an den Tabs	65
5.8	Darstellung der elektro-thermischen Kopplung	66
5.9	Abschätzung des thermischen Gradienten (prismatisch)	68
5.10	Darstellung der thermischen Randbedingungen	70
5.11	Abschätzung des thermischen Gradienten (rund)	71
5.12	Polarisationskennlinie des elektrochemischen Modells	76
5.13	Darstellung des einlagigen Zellstreifenmodells	78
5.14	Abhängigkeit des Fehlers zur Stromrate	79
5.15	Abhängigkeit des Fehlers zum Ladezustand	80
5.16	Polarisationskennlinie in Abhängigkeit der Temperatur	81
6.1	Variablen bei der Validierung	84
6.2	Ansicht des Thermoprüfstands	86
6.3	Zellhalterung des Thermoprüfstands.	86
6.4	Zellkontaktierung im Thermoprüfstand	87
6.5	40 Ah NMC-LMO/C Pouchzelle von Enertech	88
6.6	Kontaktwiderstand in Abhängigkeit zur Hilumin-Anzahl	89
6.7	Einschwingprozess bei quasi-stationärer Messung	89
6.8	Thermographiemessung bei quasi-stationärer Belastung (1/2)	91
6.9	Thermographiemessung bei quasi-stationärer Belastung (2/2)	92
6.10	Thermographiemessung bei dynamischer Belastung (1/2)	93
6.11	Thermographiemessung bei dynamischer Belastung (2/2)	94
6.12	Vergleich von Messung und Simulation der Enertech-Zelle – Temperatur	97
6.13	Vergleich von Messung und Simulation der Enertech-Zelle – Spannung	98
6.14	Darstellung des Potenzialabfalls	100
6.15	Darstellung der geöffneten Zelle	101
6.16	Schematische Darstellung der Modifikation der Zelle	101
6.17	Schematische Darstellung der Tabanordnung der Zelle	102
6.18	Vergleichsmessung von ursprünglicher und modifizierter Zelle	103
6.19	Vergleich des Alterungsverhaltens	104
6.20	Vergleich des thermischen Verhaltens	104

6.21	Schematische Darstellung der Diskretisierung	105
6.22	Schematische Darstellung des thermischen Modells	106
6.23	Modellvalidierung: Absolutspannungen	108
6.24	Modellvalidierung: Differenzspannungen	109
6.25	Modellvalidierung: Temperaturen	110
6.26	Modellanalyse: Stromdichteverteilung	111
6.27	Eingangsparameter gegenüber Messvariablen	113
6.28	Aufbau der Multi-Tab-Zelle	115
6.29	Messprinzip der Multi-Tab-Zelle	115
6.30	Vermessung der Multi-Tab-Zelle	116
6.31	Validierung an der Multi-Tab-Zelle: C-Raten	117
6.32	Validierung an der Multi-Tab-Zelle: Temperatur	118
6.33	Ladezustandsanalyse an der Multi-Tab-Zelle	120
7.1	Mikrostrukturen	122
7.2	Ergebnis der Mikrostruktursimulation	123
7.3	Vergleich von Mikrostruktur und homogenisiertem Modell	123
7.4	SOC-Verlauf im Newman-Modell mit einem Partikel	124
7.5	SOC-Verlauf im Newman-Modell mit vier Partikeln	124
7.6	Simulierte Phasenwandbewegung in LFP	125
7.7	Schematische Darstellung der Phasenwandbewegung in LFP	125
7.8	Simuliertes Impedanzspektrum	126
7.9	Darstellung von Messung und Simulation der Impedanzrelaxation	128
7.10	Erklärung der künstlichen OCV-Profile	129
7.11	Resultierende Stromdichteverteilung der OCV-Analyse	130
7.12	Vergleich von Alterungssimulation und -messung	131
C.1	Systemübersicht des Thermoprüfstands	168
C.2	Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten vom Turbinenluftstrom	169
C.3	Messung der lokalen Strömungsgeschwindigkeit	169
D.1	Vergleich von Messung und Simulation der Enertech-Zelle	175

Tabellenverzeichnis

2.1	Interkalationsmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen	10
5.1	Zusammenfassung sämtlicher Modellgleichungen	72
5.2	Referenzparametersatz	75
5.3	Parameter der Stromableiterdomäne	77
7.1	Modellgleichungen zur Beschreibung des SEI-Wachstums	132
A.1	Zusammenfassung der Porosität-Tortuosität-Beziehungen	160
A.2	Übersicht der Bruggemanparametrierung	161
B.1	Ergebnis der Parameterstudie	165
D.1	Modellparameter der Enertech-Zelle	172
D.2	Modellparameter der ANR26650	173
D.3	Modellparameter der Multi-Tab-Zelle	174

Symbolverzeichnis

Variablen

α	Ladungsdurchtrittskoeffizient	
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
α_B	Bruggemanexponent	
β	Symmetriefaktor	
γ	Molaler Aktivitätskoeffizient	
ϵ	Emissionskoeffizient	
ϵ	Volumenanteil	
η	Überpotenzial der Reaktion	V
Θ	Wirtsgitterstelle	
κ	Ionische Leitfähigkeit	S m^{-1}
λ	Aktivität	
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ^θ	Proportionalitätskonstante	kg mol^{-1}
Λ_{eq}	Äquivalentleitfähigkeit	$\text{S m}^3 \text{mol}^{-1}$
μ	Chemisches Potential	J mol^{-1}
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	
ν	Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ξ	Reaktionskoordinate	
ρ	Dichte	g cm^{-3}
σ	Elektronische Leitfähigkeit	S m^{-1}
τ	Tortuosität	
φ, Φ, Φ	Potenzial	V
χ	Volumenskalierungsfaktor	
Ω	Domäne	
A	Fläche	m^2
a^θ	Proportionalitätskonstante	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
a_s	Spezifische Oberfläche	m^{-1}
c	Konzentration bzw. Molarität	mol m^{-3}
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Diffusionskonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
f	Molarer Aktivitätskoeffizient	
f_\pm	Mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient	
G	Gibbs-Energie	J

h	Höhe	m
H	Enthalpie	J
i, \mathbf{i}	Stromdichte	A m^{-2}
i_0	Austauschstromdichte	A m^{-2}
I	Strom	A
j_n	Molare Flussdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Reaktionsratenkonstante	m s^{-1}
K	Reibungskoeffizient	Js m^{-5}
l	Länge	m
L	Charakteristische Länge	m
m	Molalität	mol kg^{-1}
n	Anzahl übertragener Elektronen	
n	Stoffmenge	mol
\mathbf{n}	Normalenvektor	
n_{layer}	Anzahl von Zellschichten im Elektrodenstapel	
\mathbf{N}	Flussdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
N_M	MacMullin-Zahl	
Nu	Nusselt-Zahl	
p	Druck	Pa
Pr	Prandtl-Zahl	
q	Wärmefluss	W m^{-2}
q	Thermischer Quellterm	W m^{-3}
$\dot{\mathbf{q}}$	Wärmestromdichte	W m^{-2}
Q	Ladung	C
r	Quellterm	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_p	Partikelradius	m
Re	Reynolds-Zahl	
s	Stöchiometrischer Koeffizient	
S	Entropie	J
t	Schichtdicke	m
t	Transferenzzahl	
t'	Transportzahl	
T	Temperatur	K
u	Beweglichkeit	$\text{m}^2 \text{mol J}^{-1} \text{s}^{-1}$
U	Innere Energie	J
\mathbf{v}	Geschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
w	Charakteristische Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
w	Breite	m
d_w	Verrichtete Arbeit	J
z	Ladungszahl	

Superskripte & Indices

+	Dem Kation zugehörig
-	Dem Anion zugehörig
*	Reinstoff

∞	Ideal, unendlich verdünnt
0	Anfangs- oder Standardwert
00	Gleichgewichtszustand (Nernstpotenzial)
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
<i>a</i>	Anodisch
<i>add</i>	Zusätzlich (engl. <i>additional</i>)
AM	Aktivmaterial
<i>avg</i>	Durchschnittlich (engl. <i>average</i>)
<i>c</i>	Konvektion (engl. <i>convection</i>)
<i>c</i>	kathodisch (engl. <i>cathodic</i>)
CC	Stromableiter (engl. <i>current collector</i>)
<i>cell</i>	Zelle (engl. <i>cell</i>)
<i>comb</i>	Kombiniert (engl. <i>combined</i>)
<i>d</i>	Diffusion
<i>dl</i>	Doppelschicht (engl. <i>double layer</i>)
<i>edge</i>	Kante (engl. <i>edge</i>)
<i>eff</i>	Effektivwert
<i>el</i>	Elektrolyt
<i>eq</i>	Äquivalent
<i>h</i>	Wärme (engl. <i>heat</i>)
<i>irrev</i>	Irreversibel
<i>k</i>	Diskretisierung
<i>konv</i>	Konvektiv
<i>l</i>	Flüssige Phase (engl. <i>liquid</i>)
<i>left</i>	Links (engl. <i>left</i>)
<i>m</i>	Diskretisierung
<i>m</i>	Migration
<i>max</i>	Maximal
<i>n</i>	Negativ
<i>na</i>	Nicht aktiv
<i>neg</i>	Negative Elektrode
OCV	Ruhespannung (engl. <i>open-circuit voltage</i>)
PCM	Physikochemisches Modell
<i>pol</i>	Polarisation
<i>pos</i>	Positive Elektrode
<i>p</i>	Positiv
<i>r</i>	Reaktion
<i>rad</i>	Strahlung (engl. <i>radiation</i>)
<i>ref</i>	Referenz
<i>rev</i>	Reversibel
<i>right</i>	Rechts (engl. <i>right</i>)
<i>s</i>	Feste Phase (engl. <i>solid</i>)
<i>sep</i>	Separator
<i>stack</i>	Elektrodenstapel (engl. <i>stack</i>)
<i>surf</i>	Oberfläche (engl. <i>surface</i>)
<i>tab</i>	Anschlussstab

<i>th</i>	Thermisch
<i>tot</i>	Total
<i>V</i>	Volumen

Konstanten

<i>F</i>	Faraday-Konstante	C mol ⁻¹
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
<i>σ_B</i>	Stefan-Boltzmann-Konstante	W m ⁻² K ⁻⁴

1

Einleitung

Um dem Leser den idealen Einstieg in diese Arbeit zu ermöglichen, wird die Ausgangssituation in Bezug auf Lithium-Ionen-Technologie und orts aufgelöste Modelle zusammengefasst. Daraus wird die Zielsetzung dieser Arbeit abgeleitet. Abschließend wird kurz die Struktur der Ausarbeitung erläutert. Um dem Leser den Überblick zu erleichtern, ist zudem eine Abbildung am Ende dieses Kapitels eingefügt, welche die wesentlichen Leitfragen dieser Arbeit mit der Seitenzahl korreliert.

1.1 Ausgangssituation

Elektrochemische Energiespeicher stellen im energiepolitischen Kontext ein wichtiges Werkzeug dar. Sie dienen zur Speicherung von elektrischer Energie für verschiedene Anwendungsfälle. Diese liegen entweder im stationären oder im mobilen Anwendungsbereich. Die Elektromobilität ist ein erweiterter Anwendungsfall zu batteriebetriebenen Mobilgeräten, da hier der Speicher zur Fortbewegung dient. Im Hinblick auf die Energiedichte sind häufig Lithium-Ionen-basierte Systeme insbesondere im mobilen Betriebsszenario wiederzufinden.

Die kommerzielle Umsetzung der Lithium-Ionen-Technologie geht auf die frühen Neunzigerjahre zurück, als Sony den ersten Handyakkumulator präsentierte und anbot [1]. Von diesem Zeitpunkt an haben sich Lithium-Ionen-Zellen im Markt für mobile Anwendergeräte (Videorekorder, Telefone, Werkzeuge sowie Laptops) gegenüber den gängigen Technologien wie Nickel-Metallhydrid durchgesetzt [2, 3]. Die meistverkauften Zellformate für die heutigen Anwendungen sind entweder Rundzellen oder prismatische Bauformen. Erstere finden häufig Anwendung in Laptop- oder Werkzeugakkumulatoren, letztere in Mobiltelefonen und anderen Anwendungen mit beschränktem Volumen. Die meistverwendeten Aktivmaterialien sind graphitbasierte Elektroden auf der Anodenseite sowie Metalloxide aus den Komponenten Kobalt, Nickel, Aluminium und Mangan [2–4]. Das als sicher geltende Lithiumeisenphosphat (LFP) erfreut sich ebenso einer wachsenden Beliebtheit [4].

Seit etwa zehn Jahren findet zunehmend die Integration von Lithium-Ionen-Systemen in Kraftfahrzeugen statt. Dabei wird über den Grad der Elektrifizierung des Antriebsstranges kategorisiert, welcher von milder Hybridisierung (*Hybrid Electric Vehicle*, HEV) über ladbare Hybridfahrzeuge mit einer elektrischen Reichweite von 10 bis 60 km (*Plug-in Hybrid Electric Vehicle*, PHEV) bis hin zu rein elektrisch betriebenen Fahrzeugen (*Battery Electric Vehicle*, BEV) reicht. Gerade in diesem Anwendungsfeld wird aufgrund der steigenden Reichweitenforderung zur Energiedichtenmaximierung gedrängt. Häufig wird dazu die Batteriegröße derart optimiert, dass passive Bauteile wie Gehäuse, Terminal und Abdichtung prozentual an Effekt verlieren. Mit dieser Skalierung bzw. Vergrößerung werden allerdings Inhomogenitäten innerhalb der Zelle in Kauf genommen. Diese gehen zurück auf verlängerte thermische und elektrische Transportwege und können zu einer inhomogenen Stromdichte, einem ungleichen Ladezustand sowie einem stärker ausgeprägten Temperaturgradienten führen. Bezieht man die Randbedingungen bei der Integration solcher Batterien in Modulen oder Packs mit ein, ergeben sich stärkere Abhängigkeiten zu der Güte der elektrischen und thermischen Anbindung.

Um diese Skalierungseffekte für größere Zellen adäquat charakterisieren zu können, wären umfassende Messungen für jeden spezifischen Einzelfall notwendig. Das ist allerdings in der Praxis nur bedingt umsetzbar, da viele lokale Größen innerhalb der Mikrostruktur von Lithium-Ionen-Zellen nicht direkt messbar sind und darüber hinaus ein großer Aufwand an Messkapazität entstünde. Somit können alternative Lösungsansätze zur optimierten Auslegung eines Batteriesystems herangezogen werden. Computergestützte Simulationen können dabei helfen, zum einen sämtliche Variablen abzubilden und zum anderen die benötigten Ressourcen deutlich zu reduzieren. Ist eine Simulation der gewünschten Problemstellung adäquat angepasst, kann sie den Optimierungsprozess deutlich beschleunigen. Natürlich setzt das voraus, dass das entwickelte Modell validiert ist.

In der Literatur gibt es bereits eine Vielzahl an etablierten Modellen für Lithium-Ionen-Zellen. In den häufigsten Fällen handelt es sich um Modelle, die Entladekennlinien unter gewissen Randbedingungen berechnen. Damit können Optimierungen hinsichtlich der Zellparameter durchgeführt werden. Häufig werden auch Nebenreaktionen wie Alterungseffekte implementiert, um Aussagen über die Lebensdauer treffen zu können. Zumeist werden als Modellierungsobjekte allerdings Zellen im Labormaßstab herangezogen, weniger oft kommen großformatige kommerzielle Zellen zum Einsatz. Da gerade in den großformatigen Zellen mit deutlichen Inhomogenitäten zu rechnen ist, sind hier orts aufgelöste, detaillierte Modelle unabdingbar. Es zeigt sich in der Literatur, dass die Modellierung großformatiger Zellen von zwei Aspekten geprägt ist. Erstens werden selten sämtliche Prozesse auf Mikrostrukturebene bei gleichzeitiger Modellierung auf Batterieebene abgebildet. Zweitens gibt es bis dato keine Validierung solcher Modelle, die nicht auf der Verwendung der Batteriespannung an den Terminals sowie der Oberflächentemperatur basiert.

In diesem Sinne stellt diese Arbeit die methodische Entwicklung eines orts aufgelösten Modells zur Darstellung der lokalen Stromdichte, Ladezustände sowie der Temperatur in einer großformatigen Lithium-Ionen-Batterie dar. Die Bedingung an das Modell ist, dass die Simulation zumindest in der gleichen Zeitskala wie die Messung liegt, ohne dabei unübliche Rechenleistungen zu benötigen. Dafür wird die eigentliche Problemstellung auf Sub-Modelle reduziert, die über effiziente Kopplungsoperatoren wieder eine Gesamtinformation liefern. Das ist notwendig, da eine Betrachtung vom Mikro- bis zum Zentimeterbereich im Kontinuum extrem rechenintensiv wäre. Ferner wird in dieser Arbeit das entwickelte Modell vali-

diert. Dazu wird zum einen der Einfluss der Randbedingungen während der Messung auf ein bekanntes Minimum reduziert. Zudem wird eine neuartige Methode dargestellt, die lokale Potenziale innerhalb der Zelle als erweiterte örtliche Messauflösung nutzt. Es zeigt sich, dass dieser Weg eine vielversprechende Variante darstellt, die Güte von Validierungsmessungen zu steigern.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll ein orts aufgelöstes Modell entstehen, welches die grundlegenden elektrochemischen, elektrischen sowie thermischen Prozesse innerhalb einer Lithium-Ionen-Batterie detailliert beschreibt und mittels methodischer Validierung auf den Anwendungsfall überprüft wird. Als Basis dafür sollen die Identifikation und die Erläuterung der notwendigen Grundlagen einer elektrochemischen Zelle vollzogen werden.

Im Kontrast zur anwendungsorientierten Ersatzschaltbildmodellierung sollen primär physikalische Erhaltungssätze zur Gesamtbeschreibung dienen, um den Bezug von physikalisch relevanten Parametern zu beobachtbarem Phänomen zu bewahren. Um die örtliche Inhomogenität verschiedener Zellvariablen abbilden zu können, wird zuerst die resultierende Abweichung kategorisiert. Darauf basierend kann sowohl der Einfluss auf das makroskopische Zellverhalten abgeschätzt als auch die Diskretisierung der örtlichen Auflösung effizient gestaltet werden.

Im Kern dieser Arbeit steht der Aufbau des orts aufgelösten Modells. Dafür werden die notwendigen Modellannahmen sowie -kopplungsmechanismen erarbeitet und charakterisiert. Um die Funktionalität dieses Modells zu überprüfen, werden Validierungsmessungen sowohl an kommerziellen Zellen als auch an spezifischen Prototypen vollzogen. Dabei sollen insbesondere physikalische Größen verwendet werden, die Aufschluss über das interne Zellverhalten geben.

1.3 Struktur

Wesentliche Kernaussagen dieser Arbeit werden in Form einer stichpunktartigen Liste am Ende eines Abschnitts zusammengefasst. Viele Indices und Superskripte sind dem Englischen entnommen, um den Bezug zu bereits publizierten englischsprachigen Veröffentlichungen bzw. der internationalen Literatur zu erleichtern.

Die Struktur dieser Ausarbeitung ist wie folgt aufgebaut (siehe nachfolgende Abbildung):

- Zu Beginn wird in Kapitel 2 ein kurzer Überblick zu Lithium-Ionen-Zellen gegeben. Darin werden der Aufbau, die Funktionsweise sowie die populären Aktivmaterialien kurz charakterisiert. Zudem wird bündig die Finite Elemente-Methode (FEM) erläutert. Diese wird verwendet, um das resultierende Modellgleichungssystem lösen zu können.
- Kapitel 3 stellt die Grundlagen der Modellbildung an elektrochemischen Zellen dar. Hier werden die wesentlichen Prozesse innerhalb elektrochemischer Zellen im Allgemeinen beschrieben und eine Modellierungsmöglichkeit dieser dargestellt. Das reicht

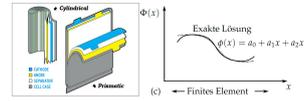
von der grundlegenden Thermodynamik über die Transportprozesse hin zur Homogenisierung einer porösen Mikrostruktur.

- In Kapitel 4 wird der aktuelle Stand der Technik von Modellentwicklungen, Simulationen und Validierungsmethodik kategorisiert.
- Kapitel 5 stellt die Modellentwicklung und dessen Analyse dar. Darin enthalten sind die entwickelten Sub-Modelle sowie die Analyse der zugrundeliegenden Diskretisierung.
- Zuletzt wird in Kapitel 6 die Validierung des Modells vollzogen. Dabei wird zuerst charakterisiert, welche Randbedingungen Einfluss auf die Messung haben und wie diese kontrolliert werden können. Anschließend wird eine neuartige Methodik erläutert, mit der die Validierungsgüte deutlich erhöht werden kann.
- Abgerundet wird diese Arbeit durch in Kapitel 7 aufgeführte Implementierungsmöglichkeiten in die vorgestellte Modellumgebung, die für eine zukünftige Anwendung dieses Modells dienen.

Struktur dieser Arbeit

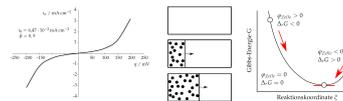
Einführung

Grundlagen (S. 7)



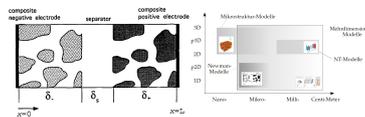
Wie funktionieren Batterien? Was ist die FEM?

Modelltheorie (S. 13)



Welche Modellierungsgrundlagen sind notwendig?

Aktueller Stand (S. 43)



Was ist der Stand der Technik im Simulationsbereich?

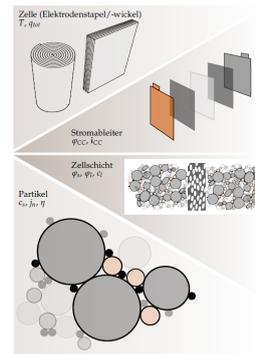
Hauptteil

Modellentwicklung (S. 51)

1D Elektrochemisch (S. 55)

2D Elektrisch (S. 59)

3D Thermisch (S. 61)



Welche Sub-Modelle sind notwendig?
Wie werden diese gekoppelt?

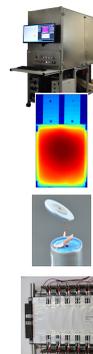
Modellvalidierung (S. 83)

Prüfumgebung (S. 85)

Kommerzielle Zelle (S. 95)

Modifizierte Zelle (S. 99)

Multi-Tab-Zelle (S. 114)



Welche Randbedingungen sind kontrollierbar?

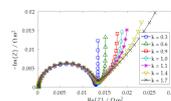
Gewöhnliche Modellvalidierung: Welche Probleme verbleiben?

Wie funktioniert die Methode der lokalen Potentiale?

Wie kann diese Methode optimiert werden?

Ergänzung

Zusatzfunktionen (S. 121)



Was kann in der Modellumgebung ergänzt werden?

2

Allgemeine Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die wesentlichen Grundlagen zu Lithium-Ionen-Zellen dar. Darin beschrieben werden deren Aufbau, Funktionsweise und die relevanten Aktivmaterialien aus Forschung und Anwendung. Zudem wird die Finite Elemente-Methode (FEM) dargestellt, welche die Basis für die Lösung der Modellgleichungen darstellt.

2.1 Lithium-Ionen-Zellen

Für diese Arbeit relevant sind der Aufbau und die Struktur von handelsüblichen Lithium-Ionen-Batterien, deren grundlegendes Wirkprinzip sowie aktuell verwendete Elektrodenmaterialien. Diese stellen natürlich nur einen Ausschnitt aus der Vielzahl möglicher Elektrodenkombinationen dar und decken keinesfalls aktuelle Bestrebungen in Bezug auf sogenannte Hochvolt-Materialien oder siliziumbasierte Elektroden dar.

2.1.1 Aufbau

Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht aus zwei porösen Elektroden, Elektrolyt und einem porösen Separator zwischen den Elektroden, um interne Elektronenleitung zwischen diesen zu unterbinden [2, 4, 5]. Der Elektrolyt befindet sich in den Domänen Elektrode und Separator, da diese als poröse Strukturen aufgebaut sind. Damit kann eine große Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt erzeugt werden, an der die Reaktion stattfinden kann. Eine Batterie stellt eine Verschaltung von Zellen dar. Diese Definition ist aber nicht überall konsistent, sodass Batterie auch für einzelne Zellen verwendet wird.

Die Elektrode einer Lithium-Ionen-Zelle lässt sich ferner in deren Beschichtung (Komposit) und den Stromableiter unterteilen. Der Stromableiter sollte eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen und unter den in der Zelle bestehenden Randbedingungen elektrochemisch

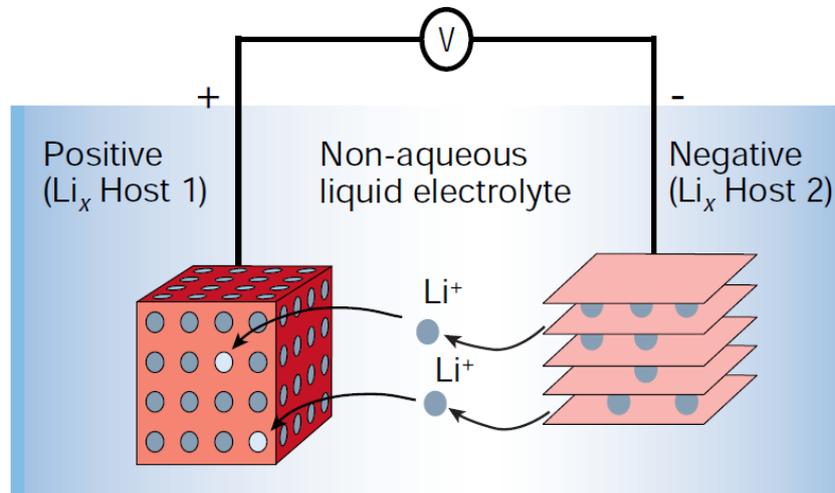


Abbildung 2.1 – Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle mit Interkalationselektroden, gezeigt im Entladefall. [6]

stabil sein [4]. Auf der positiven Elektroden­seite wird häufig Aluminium, auf der negativen Elektroden­seite Kupfer verwendet. Das im Komposit enthaltene Aktivmaterial dient der Ladungsspeicherung. Der enthaltene Binder erfüllt die Aufgabe mechanischer Integrität und Additive oder Beschichtungen helfen, die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Der Elektrolyt ist organischer Natur, da Wasser den hohen Potenzialen der verwendeten Elektroden nicht standhalten würde und auftretende Nebenreaktionen den Betrieb quasi unmöglich machen. Zumeist wird ein Leitsalz wie LiPF_6 in einer Mischung aus verschiedenen Carbonaten wie EMC, DMC oder EC verwendet [4, 5]. Additive erfüllen meist den Zweck einer spezifischen Lebensdauer- bzw. Sicherheitsoptimierung [7].

Wird vom Separator keine mechanische Stabilität gefordert, ist dieser meist als eine Mono- oder Tri-Layer-Schicht aus Polyethylen (PE) und/oder Polypropylen (PP) aufgebaut [4]. Bei Tri-Layer-Separatoren wird eine sinnvolle Kombination (PP/PE/PP) ausgewählt, um beispielsweise den Schmelzpunkt der mittleren Schicht so anzusetzen, dass dieser im Sicherheitsfall den Ionenfluss unterbricht (*shutdown*), die äußeren Schichten aber stabil bleiben. In Pouchzellen können auch andere Formen von Separatoren vorkommen, beispielsweise Gel- oder Polymerelektrolyte [4]. In ersteren sorgen Zusätze für eine gelartige Konsistenz, die die Adhäsion zwischen Elektrode und Separator erhöhen sowie mechanische Stabilität mit sich bringen. In zweiteren dient das Polymer als vernetzende Struktur, das mit einem flüssigen Elektrolyt angefüllt ist.

Diese Mindesteinheit aus zwei Elektroden, Elektrolyt und Separator wird in ein Gehäuse eingebracht. Dabei gibt es zwei häufige Bauformen, prismatische und zylindrische Zellen. Ferner gibt es noch Knopfzellen sowie Pouch-Zellen, eine Form der prismatischen Zellen mit einer verstärkten Folie als Verpackung. Um die Energiedichte zu maximieren, werden häufig doppelseitig beschichtete Stromableiter verwendet. In zylindrischen Zellen würden diese beiden Elektroden, mit zwei Separatoren getrennt, gewickelt. In prismatischen Zellen wird entweder ebenfalls gewickelt, meist mit elliptischer Ausprägung, oder abwechselnd gestapelt. Die Elektroden an den Enden des Stapels werden oft nur einseitig beschichtet ausgeführt. Abbildung

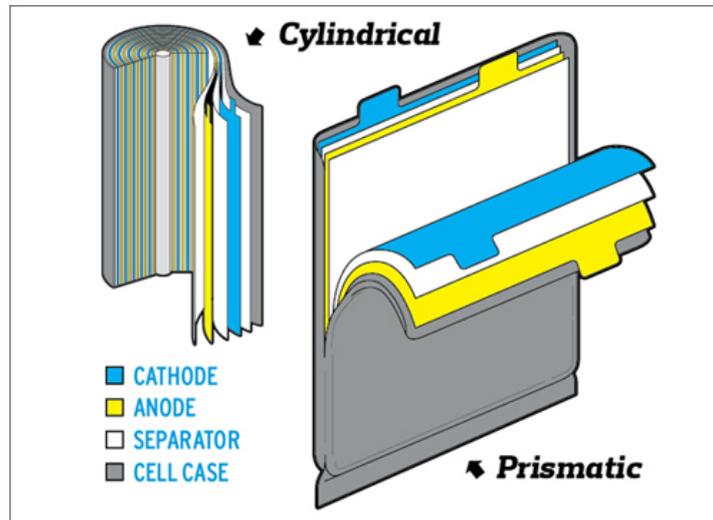


Abbildung 2.2 – Darstellung der Gehäuseformen: Zylindrische Zellen bestehend aus einem Wickel von zwei Elektroden im linken Teil der Abbildung, Prismatische gestapelte Zellen im rechten Teil der Abbildung. [8]

2.2 stellt schematisch die in dieser Arbeit relevanten Gehäuseformen, zylindrische gewickelte sowie prismatische gestapelte Zellen, dar.

Zusätzlich können Sicherheitseinrichtungen in die Zelle eingebracht werden. Darunter fallen Stromunterbrechungseinheiten (CID, *circuit/current interruption device*) oder PTC-Elemente (*positive temperature coefficient*) [2,5]. CID unterbrechen den Strom bei Überdruck, PTC begrenzen diesen durch einen positiven Widerstandskoeffizienten gegenüber der Temperatur. Häufig wird zudem ein Überdruck- bzw. Berstventil eingebaut, das die Zelle vor der Explosion bei Überdruck schützen soll [5].

Der meistverkaufte Zelltyp ist eine 18650-Zelle (Radius: 18 mm, Höhe: 65 mm), die ihren ursprünglichen Zweck in der Verbraucherelektronik hatte, heute allerdings auch für stationäre oder mobile Anwendungen eingesetzt wird [3]. In einigen automobilen Anwendungen wird aufgrund des geringeren Anteils der passiven Elemente (Gehäuse, Sicherheitseinrichtungen) auf Pouch-Zellen zurückgegriffen. Diese werden dann durch proprietäre Gehäuse geschützt, die mehrere verschaltete Zellen enthalten.

2.1.2 Funktionsprinzip

Im Entladefall einer Lithium-Ionen-Zelle dient eine Elektrode als Elektronendonator, die andere als Elektronenakzeptor für den Laststromkreis. Die Elektronenabgabe (Oxidation) findet an der Anode statt, die Elektronenaufnahme (Reduktion) an der Kathode [9]. Im Entladefall ist die positivere Elektrode die Kathode [9–13]. In Fachkreisen wird die Konvention erhalten, dass die positive Elektrode stets als Kathode bezeichnet wird, unabhängig von der Reaktionsrichtung [2, 5]. Die Referenzelektrode für Lithium-Ionen-Elektroden ist metallisches Lithium selbst.

Das zentrale Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle ist die Interkalation (lat. *intercalare*, einschieben) [4, 5, 14]. Lithium-Ionen lagern sich während der Reaktion in die Elektrode ein

oder aus, die Elektrode dient dabei als Wirtsgitter. An einer Elektrode läuft also eine Reaktion nach dem Muster



ab. Darin kann Θ als eine freie und $\text{Li}\Theta$ als besetzte Wirtsgitterstelle betrachtet werden. Wie sich Lithium-Ionen in die Gitterstruktur eingliedern, hängt vom jeweiligen Material und dessen Molekülstruktur ab. Dabei können auch Phasenwechsel und Restrukturierungsprozesse im Wirtsgitter angestoßen werden. Diese Prozesse sind charakteristisch für die Spannungslage, die Leistungsfähigkeit sowie das Alterungsverhalten des Materials.

Der Elektrolyt dient dabei als Transporteur der Lithium-Ionen von der einen Elektrode zur anderen. Dieser ist sowohl in der porösen Elektrode als auch in dem porösen Separator enthalten. Der Separator dient dabei als elektronische Trennung der Elektroden, wobei ein ionischer Pfad über den Elektrolyten bestehen bleibt. Im Elektrolyten werden durch die Transportprozesse Ladungen von der einen Elektrode zur anderen übertragen.

Bei der Erstintegration und der anschließenden Ladung einer Zelle können Deckschichten an den Grenzflächen der Elektroden entstehen, sogenannte Solid Electrolyte Interphases (SEI). Das ist ein potenzialbedingter elektrochemischer Prozess, der primär von den Elektrolyteigenschaften abhängt [2, 4, 5]. Ist diese Schicht ausgebildet, verhält sich eine Lithium-Ionen-Zelle wie ein reversibles, stabiles System mit sehr hohem Wirkungsgrad im Verhältnis Entladekapazität zu Ladekapazität. In Bezug auf die nutzbare Kapazität liefern Lithium-Ionen-Zellen Lebensdauern von bis zu einigen tausend Zyklen – abhängig von Material, Zellausrichtung und Belastungsfall [4].

2.1.3 Aktivmaterialien

Zumeist wird auf der Anodenseite Kohlenstoff in verschiedenen Strukturformen wie Graphit bzw. *Hard Carbon* verwendet. Kathodenseitig werden Schichtstrukturen (Metalloxide), Olivine oder Spinelle verwendet. Häufig finden sich LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{O}_2$ (NCA), LiMn_2O_4 (LMO) und LiFePO_4 (LFP) in der Anwendung [2–5, 14, 15]. Die Elektrodenmaterialien unterscheiden sich in Struktur, spezifischer Kapazität, Potenzialverlauf und Interkalationsprozess. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der genannten Materialien nach Potenzialbereich und spezifischer Kapazität. Abbildung 2.3 ver-

Tabelle 2.1 – Die vorrangigen Interkalationsmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen im Vergleich von Potenzial und spezifischer Kapazität. In Klammern sind die Trivialnamen der Materialien enthalten. Die Angaben unter spezifischer Kapazität entsprechen reversiblen Werten, zusätzlich ist der Nutzungsgrad der theoretischen Kapazität angegeben.

Material	Potenzial vs. $\text{Li}/\text{Li}^+ / \text{V}$	Spezifische Kapazität / mAhg^{-1}	Nutzungsgrad x
LCO	4,0 [4]	148 [16]	55 %
NMC	3,7 [17]	160 [18]	55 %
NCA	3,7 [17]	199 [19]	55 %
LMO	3,6 [17]	120 [15]	80 %
LFP	3,4 [15]	165 [17]	95 %
Graphit (C)	0,1 [14]	370 [3]	95 %

deutlicht die unterschiedlichen Materialcharakteristika mittels Potenzial- und Kapazitätsdarstellung. Um zu verstehen, wie der Nutzungsgrad definiert ist, sei hier beispielhaft die Reak-

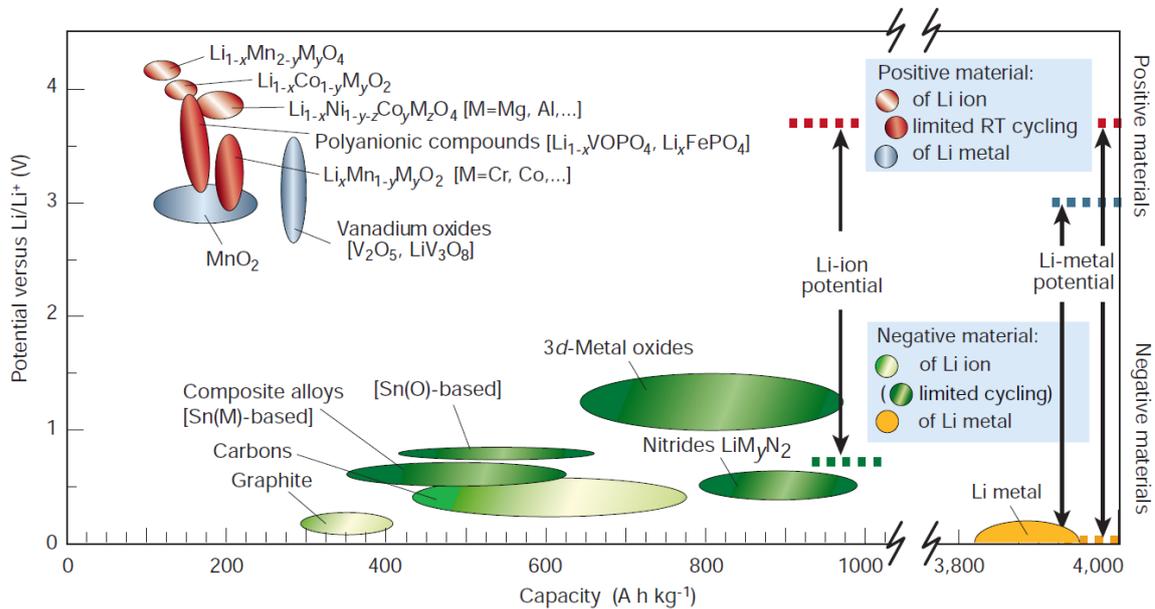


Abbildung 2.3 – Vergleich aktueller Elektrodenmaterialien hinsichtlich Potenzial gegenüber Li/Li⁺ und spezifischer Kapazität. [6]

tionsgleichung für LCO entsprechend Gleichung 2.1 dargestellt:



Während LCO noch eines der meistverwendeten Materialien ist, werden NMC und LFP stets beliebter [3, 14]. NMC zeichnet sich durch eine hohe Energiedichte bei hoher Sicherheit und Lebensdauer aus [4, 15, 20]. LFP wird besonders im Hochleistungs- bzw. stationären Bereich angewandt, da es eine hohe Zyklenstabilität und Sicherheit aufweist [4, 15, 19]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Zellen mit LFP bzw. NMC auf der Kathodenseite sowie Graphit als Anode betrachtet.

2.2 Finite Elemente-Methode

Die Finite Elemente-Methode (FEM) ist eine Approximationstechnik, um Lösungen für partielle Differenzialgleichungen (PDGL) anzunähern. Ziel ist es, auf numerischem Wege eine stetige Näherungsfunktion für den exakten Variablenverlauf zu bestimmen [21]. Sie nutzt die Einteilung (Diskretisierung) des Problems in kleinere Elemente und Knoten. Für die Elemente werden Ansatzfunktionen definiert, die die Lösung des Problems durch Minimierung des Approximationsfehlers annähern. Die Form der finiten Elemente kann je nach Anwendungsfall und Dimension variieren und somit spezifischen Geometrien angepasst werden. Ebenso kann die Ordnung der Ansatzfunktionen variieren. In Abbildung 2.4 ist beispielhaft die Variation der Ansatzfunktion zur Approximation eines Kurvenverlaufs gezeigt.

Die FEM ist ein etablierte Methode in heutigen Entwicklungsprozessen in der industriellen Anwendung sowie Forschung. Die häufigsten Anwendungsfelder der FEM sind Strukturmechanik, elektromagnetische Feldtheorie, Fluidodynamik sowie Wärmetransport [23]. Umfassende Literatur zur Theorie und zur praktischen Anwendung ist vorhanden [21–25]. Es

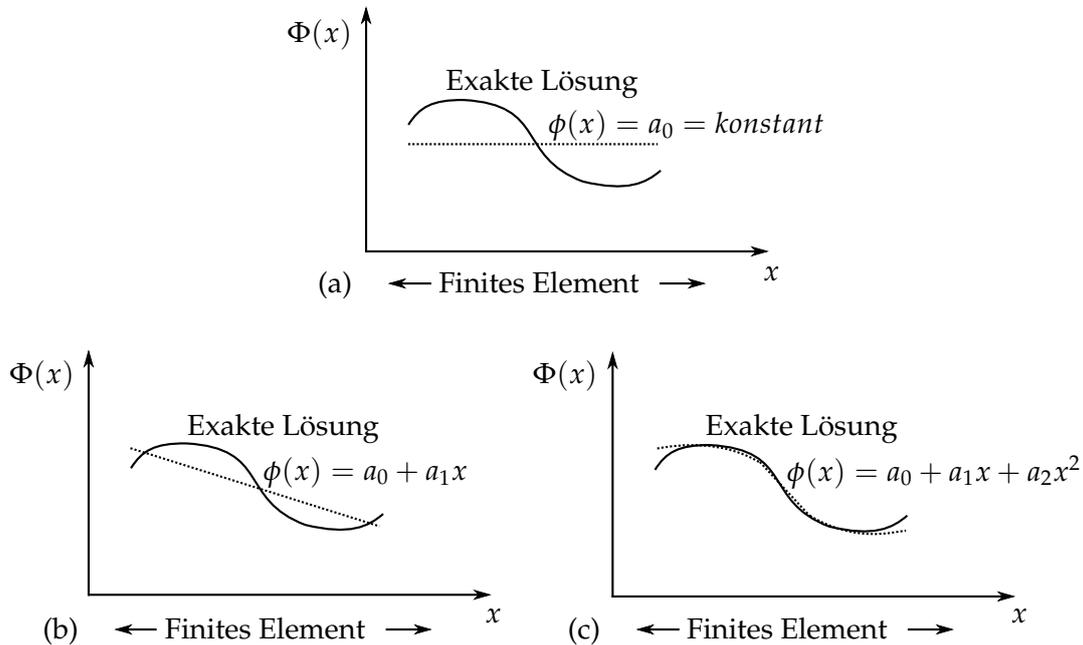


Abbildung 2.4 – Polynomiale Approximation einer Funktion $\Phi(x)$ in einer Dimension durch (a) eine konstante, (b) eine lineare und (c) eine quadratische Ansatzfunktion ϕ . [21,22]

gibt eine Vielzahl an Softwarepaketen, die kommerziell oder kostenfrei erhältlich sind. Häufig sind diese Pakete an ihren spezifischen Anwendungszweck angelehnt. Allerdings gibt es auch generell Umgebungen, die mittels integrierbarer Module dem Nutzer die Möglichkeiten geben, einzelne oder gekoppelte Problemstellungen jedweder Art zu lösen. Bekannte Vertreter dieser Umgebungen sind Ansys [26], Star-CCM+ [27] und Comsol Multiphysics [28].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Comsol Multiphysics ab Version 4.2 verwendet. Zur Modellerstellung sowie Datenanalyse wurde zusätzlich Matlab [29] mit dem Comsol-internen Matlab *LiveLink* verwendet.

3

Theorie zur Modellentwicklung

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Zusammenhänge vermittelt, die für die Modellentwicklung notwendig sind. Die grundsätzliche Herleitung des Zellpotenzials aus thermodynamischer Sicht, das Grenzflächenverhalten von Elektrode und Elektrolyt, die Elektrodene kinetik sowie der Massentransport werden hierbei thematisiert. Diese vielseitige Einführung ist notwendig, um sämtliche Prozesse innerhalb einer Lithium-Ionen-Zelle in den nachfolgenden Kapiteln adäquat beschreiben zu können.

3.1 Thermodynamischer Hintergrund

Die wohl charakteristischste Größe einer elektrochemischen Zelle, ihr Potenzial bzw. ihre Spannung, lässt sich anhand der Thermodynamik beschreiben. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus, dass die innere Energie U eines abgeschlossenen Systems konstant ist

$$\Delta U = dq + dw \quad (3.1)$$

wobei nur zum System übertragene thermische Energie (Wärme) dq oder am System verrichtete Arbeit dw diese verändern können [9, S. 48].

Die Definition der Enthalpie ist

$$H = U + pV \quad (3.2)$$

wobei p der Druck im System und V das Volumen ist [9, S. 56]. Ähnlich zur inneren Energie handelt es sich um eine Zustandsfunktion. Das heißt, es gibt keine Pfadabhängigkeit von einem in einen anderen Zustand, sodass nur die Differenzen zählen, die Richtung aber irrelevant ist. Eine Änderung der Enthalpie eines Systems ist identisch zur Energiezufuhr als Wärme, wenn der Druck konstant ist und das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet [9].

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus, dass Wärme stets vom wärmeren zum kälteren Körper fließt [9]. Bezieht man es auf die Entropie, heißt dieser Satz: Die Entropie

eines isolierten Systems ist stets positiv bei spontanen Änderungen.

Die Definition der Entropie lautet [9]:

$$\Delta S = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.3)$$

Im Kontext zu elektrochemischen Systemen ist es sinnvoll, die Gibbs-Energie G einzuführen [9, S. 114]:

$$G = H - TS \quad (3.4)$$

Wenn sich das System bei konstanter Temperatur verändert, gilt

$$dG = dH - TdS \quad (3.5)$$

Für die Anwendung elektrochemischer Zellen ist die nutzbare elektrische Energie relevant. Diese kann als

$$dw_{add,max} = dG \quad (3.6)$$

definiert werden. Das bedeutet im Kontext der Elektrochemie, dass die Änderung der Gibbs-Energie die maximal entnehmbare elektrische Energie $dw_{add,max}$ des Systems darstellt [9, S. 117].

Besteht das System aus zwei Spezies, gilt

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \quad (3.7)$$

Das heißt, dass die Gibbs-Energie einer Mischung von allen Anteilen bzw. Stoffmengen (n_A und n_B) sowie der chemischen Potentiale (μ_A und μ_B) abhängt [9, S. 159]. Diese Zusammenhänge sind insbesondere für das Verständnis der Transportmodellierung im Elektrolyten unabdingbar. Da das chemische Potenzial die treibende Kraft für den Transport darstellt, wird im nachfolgenden Abschnitt genauer darauf eingegangen.

3.1.1 Chemisches Potenzial

Das chemische Potenzial μ_i^α einer Spezies i in der Phase α beschreibt denjenigen energetischen Betrag in J mol^{-1} , um den sich das System verändert, wenn 1 mol dieser Spezies aus dem Unendlichen in diese Phase eingebracht wird [9, S. 158] [13]:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G(p, T, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, (i \neq j)} \quad (3.8)$$

Wobei zu beachten ist, dass die Spezies i ungleich der Spezies j ist. Das chemische Potenzial hängt also vom Druck p , der Temperatur T und der Zusammensetzung beziehungsweise der Teilchenmenge n_j der Spezies ab. Der am primären Referenzzustand gemessene Wert wird als chemisches Standardpotenzial bezeichnet [9, 13]. Das chemische Standardpotenzial ist allerdings nur eine Funktion der Temperatur, da der Druck und die Zusammensetzung (rein, unendlich verdünnt oder Standardkonzentration) meist festgelegt sind. Der primäre Referenzzustand stellt eine frei gewählte, genormte Referenz dar. Zumeist ist dieser Punkt bei 298,15 K und 1 bar definiert [13, S. 35]. Schlussendlich können chemische Potentiale, die eigentlich nur als Differenzen vorliegen können, so zu einem Referenzpunkt bezogen und damit absolut angegeben werden.

Das chemische Potenzial reiner Substanzen entspricht direkt ihrer Gibbs-Energie. Zudem hängt es nur vom Druck und der Temperatur ab, da die Zusammensetzung bei einem Reinstoff irrelevant ist. Das Superskript * gibt an, dass es sich dabei um einen Reinstoff handelt

$$\mu_i^* = \mu_i^*(p, T) \quad (3.9)$$

Das chemische Potenzial einer gelösten Spezies wird auf eine ideale, verdünnte Lösung dieser Spezies c_i^0 referenziert. Diese wird mit dem Superskript ∞ gekennzeichnet. Auch hier liegt keine Abhängigkeit von der Zusammensetzung, sondern nur von Druck und Temperatur vor

$$\mu_i^\infty = \mu_i^\infty(p, T) \quad (3.10)$$

3.1.2 Aktivität

Um die Eigenschaften gemischter Stoffe (Gase, Flüssigkeiten, Lösungen und feste Gemische) bei realen Bedingungen zu beschreiben, wird in der Thermodynamik der Begriff der Aktivität a eingeführt. Die Aktivität ist eine effektive Konzentration, die den Ausdruck des chemischen Potenzials erweitert. Damit kann das nicht-ideale Verhalten einer Lösung beschrieben werden, wobei zwei Referenzzustände definiert werden. Der erste enthält die Aussage, dass chemische Potentiale stets als Differenzen zu verstehen sind. Das heißt, absolute Bezugspunkte müssen durch Standardisierung gefunden werden. Der zweite definiert, dass bei Verschwinden des nicht-idealen Verhaltens, beispielsweise durch Verringerung der Solutkonzentration, die Aktivität gegen sinnvolle Grenzwerte laufen muss [9, 13]. Dieser Grenzwert entspricht wieder dem idealen Verhalten.

Für das chemische Potenzial einer Spezies i wird das Standardpotenzial um einen temperatur- und aktivitätsabhängigen Term erweitert [9, 12, 13]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (3.11)$$

Die absolute Aktivität a_i ist dabei derart gewählt, dass sie bei Reinstoffen und Standardbedingungen zu 1 wird und das chemische Potenzial den Wert des Standardpotenzials μ_i^0 annimmt [9, 10, 13]

$$a_i^*(p^0, T) = a_i^0(T) = 1 \quad (3.12)$$

Bei Gasen, Lösungen und festen Gemischen muss die Aktivität nicht 1 entsprechen. Somit stellt die Aktivität eine Beschreibung des nicht-idealen Verhaltens genau dieser Stoffe dar. Im Kontext zur Elektrochemie wäre eine Unterscheidung in einen chemischen Teil inklusive Aktivität sowie einen elektrostatischen Teil nach dem Muster

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^0 + RT \ln(a_i)}_{\text{chemisches Potenzial}} + \underbrace{zF\Phi_i}_{\text{elektrostatischer Beitrag}} \quad (3.13)$$

ansprechend und in gewissen Fällen auch anwendbar [10]. Allerdings wirft die Definition eines elektrostatischen Potenzials Φ im elektrochemischen Kontext Zweifel auf, wohingegen die Definition eines Aktivitätskoeffizienten, der vom elektrischen Zustand der Spezies abhängt, konsistent vollzogen werden kann [13].

3.1.3 Elektrochemisches Potenzial gelöster Ionen

Das elektrochemische Potenzial einer Lösung, insbesondere im Fall von Ionen in Lösung, ist stark von den Wechselwirkungen von Solut und Solvent abhängig. Trotzdem lässt sich wie bei einem Festkörper auch hier ein ähnlicher Term ansetzen, nur dass dieser abgewandelt werden muss [13, S. 36].

$$a_i = c_i f_i a_i^\theta \quad (3.14)$$

Hierbei ist c_i die Molarität der Spezies in mol m^{-3} bezogen auf das Volumen der Lösung, f_i der einheitenlose molare Aktivitätskoeffizient und a_i^θ eine Proportionalitätskonstante (mit rekursiver Einheit von c_i). Entsprechend des Zusammenhangs von Molalität und Molarität kann die Aktivität auch mittels Molalität in mol kg^{-1} , molalem Aktivitätskoeffizient γ_i und Proportionalitätskonstante λ_i^θ angegeben werden

$$\lambda_i = m_i \gamma_i \lambda_i^\theta \quad (3.15)$$

Während molale Größen in der Laborumgebung meist leichter zu verwenden sind, haben molare Größen den Vorteil, sich sehr gut mit Transportgleichungen kombinieren zu lassen.

Wichtig ist zu erwähnen, dass nun im Verständnis der elektrochemischen Aktivität der elektrostatische Eintrag über den Aktivitätskoeffizient f_i beziehungsweise γ_i geschieht. Das heißt, die Aktivitätskoeffizienten repräsentieren elektrostatische Wechselwirkungen, während die anderen beiden Größen c_i beziehungsweise m_i sowie die Proportionalitätskonstanten nicht vom elektrostatischen Potenzial abhängen. Ferner beschreiben die Aktivitätskoeffizienten die Interaktion zwischen Solut und Solvent abhängig von Druck und Temperatur. Folgende Randbedingungen müssen dabei erfüllt sein [13, S. 37]

$$\prod_i (\gamma_i)^{\nu_i} \rightarrow 1, \text{ wenn } \sum_{i \neq 0} m_i \rightarrow 0 \quad (3.16)$$

$$\prod_i (f_i)^{\nu_i} \rightarrow 1, \text{ wenn } \sum_{i \neq 0} c_i \rightarrow 0 \quad (3.17)$$

wobei der stöchiometrische Faktor ν_i im nächsten Abschnitt erläutert wird.

Bei Betrachtung eines Elektrolyten, der in ν_+ mol Kationen bzw. ν_- mol Anionen dissoziiert, müssen zuvor einige Größen definiert werden, um das elektrochemische Potenzial beschreiben zu können. So gilt für die Molalität m beziehungsweise Molarität c eines Elektrolyten folgender Zusammenhang [13, S. 38]

$$m = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-} \text{ beziehungsweise } c = \frac{c_+}{\nu_+} = \frac{c_-}{\nu_-} \quad (3.18)$$

Die Größen ν_+ und ν_- beschreiben dabei die Anzahl von positiven beziehungsweise negativen Ionen, die bei Dissoziation von 1 mol Elektrolyt entstehen. Es gilt:

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (3.19)$$

Angewandt auf das elektrochemische Potenzial heißt das für einen Elektrolyten [13, 38]

$$\mu = \mu_+ \nu_+ + \mu_- \nu_- \quad (3.20)$$

Dies lässt sich wiederum um den zuvor hergeleiteten Aktivitätsbegriff erweitern, sodass

$$\mu_i = \mu_i^0 + \nu RT \ln(m \gamma_{\pm}) + RT \ln(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \quad (3.21)$$

gilt [13, S. 39]. Dieser Zusammenhang beschreibt das elektrochemische Potenzial eines Elektrolyten, bestehend aus ν_+ mol Kationen und ν_- mol Anionen. Dieses hängt von einem definierten Referenzwert μ_i^0 , der Molalität m_i und dem Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} ab, der die dissoziierten Ionen im Mittel beschreibt. Das geht darauf zurück, dass eine Ionenspezies nicht isoliert betrachtet werden kann [9, 10, 13].

Im Fall von Lithium-Ionen-Batterien liegt häufig ein binärer Elektrolyt aus dem Leitsalz LiPF_6 vor, welches in verschiedenen Carbonaten gelöst ist. Dabei dissoziiert es in 1Li^+ und $1(\text{PF}_6)^-$. Generell gilt für den mittleren Aktivitätskoeffizienten unter Annahme vollständiger Dissoziation

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \quad (3.22)$$

wobei im Fall eines binären Elektrolyten

$$\nu_+ = \nu_- = 1 \quad (3.23)$$

gilt. Übertragen auf molare Größen ergibt sich entsprechend

$$f_{\pm}^{\nu} = f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-} \quad (3.24)$$

und für einen binären Elektrolyten:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-} \quad (3.25)$$

Damit kann die Aktivität gelöster Ionen in einem binären Elektrolyten ausgedrückt werden [13, S. 40].

3.1.4 Reaktions-Gibbs-Energie

Die Reaktions-Gibbs-Energie $\Delta_r G$ ist definiert als die Steigung der Kurve der Gibbs-Energie gegenüber der Reaktionskoordinate ξ [9]

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (3.26)$$

dargestellt in Abbildung 3.1. Mit

$$\partial G = \mu_A \partial n_A + \mu_B \partial n_B \quad (3.27)$$

$$= -\mu_A \partial \xi + -\mu_B \partial \xi \quad (3.28)$$

$$= (\mu_B - \mu_A) \partial \xi \quad (3.29)$$

kann man schlussendlich

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \quad (3.30)$$

zum Ausdruck bringen. Das heißt, $\Delta_r G$ kann als die Differenz der chemischen Potenziale der Reaktanten und Produkte der Reaktionsteilnehmer betrachtet werden [9]. Ist diese Differenz gleich Null, ist ein Gleichgewicht gegeben. Ferner gilt:

$$\Delta_r G < 0, \quad \text{die Vorwärtsreaktion ist spontan} \quad (3.31)$$

$$\Delta_r G > 0, \quad \text{die Rückwärtsreaktion ist spontan} \quad (3.32)$$

$$\Delta_r G = 0, \quad \text{die Reaktion ist im Gleichgewicht} \quad (3.33)$$

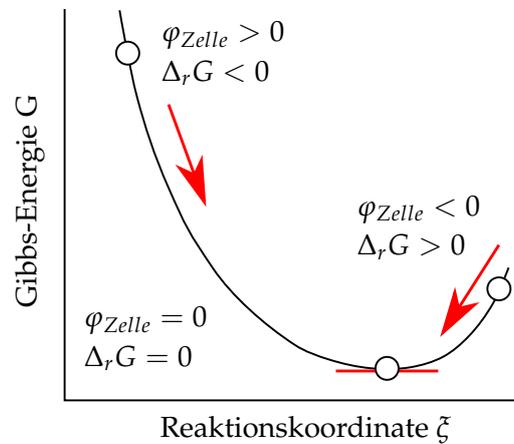


Abbildung 3.1 – Die Reaktions-Gibbs-Energie $\Delta_r G$ über der Reaktionskoordinate nach Atkins [9, S. 231].

3.1.5 Das Zellpotenzial

Analog zur Gleichung 3.6 kann erklärt werden, wodurch das Zellpotenzial einer elektrochemischen Zelle im thermodynamischen Kontext zustandekommt. Setzt man voraus, dass die Zellreaktion reversibel ist und die Zellkomposition identisch bleibt, kann die Reaktions-Gibbs-Energie verwendet werden, um das Zellpotenzial zu beschreiben. Im stromlosen Zustand gilt [9, S. 231]

$$\varphi_{Zelle} = -\frac{\Delta_r G}{nF} \quad (3.34)$$

Darin stellt n die Anzahl der dabei übertragenen Elektronen dar. Bezieht man die Aktivitäten in die Reaktions-Gibbs-Energie ein, ergibt sich

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_i a_i^{s_i} \right) \quad (3.35)$$

Teilt man diese Gleichung durch nF und nimmt an, dass die Aktivitäten gleich 1 sind, erhält man eine Form der Nernst-Gleichung [13, S. 5]

$$\varphi_{Zelle}^0 = \varphi_{Zelle}^{00} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i m_i^{s_i} \right) \quad (3.36)$$

worin

$$\varphi_{Zelle}^{00} = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} \quad (3.37)$$

das Standardpotenzial der Zelle ist. Damit ist die zentrale Größe einer elektrochemischen Zelle über thermodynamische Größen definiert. Der darin enthaltene stöchiometrische Faktor s ist nach Newmans Definition

$$\sum_i s_i M_i^{z_i} \rightleftharpoons n e^- \quad (3.38)$$

eine vorzeichenbehaftete Größe zur Beschreibung der Reaktion einer Spezies M unter Austausch von n Elektronen. In Atkins Werk wird hingegen der stöchiometrische Faktor als ν definiert, wobei nochmals unterschieden wird, wann er vorzeichenbehaftet ist [9, S. 240].

Auch die Temperaturabhängigkeit des Zellpotenzials kann mit Hilfe der Standardentropie S^0 definiert werden [9, S. 237]:

$$\frac{\partial \varphi_{Zelle}^0}{\partial T} = \frac{\Delta_r S^0}{nF} \quad (3.39)$$

Kombiniert man nun Gleichung 3.4 mit dem Zellpotenzial aus Gleichung 3.36, so ergibt sich der elementare Zusammenhang der Zellspannung zu den thermodynamischen Grundgrößen [9, S. 237]:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0 = -nF \left(\varphi_{Zelle}^0 - T \frac{\partial \varphi_{Zelle}^0}{\partial T} \right) \quad (3.40)$$

3.2 Grenzflächen und Elektrodenkinetik

Taucht eine Metallelektrode Me in einen Elektrolyt, welcher Ionen des entsprechenden Metalls enthält, kann an der Oberfläche eine Reaktion nach folgendem Schema ablaufen [11, S. 72]



Wenn aufgrund der energetischen Präferenz der Hinreaktion die Elektrode an Elektronen verarmt, lädt sich diese positiv auf. Diese positive Oberflächenladung an der Elektrode zieht Anionen aus dem Elektrolyt an, welche eine Doppelschicht am Phasenübergang bilden [9,11]. Das Innere der Elektrode und die Lösung liegen nun auf zwei unterschiedlichen elektrischen Potenzialen φ_M und φ_L [9, 11]. Durch Anlegen einer Spannung zwischen der betrachteten Elektrode und einer Gegenelektrode kann dieses Gleichgewicht gestört werden, sodass die Aufladung der Doppelschicht erhöht oder erniedrigt wird.

3.2.1 Elektrochemische Doppelschicht

Ein simples Modell der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt ist die Vorstellung einer Doppelschicht aus positiver Ladung an der Metalloberfläche sowie negativen Ladungen im Elektrolyten, der direkt an der Elektrode angrenzt [9]. Über diese Grenzfläche liegt ein Potenzialabfall vor, die sogenannte Galvani-Potenzialdifferenz [9,11].

Das Helmholtz-Modell bezieht dabei einen linearen Potenzialverlauf über die Phasengrenze ein, der sich in eine innere (*Inner Helmholtz Plane*, IHP) und äußere Helmholtzfläche (OHP) unterteilen lässt. Dieser Vorstellung liegt die Annahme zugrunde, dass sich die solvatisierten Ionen der Elektrode annähern, aber durch ihre Hydratationssphäre wiederum davon abgehalten werden. Dieser Abstand zur Elektrode beschreibt die innere Helmholtzfläche. Die Verfeinerung des Modells schließt eine chemische Anlagerung entsolvatisierter Ionen an der Elektrodenoberfläche ein. Diese Schicht wird als die äußere Helmholtzfläche bezeichnet. [9, S. 861]

Im Gouy-Chapman-Modell wird entsprechend der Debye-Hückel-Theorie der thermische Eigenbewegungseffekt einbezogen, sodass sich ein quadratischer Potenzialverlauf bis hin zum diffusen Bereich im Elektrolyt ergibt. Eine Kombination des Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modells stellt das Stern-Modell dar. Dieses kombiniert die innere Helmholtzfläche mit der

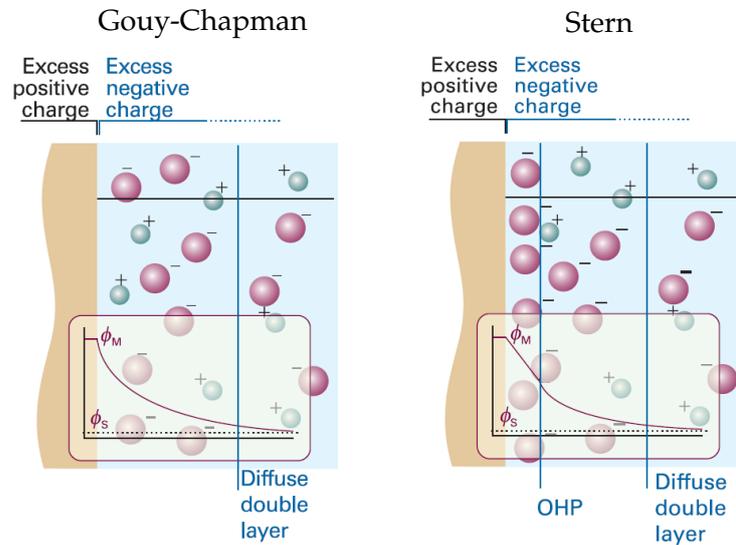


Abbildung 3.2 – Modelle der elektrochemischen Doppelschicht nach Gouy-Chapman bzw. nach Stern. [9, S. 863]

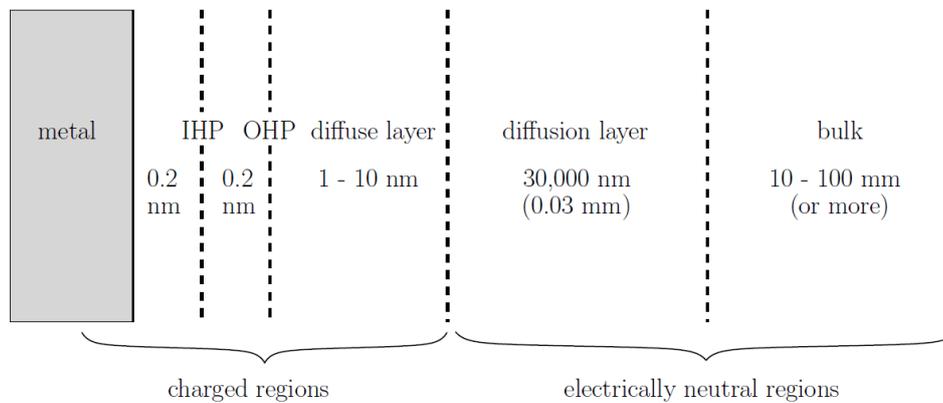


Abbildung 3.3 – Längenskalen der Doppelschicht. [13,30]

Vorstellung des Potenzialverlaufs bis zur diffusen Doppelschicht. Abbildung 3.2 zeigt die Potenzialverläufe der beiden Modellvorstellungen nach Gouy-Chapman und Stern. Darin enthalten sind das Potenzial des Metalls ϕ_M sowie das Potenzial der Lösung ϕ_S (*solution*). [9, S. 862]

Die gewöhnlichen Längenskalen sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Geht es nicht um die mikroskopische Betrachtung des Potenzials an der Doppelschicht, kann eine makroskopische Betrachtung vollzogen werden. Dabei wird die Kapazität einer Doppelschicht Q durch eine differentielle Doppelschichtkapazität C_{dl} bemessen, aus der sich die Stromdichte i_{dl} berechnen lässt [13]

$$C_{dl} = \frac{\partial Q}{\partial \varphi_{dl}} \quad (3.42)$$

$$i_{dl} = C_{dl} \frac{\partial \varphi_{dl}}{\partial t} = C_{dl} \frac{\partial (\varphi_s - \varphi_l)}{\partial t} \quad (3.43)$$

Darin beschreibt φ_{dl} das Galvani-Potenzial, also die Differenz von Festkörper zu flüssiger Phase ausreichend weit weg von der Grenzfläche. Die differentielle Doppelschichtkapazität C_{dl} kann weitere Abhängigkeiten zur Temperatur, der Oberflächenbeschaffenheit und der lokalen Konzentration haben [31].

Für die Beschreibung des Ladungsdurchtritts an Elektroden stellt die Butler-Volmer-Theorie eine häufig verwendete Modellannahme dar [2, 9–11, 13, 32]. Die Limitierung dieser ist, dass der Elektrontransfer selbst den ratenlimitierenden Prozess darstellt und nicht etwa vor- oder nachgelagerte Solvatierungs- oder Diffusionsreaktionen [9]. Geht man von reversiblen Interkalationsprozessen ohne Schichtbildung aus – wie sie in Lithium-Ionen-Zellen unter Vernachlässigung von Alterungsprozessen vorliegen, lässt sich diese Theorie effektiv anwenden.

Im Fokus steht, eine Strombilanz für die Grenzfläche einer Elektrode aufzustellen. Diese ergibt sich in Summe aus den faradayschen Anteilen, also Ladungsdurchtrittsreaktionen, und den Doppelschichtbeiträgen, sofern Nebenreaktionen wie beispielsweise Schichtwachstum vernachlässigt werden.

3.2.2 Butler-Volmer-Kinetik

Geht man von einer einzelnen Redox-Reaktion an einer Elektrode



aus, in der O die oxidierte und R die reduzierte Spezies darstellt, ist der Strom proportional zur Reaktionsrate. Die kathodische sowie die anodische Reaktion laufen gleichzeitig ab, wobei sie jeweils vom Überpotenzial sowie der Reaktantenkonzentration abhängen. Das Überpotenzial η beschreibt dabei die Abweichung vom Gleichgewichtspotenzial der Elektrode. Hier beschreibt n die Anzahl der dabei übertragenen Elektronen. [13, S. 209]

Die Netto-Rate dieser Reaktion kann somit als die Differenz der anodischen und der kathodischen Reaktion angegeben werden [13, S. 210]:

$$\frac{i_n}{nF} = k_a c_R \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) - k_c c_O \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \quad (3.45)$$

Hierin sind k_a und k_c die (Reaktions-)Ratenkonstanten für die anodische bzw. kathodische Reaktion und i_n die Ladungsdurchtrittstromdichte in $A\ m^{-2}$. Das n im Subskript deutet an, dass es sich um die Stromdichte normal zur Grenzfläche handelt. Die Schreibweise deutet an, dass diese Stromdichte zumeist als Skalar verrechnet wird, auch wenn sie als normal zur Grenzfläche definiert wird. Die Konzentrationen der Reaktanten sind mit c_R und c_O berücksichtigt. Der enthaltene Symmetriefaktor β beschreibt den Anteil des angelegten Potenzials, das die kathodische Reaktion begünstigt. [13]

Das Überpotenzial beschreibt die Differenz zum Gleichgewichtszustand und kann als

$$\eta = \varphi_s - \varphi_l - \varphi^0 \quad (3.46)$$

angegeben werden. Darin stehen $\varphi_s - \varphi_l$ für das Galvanipotenzial als Differenz von fester (*solid*) und flüssiger (*liquid*) Phase ausreichend weit entfernt von der Grenzfläche und φ^0 für das Nernstpotenzial der Elektrode, das Potenzial im Gleichgewichtszustand. Aus der Gleichgewichtsbedingung $r = 0$ in Gleichung 3.45 kann

$$\varphi^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_c c_O}{k_a c_R} \quad (3.47)$$

hergeleitet werden [9]. Verwendet man 3.46 sowie 3.47, kann Gleichung 3.45 als

$$\frac{i_n}{nF} = k_a c_R \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta + (1-\beta) \ln \frac{k_c c_O}{k_a c_R}\right) - k_c c_O \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta - (\beta) \ln \frac{k_c c_O}{k_a c_R}\right) \quad (3.48)$$

dargestellt werden [13]. Darüber lässt sich die Austauschstromdichte bestimmen:

$$i_0 = nF k_a^\beta k_c^{1-\beta} c_R^\beta c_O^{1-\beta} \quad (3.49)$$

Die Austauschstromdichte i_0 stellt den Betrag dar, der im Gleichgewichtszustand fließt, ohne einen Nettostrom in eine Reaktionsrichtung zu erzeugen. Für den Anwendungsfall ist sie insofern entscheidend, dass sie maßgeblich die Elektrodenkinetik in einem großen Betriebsbereich bestimmt. [13]

Schlussendlich lässt sich die häufig verwendete Form der Butler-Volmer-Kinetik darstellen [2, 9–11, 13]:

$$i_n = i_0 \left(\exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (3.50)$$

Häufig werden anstelle des Symmetriefaktors β sogenannte Ladungsdurchtrittsfaktoren verwendet. Diese sind als

$$\begin{aligned} \alpha_a &= (1 - \beta) n \\ \alpha_c &= \beta n \end{aligned} \quad (3.51)$$

definiert [13, S. 212]. Wird die Interkalationsreaktion von Lithium-Ionen-Zellen nach dem Muster



angenommen, errechnet sich die Austauschstromdichte i_0 [13, 33, 34] zu

$$i_0 = nF k_c^{\alpha_a} k_a^{\alpha_c} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{\alpha_a} c_{s,surf}^{\alpha_c} \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{\alpha_a} \quad (3.53)$$

wobei $c_{l,ref} = 1 \text{ mol m}^{-3}$ dafür verwendet wird, die Einheit der Reaktionsratenkonstante k auf m s^{-1} zu reduzieren (sofern eine symmetrische Reaktion vorliegt). Die Variable $c_{s,surf}$ beschreibt die Lithium-Konzentration an der Oberfläche entsprechend

$$c_{s,surf} = c_s \Big|_{r=r_p} \quad (3.54)$$

Darin entspricht r_p dem Partikelradius des Aktivmaterials. Der Term $c_{s,max} - c_{s,surf}$ entspricht der Konzentration an freien Wirtsgitterstellen an der Oberfläche des Aktivmaterials. Nimmt

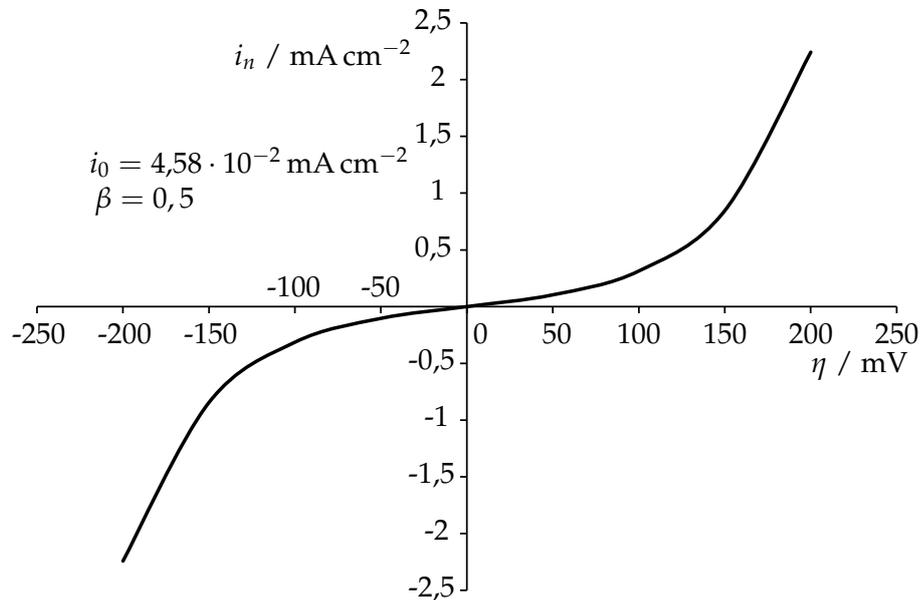


Abbildung 3.4 – Die Butler-Volmer-Kinetik am Beispiel einer Graphit-Elektrode bei 25 °C mit den angenommenen Parametern $k_c = k_a = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$, $c_l = 1000 \text{ mol m}^{-3}$, $c_{s,surf} = 15000 \text{ mol m}^{-3}$, $c_{s,max} - c_{s,surf} = 15000 \text{ mol m}^{-3}$.

man für die Elektrode folgende Werte an

$$\begin{aligned}
 n &= 1 \\
 \beta &= 0,5 \\
 k_a &= k_c = 1 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1} \\
 c_l &= 1000 \text{ mol m}^{-3} \\
 c_{s,surf} &= 15000 \text{ mol m}^{-3} \\
 c_{s,max} - c_{s,surf} &= 15000 \text{ mol m}^{-3}
 \end{aligned}$$

erhält man den Verlauf aus Abbildung 3.4. Diese Werte entsprechen einer Graphit-Elektrode bei einem Ladezustand von etwa 50 % [35] unter Verwendung eines Elektrolyten mit 1 mol L^{-1} . Die korrespondierende Austauschstromdichte ist $i_0 = 4,58 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$.

3.2.3 Strombilanz an der Grenzschicht

Häufig wird von einer Superposition der beiden Ströme durch Ladungsdurchtritt und Doppelschicht an der Grenzschicht von Elektrode und Elektrolyt ausgegangen [13]. Der Doppelschichtstrom wird dabei entsprechend Gleichung 3.43 angesetzt und der Ladungsdurchtrittstrom kann durch die Butler-Volmer-Kinetik aus Gleichung 3.50 beschrieben werden. Ist die Doppelschicht „entladen“, wird der Strom nur durch die Durchtrittsreaktion getragen. Physikalisch ist dies nicht immer haltbar, da sich der Interkalationsprozess und die Doppelschichtanordnung an der Grenzschicht beeinflussen [31]. In einer makroskopischen Sichtweise bleibt der generierte Fehler allerdings vernachlässigbar klein [13].

Damit ergibt sich für den Strom an der Elektrodengrenzfläche für eine Reaktion

$$\begin{aligned} i_{\text{Elektrode}} &= i_n(\varphi_s, \varphi_l, \varphi^0, c_R, c_O) + i_{dl}(\varphi_s, \varphi_l) \\ &= i_n(\varphi_s, \varphi_l, \varphi^0, c_R, c_O) + C_{dl} \frac{\partial(\varphi_s - \varphi_l)}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.55)$$

und für m Durchtritts- oder Nebenreaktionen der Spezies i

$$i_{\text{Elektrode}} = \sum_m i_{n,m}(\varphi_s, \varphi_l, \varphi_m^0, c_{R,i}, c_{O,i}) + C_{dl} \frac{\partial(\varphi_s - \varphi_l)}{\partial t} \quad (3.56)$$

3.3 Massen- und Ladungstransport

Der wesentliche Bestandteil der Prozesse innerhalb einer Zelle sind die Massen- bzw. Ladungstransporte im Elektrolyten sowie in den Elektroden. Da prinzipiell der gesamte Stromfluss den Elektrolyten passieren muss, sind dessen Leitfähigkeit und die dort vorherrschenden Transportphänomene von besonderer Bedeutung. In den nachfolgenden Abschnitten werden diese genauer erläutert und insbesondere für konzentrierte Lösungen, wie sie in üblichen Lithium-Ionen-Batterien vorliegen, erarbeitet.

3.3.1 Leitfähigkeit eines Elektrolyten

Durch Coulombsche Kräfte zwischen den geladenen Teilchen im Elektrolyten bilden sich Gruppen von Ionen, die nach außen als elektrisch neutral wirken, somit also auch keinen Beitrag mehr zur Leitfähigkeit liefern. Während bei starken Elektrolyten der Verlauf der Leitfähigkeit über die Konzentration des Solut bestimmt wird, ist bei schwachen Elektrolyten der Dissoziationsgrad für den Verlauf der Leitfähigkeit bestimmend. Erst bei unendlich kleiner Konzentration beziehungsweise unendlich hoher Verdünnung geht die Dissoziation gegen ihren Maximalwert und somit steigt die relative Leitfähigkeit ebenfalls an. Mit relativer Leitfähigkeit ist hier die Leitfähigkeit pro dissoziiertem Solut gemeint. [9,11]

Die Unterscheidung des Anteils, welches Ion wieviel Strom \mathbf{i}_+ bzw. \mathbf{i}_- trägt, ist durch die Transferenzzahl t definiert [10,11,13]. Für das positive Ion ergibt sich der Anteil

$$t_+ = \frac{\mathbf{i}_+}{\mathbf{i}_+ + |\mathbf{i}_-|} \quad (3.57)$$

und für das negative Ion

$$t_- = \frac{|\mathbf{i}_-|}{\mathbf{i}_+ + |\mathbf{i}_-|} \quad (3.58)$$

Ferner gilt

$$t_+ + t_- = 1 \quad (3.59)$$

Je höher die Transferenzzahl ist, desto höher ist die Leitfähigkeit des jeweiligen Ions. Mit der Einführung einer Äquivalentleitfähigkeit [11]

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{c_{\text{Solut}} \cdot Z} \quad (3.60)$$

lässt sich nachvollziehen, dass die Leitfähigkeit eines Elektrolyten stets durch beide Ionensorten definiert wird

$$\Lambda_{eq} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.61)$$

Darin enthalten ist die Leitfähigkeit κ , die Konzentration des Soluts c_{Solut} sowie die Absolutzahl freigesetzter Ladungen z . Entsprechend der Definition sind λ_+ bzw. λ_- die Anteile der Leitfähigkeit des Ions an der Äquivalentleitfähigkeit.

Häufig werden die Begriffe Transferenzzahl und Transportzahl in der Literatur missverständlich gebraucht. Sethurajan et al. [36] haben eine schlüssige Unterscheidung definiert. Die Transportzahl bezieht sich auf den reinen Massentransport und kann aus dem Verhältnis der Diffusionskonstanten errechnet werden

$$t'_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad \text{bzw.} \quad t'_- = \frac{D_-}{D_+ + D_-} \quad (3.62)$$

Im Kontrast dazu bezieht die Transferenzzahl auch die Bewegung aufgrund des elektrischen Feldes ein und stellt somit das Verhältnis des makroskopischen Ladungstransportes dar, wie in Gleichung 3.57 bzw. 3.58 dargestellt.

3.3.2 Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Debye, Hückel und Onsager haben mit ihrer Theorie eine Möglichkeit geschaffen, die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in Abhängigkeit seiner ionischen Anordnung und Interaktion zu berechnen [9, 11, 13, 37]. Die zwei dabei vorherrschenden Prozesse sind einerseits die elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen, welche sowohl anziehend als auch abstoßend wirken, und andererseits eine thermische Eigenbewegung der Ionen, die dieser elektrostatischen Orientierung entgegen wirkt. [11]

Im zeitlichen Mittel bildet sich eine bezüglich des Zentral-Ions kugelsymmetrische Ionenwolke aus Gegenionen aus. Jedes einer Ionenwolke zugeordnete Ion ist seinerseits wieder Zentral-Ion seiner eigenen ionischen Umgebung. Wirkt nun ein äußeres elektrisches Feld auf den Elektrolyt, werden die unterschiedlich geladenen Ionen entsprechend unterschiedlich beschleunigt und die vorherrschende Ladungsverteilung wird gestört. Da es eine gewisse Zeit benötigt, um die Störung wieder auszugleichen, ist eine Relaxationszeit zu beobachten, innerhalb derer das Zentral-Ion seiner umgebenden Ladungswolke vorauseilt. [11]

Daraus resultiert eine Rückhaltekraft zwischen Zentral-Ion und entgegengesetzt geladener Ionenwolke. Diesen Prozess nennt man Relaxations- oder Asymmetrieeffekt. Die Rückhaltekraft wird größer, je weiter sich die Ladungsträger im Mittel annähern. Das heißt, mit Erhöhung der Konzentration würden der Abstand von Zentral-Ion und Ladungswolke kleiner und somit die Kräfte größer. [11]

Zusätzlich zum genannten elektrostatischen Effekt wird bei der beschriebenen Theorie die Interaktionen der Teilchen in einem viskosen Medium entsprechend der Stokesschen Bremskraft einbezogen. Dieser Reibungseffekt hängt mit der Konzentration zusammen, da bei höherer Konzentration die Begegnungen von solvatisierten Ionen und Solvathülle entgegengesetzt geladener Ionen häufiger werden. [11]

Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie stellt die Basis für die nachfolgenden Transporttheorien im Elektrolyten dar.

3.3.3 Transportmechanismen

Grundsätzlich wird zwischen drei Mechanismen der Ladungsträgerbewegung im Elektrolyten unterschieden. Der erste Mechanismus ist die **Konvektion**, welche entweder erzwungen werden kann oder durch Dichte- und Temperaturunterschiede der Flüssigkeit hervorgerufen werden kann. Bei der Konvektion ist das gesamte Medium in Bewegung und nicht nur ein bestimmter Bestandteil davon, wobei es Relativbewegungen der einzelnen Spezies innerhalb des Mediums geben kann. Die **Diffusion** ist bedingt durch einen Konzentrationsunterschied einer betrachteten Spezies in der Lösung, der sich durch natürliche Wärmebewegung auszugleichen sucht. Die **Migration** stellt die Bewegung geladener Teilchen in einem elektrischen Feld dar. Sie ist auch auf den Konzentrationsunterschied geladener Spezies bezogen, da elektrische Felder auch durch konzentrationsbedingte Potenzialverteilungen entstehen können. [9–11, 13]

3.3.3.1 Konvektion

Makroskopisch betrachtet lässt sich die Konvektion in einem flüssigen Medium mit einer mittleren Geschwindigkeit des Mediums selbst beschreiben. Somit ergibt sich für die Flussdichte bedingt durch Konvektion

$$\mathbf{N}_{c,i} = c_i \mathbf{v}_i \quad (3.63)$$

mit der Konzentration der Spezies c_i und der Geschwindigkeit des Mediums \mathbf{v}_i [13]. Hierbei muss beachtet werden, welche Geschwindigkeiten betrachtet werden. Insbesondere bei Elektrolyten könnten lokale Bewegungen der gelösten Spezies gegenüber dem Solvent dazu führen, dass es Relativbewegungen gibt. Zumeist wird dieses Problem reduziert, indem man nur die Geschwindigkeit des Solvents \mathbf{v}_0 betrachtet und dabei annimmt, die Spezies würde sich identisch bewegen. In den porösen Strukturen von gewöhnlichen Lithium-Ionen-Zellen ist ohnehin von geringer Konvektion auszugehen, da zum einen die Porengrößen im Verhältnis zur Viskosität des Elektrolyten keine Konvektion begünstigen und zum anderen keine reguläre Gasung zu erwarten ist [2, 38]. Somit kann die Konvektion für die Betrachtung von Lithium-Ionen-Zellen im regulären Betriebsfall meist vernachlässigt werden.

3.3.3.2 Migration

Die Migration stellt die Bewegung eines geladenen Teilchens entlang der Feldlinien eines elektrischen Feldes dar. Hierbei gilt es, eine zeitliche Unterscheidung einzubeziehen. Wird eine Elektrode in Lösung der entsprechenden Ladungsträger getaucht, wird sich aufgrund der Influenz eine Doppelschicht ausbilden, welche ein lokales elektrisches Feld vom Übergang der Elektrode zum Elektrolyt zur Folge hat. Dieses Feld kann auch im Betrieb weitgehend als konstant angenommen werden [10, 11]. Das heißt, für gewöhnlich hat der Potenzialverlauf und das sich ergebende elektrische Feld an einer Elektrode keinen größeren Effekt auf die Ladungsträger im Elektrolyt weiter entfernt von der Elektrode. Ein konzentrationsbedingtes Feld hingegen hat einen Effekt auf die Ladungsträger. In verdünnten Lösungen entspricht die Migration der Betrachtung eines geladenen Teilchens im Feld des Elektrolyten, das sich unabhängig von anderen Ladungen bewegen kann [10, 11, 13]

$$\mathbf{N}_{m,i} = -z_i u_i F c_i \nabla \varphi \quad (3.64)$$

mit der Ladungszahl z_i , der Beweglichkeit u_i sowie der Konzentration c_i der Spezies i . Der treibende Gradient entspricht dem elektrischen Feld $-\nabla\varphi$. Die Beweglichkeit der Spezies kann nach der Nernst-Einstein-Relation mit der Diffusionskonstante und der Temperatur korreliert werden [9, 13]

$$D_i = u_i RT \quad (3.65)$$

Damit ergibt sich für die Migrationsflussdichte der Term

$$\mathbf{N}_{m,i} = -z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \varphi \quad (3.66)$$

mit der entsprechenden Diffusionskonstante D_i der Spezies relativ zum Solvent [10, 13]. Diese gilt nur unter der Bedingung verdünnter Lösungen.

3.3.3.3 Diffusion

Die Diffusion einer Spezies i kann als ein thermodynamisch bedingter statistischer Prozess angesehen werden, mittels dessen die Spezies danach strebt, die Entropie zu maximieren. Die treibende Kraft der Diffusion ist der Gradient des chemischen Potentials dieser Spezies. Makroskopisch kann Diffusion als Fluss einer Spezies vom Ort höherer Konzentration zum Ort geringerer Konzentration betrachtet werden. Im Fall einer aktiven Lösung kann analog der Gradient der Aktivität als treibende Kraft betrachtet werden. [9]

Der klassische Fall der Diffusion stellt die Bewegung gleicher Ionen innerhalb einer Lösung entlang eines Konzentrationsgradienten dar. Diese wird als Ficksche Diffusion bezeichnet [9, 10]. Es kann jedoch auch andere Arten der Diffusion geben, die für den hiesigen Anwendungsfall aber irrelevant sind. Mikroskopisch lässt sich die Diffusion auch als statistischer Prozess darstellen, der die Diffusionskonstante mit einer Sprungrate nach dem *random walk*-Prinzip von Einstein-Smoluchowski [9] verbindet. Dies ist im Prinzip eine statistische Betrachtung des nächsten Schrittes eines Teilchens.

Da hier der makroskopische Fall beschrieben wird, ist der mikroskopische nicht näher erläutert. Somit ist nur das Ficksche Gesetz relevant.

$$\mathbf{N}_{d,i} = -D_i \nabla c_i \quad (3.67)$$

welches den Konzentrationsgradienten in Korrelation zum Fluss $\mathbf{N}_{d,i}$ setzt [9, 10, 13].

3.3.4 Theorie verdünnter Lösungen

Liegen verdünnte Lösungen mit geringer Solutkonzentration vor, kann davon ausgegangen werden, dass die Interaktionen zwischen den Ionen vernachlässigbar sind. Somit kann die Bewegung dieser als unabhängig voneinander beschrieben werden [13]. Der Grenzbereich zwischen verdünnter und konzentrierter Lösung liegt zwischen $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ und $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [11, S. 43]. An diesem Punkt weichen die Vorhersagen der Debye-Hückel-Onsager-Theorie von der Messung ab und müssen um Korrekturterme ergänzt werden. In gewöhnlichen Lithium-Ionen-Zellen liegt zumeist ein konzentrierter Elektrolyt mit etwa 1 mol L^{-1} vor. Der Vollständigkeit halber wird hier auch die Theorie verdünnter Lösungen kurz erklärt.

Durch die Nernst-Planck-Gleichung lässt sich die Flussdichte der Ionen in verdünnten Lösungen beschreiben [9, 13]. Diese fasst die zuvor beschriebenen Transportmechanismen in einem Term zusammen [10]

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_{c,i} + \mathbf{N}_{m,i} + \mathbf{N}_{d,i} = c_i \mathbf{v} - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \varphi - D_i \nabla c_i \quad (3.68)$$

Nimmt man an, die Konvektion sei vernachlässigbar, ergibt sich für die Gesamtflussdichte

$$\mathbf{N}_i = -z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \varphi - D_i \nabla c_i \quad (3.69)$$

Da der Strom durch diese Phase von beiden geladenen Teilchen getragen werden kann, wird die Stromdichte \mathbf{i}_l (engl. *liquid*) als Summe beider Flüsse definiert [13]

$$\mathbf{i}_l = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i \quad (3.70)$$

Um das Potenzial adäquat bestimmen zu können, muss die Ausprägung der lokalen Raumladungverteilung geklärt werden. Die Raumladungverteilung innerhalb eines Elektrolyten hängt stark davon ab, in welcher Längenskala sowie an welchem Ort diese betrachtet wird. Als Indikator kann die Debye-Länge zurate gezogen werden. Diese gibt an, über welche Länge sich Ladungsseparation im Elektrolyten erstrecken kann. Sie liegt in der Größenordnung von einem Nanometer [39], sodass die Annahme der lokalen Elektroneutralität bei Betrachtungen von Längenskalen im Mikrometerbereich gerechtfertigt ist [13]

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3.71)$$

Bis zu dieser Stelle wurden die Flussgrößen dargestellt. Diese Größen sind allerdings nicht nur vom Ort, sondern indirekt auch von der Zeit abhängig. Bildet man die örtliche Bilanz eines unendlich kleinen Volumenelements, erhält man eine Massenbilanz nach folgendem Schema

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + r_i \quad (3.72)$$

wobei r_i dem lokalen Quellterm der Spezies i durch eine Reaktion entspricht [9, 10, 13]. Diese Annahme gilt für ein differenziell kleines Volumen- beziehungsweise Längenelement, sodass jedes dieser beliebig vielen Elemente eine lokale Massenbilanz mit sich bringt. Ist die Diskretisierung der Domäne ausreichend hoch, kann ein quasi-kontinuierlicher Verlauf errechnet werden.

Vernachlässigt man den Einfluss der Konvektion und ergänzt man die Flussdichte aus Gleichung 3.69 in Gleichung 3.72, erhält man

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \varphi - D_i \nabla c_i \right) + r_i \quad (3.73)$$

In Kombination mit Gleichung 3.70 und 3.71 kann somit ein verdünnter Elektrolyt vollständig beschrieben werden.

3.3.5 Theorie konzentrierter Lösungen

Im Kontrast zu verdünnten Lösungen kann in einer konzentrierten Lösung die Wechselwirkung der Teilchen nicht vernachlässigt werden. Während das Potenzial um den Einfluss der Aktivität korrigiert wird, gelten die Gleichungen für den Strom (3.70), die Elektroneutralität (3.71) und die Grundstruktur der Massenbilanz (3.72) auch für konzentrierte Lösungen.

Newman geht bei der Herleitung der Transportgleichungen von der Gibbs-Duhem-Gleichung aus und korreliert diese mit den Stefan-Maxwell-Gleichungen [13]:

$$c_i \nabla \mu_i = \sum_j K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \quad (3.74)$$

K_{ij} sind sogenannte Reibungs- beziehungsweise Wechselwirkungskoeffizienten und \mathbf{v}_i beziehungsweise \mathbf{v}_j die entsprechenden Geschwindigkeiten der Spezies i und j . D_{ij} ist ein Diffusionskoeffizient, der die relative Wechselwirkung zwischen den Stoffen i und j beschreibt. Er ist nicht mit einem Diffusionskoeffizienten D_i zu verwechseln. D_{ij} steht mit K_{ij} in folgendem Zusammenhang [13]

$$K_{ij} = \frac{RTc_i c_j}{c_T D_{ij}} \quad \text{mit} \quad c_T = \sum_i c_i \quad (3.75)$$

Der Term $c_i \nabla \mu_i$ kann als antreibende Kraft pro Volumeneinheit verstanden werden. Diese Kraft ist bestimmt durch die einzelnen Kräfte der restlichen Spezies j , die diese abhängig von den individuellen Reibungskoeffizienten und den Relativgeschwindigkeiten $(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)$ auf den Stoff i ausüben. Die Anzahl obiger Gleichungen, die sich für eine Lösung aufstellen lassen, ist eins weniger als die Anzahl der Spezies n in dieser Lösung. Die Anzahl an Diffusionskoeffizienten in einer Lösung beträgt $\frac{1}{2}n(n-1)$, also beispielsweise drei für eine Lösung aus drei Spezies (zwei Ionen und ein Solvent). [13]

Die Verwendung des elektrochemischen Potenzials als treibende Kraft vermeidet die Problemstellung individueller Aktivitätskoeffizienten sowie des elektrischen Potenzials und vereinfacht dadurch die weiteren Betrachtungen.

Angewandt auf einen binären Elektrolyten, unter der Annahme, dass die Konvektion vernachlässigbar sei und keine funktionale Abhängigkeit des Solvents zum Solut vorliegt, ergibt sich für die Flussdichte der Spezies i [10, 13]

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + \frac{\mathbf{i}_i t_i}{z_i F} \quad (3.76)$$

Eingesetzt in die Massenbilanz ergibt sich

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-D_i \nabla c_i + \frac{\mathbf{i}_i t_i}{z_i F} \right) + r_i \quad (3.77)$$

bei Beachtung einer lokalen Reaktion r_i . Im nachfolgenden Kapitel wird der in dieser Gleichung verwendete Stromdichte \mathbf{i}_i genauer erläutert.

3.3.6 Potenzial einer flüssigen Phase

Da die Messung elektrochemischer Potenziale in der flüssigen Phase nicht direkt möglich ist, wird von Newman eine virtuelle Referenzelektrode eingeführt [13, 33]. Damit kann das

lokale Potenzial des Elektrolyten gegenüber dieser Referenz angegeben werden. So werden messbare Größen zur Beschreibung des Elektrolyten verwendet und das Potenzial ist eindeutig definiert.

Für die Reaktion an dieser Referenzelektrode gilt [13, S. 302]



Dieser Zusammenhang impliziert, dass s_+ Kationen $S_+^{z_+}$, s_- Anionen $S_-^{z_-}$ sowie s_0 Solventteilchen S_0 an dieser Referenzelektrode einen Ladungsdurchtritt vollziehen. Entsprechend der Thermodynamik kann diese Reaktion an der Referenzelektrode mit dem messbaren Potenzial der Elektrode φ_{ref} verknüpft werden [13]

$$s_- \nabla \mu_- + s_+ \nabla \mu_+ + s_0 \nabla \mu_0 = -nF \nabla \varphi_{ref} \quad (3.79)$$

Aus Gleichung 3.79 kann hergeleitet werden, dass ein Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen Potenzial des Elektrolyten μ_{el} sowie dem lokalen Potenzial φ_l und der Stromdichte im Elektrolyten besteht [13, S. 303].

$$\mathbf{i}_l = -\kappa \nabla \varphi_l - \frac{\kappa}{F} \left(\frac{s_+}{n\nu_+} + \frac{t_+^0}{z_+\nu_+} - \frac{s_0 c}{nc_0} \right) \nabla \mu_{el} \quad (3.80)$$

Hierbei entspricht κ der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Damit ist eine Beschreibung eines messbaren lokalen Elektrolytpotenzials mittels virtueller quasi-elektrostatistischer Referenzelektrode gegeben.

Setzt man für einen binären Elektrolyten entsprechende Werte ein ($s_+ = -1$, $\nu_+ = 1$, $z_+ = 1$, $s_0 = 0$), nimmt an, dass ein einwertiger Ladungsdurchtritt vorliegt ($n = 1$) und ersetzt das chemische Potenzial des Elektrolyten μ_{el} , erhält man

$$\mathbf{i}_l = -\kappa \nabla \varphi_l + \frac{2\kappa RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_+} \right) (1 - t_+) \nabla \ln(c_+) \quad (3.81)$$

Damit ist eine konsistente Beschreibung der flüssigen Phase mittels der messbaren Größen κ , f_{\pm} und t_+ gegeben. Die Potenzialdifferenz φ_l stellt das lokale Elektrolytpotenzial dar, welches gegenüber der virtuellen Referenzelektrode gemessen werden kann. Dabei gilt es zu beachten, dass die Definition des Überpotenzials η , wie sie in Gleichung 3.46 gegeben ist, hier nicht mehr haltbar ist. In der Beschreibung von η muss nun das nicht-reversible Referenzpotenzial φ^{00} (siehe Gleichung 3.36) der Elektrode als Referenz für φ_l verwendet werden, da in Gleichung 3.81 bereits die Aktivitätsabhängigkeit des Elektrodenpotenzials enthalten ist. In der Anwendung von Lithium-Ionen-Batterien wird φ_{Zelle}^{00} häufig als sogenannte *open circuit voltage* (OCV) bezeichnet. Hier sei zudem noch darauf hingewiesen, dass die Größen des Elektrolyten κ , f_{\pm} und t_+ von der Konzentration c_+ abhängen [40, 41].

Diese Behandlung des Potenzials eines Elektrolyten stellt den Kern der Theorie konzentrierter Lösungen und somit den zentralen Wesenszug des Newman-Modells dar. [13]

3.4 Poröse Strukturen

Sowohl im Separator als auch in den Elektroden liegen in Lithium-Ionen-Zellen poröse Strukturen vor. Der poröse Separator soll Ionenleitung durch den enthaltenen Elektrolyten ermög-

lichen und Elektronenleitung unterbinden. Das Aktivmaterial wird als poröse Struktur realisiert, um bei hoher Energiedichte gleichzeitig die Leistungsdichte zu maximieren. Dem Wirkmechanismus einer Lithium-Ionen-Zelle liegt eine Interkalation in das Wirtsgitter zugrunde, das heißt poröse Strukturen vergrößern die spezifische Oberfläche und ermöglichen eine gleichmäßigere Nutzung als bei vergleichbar dicken nichtporösen Schichten.

3.4.1 Aufbau einer Lithium-Ionen-Elektrode

In Lithium-Ionen-Zellen verwendete Aktivmaterialien haben verschiedenartige Kristallmorphologien, die unterschiedliche Arten der Ioneneinlagerung zulassen [4]. Kristalline Feststoffe bestehen aus gleichmäßigen Anordnungen von Atomen in drei Dimensionen, deren makroskopische Struktur durch die kleinste sich wiederholende Einheit innerhalb der Kristallstruktur (Einheitszelle) festgelegt ist. Echte Kristalle weichen von ihrer theoretisch perfekten Struktur ab und besitzen verschiedenartige Defekte, die auf Prozesse wie Diffusion, elektrochemische Reaktionsfreudigkeit und Elektronenleitung einen maßgeblichen Einfluss haben. [10]

Feste Lösungen sind Kristalle mit variabler Zusammensetzung, die es einem Fremdatom erlauben sich in irgendeiner Form in das Kristallgitter einzulagern. Für hiesige Betrachtungen sind besonders feste Lösungen interessant, die die Fremdatome in ihre normalerweise leeren Zwischengitterplätze einbauen [10]. Kristalle dieser Art bestehen aus Schichten kovalent aneinander gebundener Atome. Diese Schichten werden durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, in deren Zwischenräumen sich die Fremdatome aufhalten können. Diese Zwischenräume werden zusätzlich durch sogenannte Säulen zusammengehalten, sodass sich die Räume, in denen sich die Ionen bewegen können, als Tunnel gestalten [5].

Die Elektroden einer Lithium-Ionen-Zelle bestehen nicht aus homogenen Strukturen, sondern aus Partikeln unterschiedlicher Größe und unterschiedlicher Form [42–49]. Der Verbund solcher Partikel bildet komplexere, inhomogene poröse Strukturen, wie in Abbildung 3.5 beispielhaft an einer LFP-Elektrode gezeigt ist. Bei der Klassifizierung der Struktur wird zwischen Primär- und Sekundärpartikeln unterschieden. Sekundärpartikel sind als Agglomerat mehrerer Primärpartikel zu verstehen, deren Durchmesser somit auf einer anderen Längenskala liegt [42, 43, 50].

Weil die Strukturen in Lithium-Ionen-Zellen nicht als homogene Körper mit definierter Oberfläche gegeben sind, wird ersichtlich, warum zum einen der Einfluss der Mikrostruktur abgebildet werden muss, andererseits der vollständige Repräsentation im dreidimensionalen Modell unpraktikabel rechenaufwendig wäre. Dieser Problematik kommen die Homogenisierungsansätze mittels Porosität und Tortuosität entgegen, die im nachfolgenden Abschnitt dargestellt werden.

3.4.2 Porosität und Tortuosität

Um der detailgetreuen Abbildung einer Mikrostruktur gerecht zu werden, ohne dabei den Rechenaufwand extrem zu vergrößern, werden skalare Parameter für die homogene Abbildung einer porösen Struktur verwendet. Im Kern sind das die Porosität und die Tortuosität. Neben der Schichtdicke der Struktur sind insbesondere die Volumenanteile des Aktivmate-

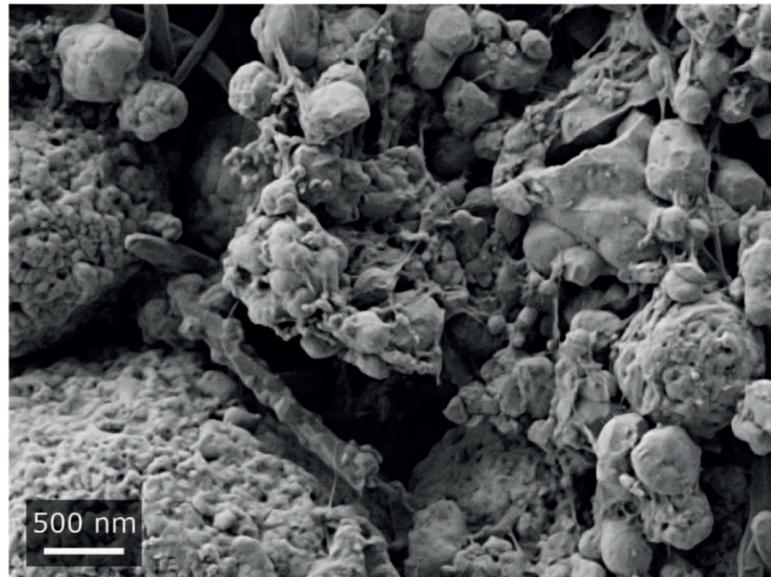


Abbildung 3.5 – Strukturelle Aufnahme einer LFP-Elektrode mittels SEM. Zu erkennen sind die Agglomerate, die die Primärpartikel ausbilden sowie ein Überzug aus Binder und Leitzusatz. [51]

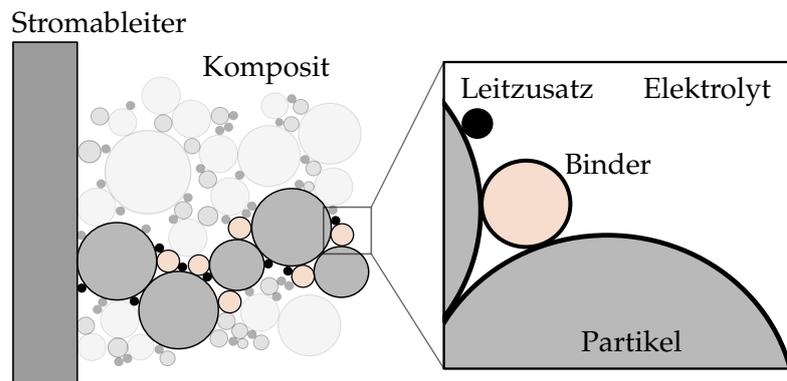


Abbildung 3.6 – Volumenanteile einer Elektrode.

rials (*solid*), des Elektrolyts (*liquid*) sowie der nicht-aktiven Anteile (Binder und Leitzusatz) relevant. Abbildung 3.6 zeigt schematisch die Einteilung eines Elektrodenausschnitts in die genannten Anteile. Die Bezeichnungen der Volumenanteile lauten

$$\underbrace{\varepsilon_s}_{\text{Aktivmaterial}} + \underbrace{\varepsilon_l}_{\text{Elektrolyt}} + \underbrace{\varepsilon_{na}}_{\text{Binder, Leitzusatz}} = 1 \quad (3.82)$$

Die Tortuosität τ ist ein Maß für den Anstieg eines Transportwegs durch eine poröse Struktur [46–50,52–56]. Eine Möglichkeit, diese zu definieren, ist das Verhältnis von effektiver Weglänge zu theoretisch direkter Weglänge [57]:

$$\tau = \frac{l_{eff}}{l} \quad (3.83)$$

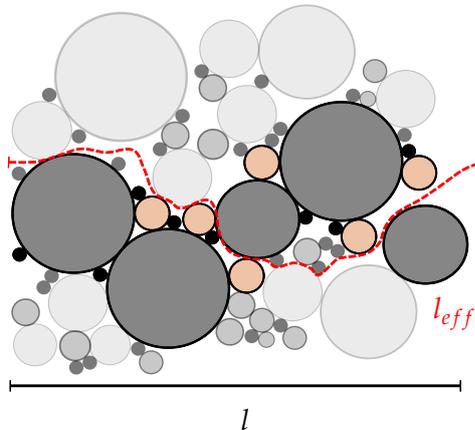


Abbildung 3.7 – Schematische Darstellung der Tortuosität einer porösen Schicht anhand einer effektiven Weglänge im Verhältnis zur ursprünglichen Domänenlänge bzw. Schichtdicke.

wie in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Für die Definition der Tortuosität sowie für ihre Beziehung zur Porosität gibt es vielfältige Modellvorstellungen [57,58]. Landesfeind et al. [59] stellen ausführlich dar, welche unterschiedlichen Definitionen der Tortuosität vorliegen und worin die wesentlichen Unterschiede bestehen. Sie diskutieren dabei auch den Unterschied theoretischer und messbarer Ansätze. Für diese Arbeit ist schlussendlich nur eine vereinfachte Verrechnung relevant, sodass hier nicht auf diese Diskussion eingegangen wird. Es wird ein Effektivwert, also eine skalare Größe, für eine homogenisierte Domäne in meist eindimensionaler Betrachtung angenommen. Die beiden zentralen Skalierungsmethoden in der Modellbildung sind

$$\tau = \varepsilon_l^{1-\alpha_B} \quad \text{bzw.} \quad \tau = \varepsilon_l^{-\alpha_B} \quad (3.84)$$

was zu einem Effektivwert einer Transportgröße (hier beispielsweise an der Diffusionskonstanten)

$$D_{l,eff} = \frac{\varepsilon_l}{\tau} D = \varepsilon_l^{\alpha_B} D \quad \text{bzw.} \quad D_{l,eff} = \varepsilon_l^{1+\alpha_B} D \quad (3.85)$$

führt. Häufig wird dieser Zusammenhang als die Bruggemanbeziehung bezeichnet, wobei Landesfeind et al. diskutieren, dass deren Ursprung nicht eindeutig ist [59]. Nichtsdestotrotz findet dieser Ansatz sehr häufig Anwendung und wird auch in Newmans Grundlagenwerk beschrieben [13]. In der Literatur wird der Parameter α_B von Bruggeman empirisch als 1,5 bestimmt angenommen [33, 55, 56, 58]. Dieser Wert bezieht sich auf den zuerst genannten Term in Gleichung 3.84, sodass

$$\tau = \varepsilon^{-0,5} \quad (3.86)$$

resultiert. Allerdings ist die Bruggeman-Näherung nur für sphärische, isolierte Partikel gleicher Größe und für einen niedrigen Volumenanteil der festen Phase gültig [55,60]. Auch wenn das teilweise widersprüchlich zu Lithium-Ionen-Elektroden wirkt, wird sie am häufigsten angewandt. Die Tabellen A.1 und A.2 geben einen Überblick bezüglich der Parametrierungsabweichungen der sogenannten Bruggemanbeziehung. Es ist deutlich zu erkennen, dass große Abweichungen vorliegen, die mitunter betonen, welche Herausforderung die adäquate Bestimmung sowie die akkurate Definition der Tortuosität darstellen. Zusammengefasst würde

mittels der Bruggeman-Gleichung 3.85 eine Transportparameterskalierung nach dem Muster

$$D_{l,eff} = \varepsilon_l^{1,5} D \quad (3.87)$$

resultieren.

Um der Missverständlichkeit dieser Definition zu entgehen, wird in dieser Arbeit die MacMullin-Zahl N_m zur Skalierung

$$D_{l,eff} = \frac{1}{N_M} D_l \quad (3.88)$$

verwendet. Die MacMullin-Zahl stellt das Verhältnis von Tortuosität zu Porosität dar [61,62]

$$N_M = \frac{\tau}{\varepsilon_l} \quad (3.89)$$

und umgeht die Diskussion über den Zusammenhang von Porosität und Tortuosität nach Bruggeman. Die Tortuosität wird in dieser Arbeit, wie bereits zuvor erwähnt, als skalarer Effektivwert eingesetzt.

3.4.3 Spezifische Oberfläche

Zur Darstellung poröser Strukturen in eindimensionalen Modellen wird eine Homogenisierung der lokalen Größen vollzogen. Neben der Porosität und Tortuosität, die zumeist als durch die Schicht konstant angenommen werden, ist die Grenzfläche von Elektrode zu Elektrolyt eine wichtige geometrische Größe.

In einem abgeschlossenen Volumen eines Komposits entspricht die spezifische Fläche a_s dem Verhältnis von Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche A_g zu Volumen des Ausschnitts

$$a_s = \frac{A_g}{V_{Komposit}} \quad (3.90)$$

In idealisiert angenommenen Elektroden kann der symmetrische sphärische Partikel zur Berechnung der spezifischen Oberfläche verwendet werden [13,33]:

$$a_s = \varepsilon_s \frac{A_p}{V_p} = \varepsilon_s \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = 3 \frac{\varepsilon_s}{r_p} \quad (3.91)$$

indem dessen Oberfläche A_p durch dessen Volumen V_p geteilt und mit dem Volumenanteil des Aktivmaterials ε_s skaliert wird. Berechnete Werte liegen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ bis $1 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Gemessen werden kann die spezifische Oberfläche einer Struktur beispielsweise über Gasadsorption nach BET (Brunauer-Emmett-Teller) [9], wobei dabei auf die Masse der Probe bezogen wird.

3.4.4 Elektronenleitung

Zur Beschreibung des Elektronenflusses in der festen Phase wird das ohmsche Gesetz verwendet:

$$\mathbf{i}_s = -\sigma \nabla \varphi_s \quad (3.92)$$

Auch in der festen Phase kann der Einfluss der porösen Struktur betrachtet und der Transportparameter analog zu 3.87 skaliert werden. Dabei würde allerdings der Volumenanteil der festen Phase verwendet. Im Kontext der Messbarkeit bei porösen Elektroden ist allerdings diese Skalierung fraglich, da die eigentlichen Tinten bzw. die ursprünglichen Aktivmaterialpulver einen anderen Leitweg aufweisen als die prozessierten porösen Strukturen. In den porösen Elektrodenstrukturen hingegen ist es mehr ein Geflecht aus Binder mit feinem Überzug aus Leitzusatz, das die Leitfähigkeit definiert. Somit führt der Rückschluss der Pulverleitfähigkeit auf die Elektrodenleitfähigkeit unweigerlich zu falschen Ergebnissen. Wird hingegen die gemessene Leitfähigkeit einer porösen Struktur als Effektivwert genommen, sollte kein Fehler auftreten. Das setzt natürlich ebenfalls voraus, dass bei Veränderung der Struktur bzw. derer Anteile eine neue Messung getätigt werden muss.

3.4.5 Ionenbewegung

Der grundsätzliche elektrochemische Mechanismus einer Lithium-Ionen-Elektrode ist der Interkalationsprozess. Das heißt, ein Lithium-Ion interkaliert in die Wirtsstruktur des Aktivmaterials und kann innerhalb dieser Struktur diffundieren [10]. Dies geschieht aufgrund eines Gradienten im chemischen Potenzial, der im idealen Fall einem Konzentrationsgradienten gleichzusetzen ist [9, 13].

Die Ionenleitfähigkeit eines Kristallgitters ist bedingt durch das spontane „Springen“ eines sich im Zwischengitter befindlichen Ions zu einem nächsten Gitterplatz mit gleichen energetischen Eigenschaften. Aus der Elektroneutralität erschließt sich, dass jede Einlagerung eines geladenen Teilchens, mit einer entsprechenden Einlagerung eines Elektrons einhergehen muss. Daher tritt dieses Phänomen nur in Kristallen auf, die auch eine Elektronenleitfähigkeit besitzen [5]. Der Ionentransport im Aktivmaterial findet ausschließlich über einen Diffusionsprozess statt, da hier die Migration eine vernachlässigbar kleine Größe ist. Das bedingt die vielfach höhere Beweglichkeit der Elektronen im Kontrast zu den Ionen [13, 63].

Geht man in der direkten Umgebung des interkalierten Ions von Ladungsneutralität aus, ist das chemische Potenzial als treibende Kraft für die Teilchenbewegung verantwortlich [10, 13]. Dieses kann in eine Konzentration überführt werden, sodass sich für die Teilchenbewegung bei Interkalationselektroden das erste Ficksche Gesetz anwenden lässt [13, 33]

$$\mathbf{N}_s = -D_s \nabla c_s \quad (3.93)$$

Diese Bedingung ist solange gültig, bis ein Phasenübergang stattfindet. Dann lägen andere Bedingungen vor, sodass fraglich ist, ob die reine Konzentration c_s noch als gültiges Äquivalent des chemischen Potenzials der veränderten Phase betrachtet werden kann. Vielmehr entstehen so phasengetrennte Bereiche, ähnlich einer Flüssiglösung (*solid solid solution*) [9].

Auch wenn es streng genommen keine korrekte Beschreibung ist, werden in der Praxis häufig das Ficksche Gesetz und die Vernachlässigung von Phasenübergängen angenommen, um beispielsweise LFP zu beschreiben. LFP durchläuft bekannterweise einen Phasenübergang [64], kann aber dennoch effektiv mittels Fickscher Diffusion beschrieben werden [35].

Analog zur flüssigen Phase kann auch in einem endlichen Volumenelement der festen Phase eine Massenbilanz angenommen werden:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_s \quad (3.94)$$

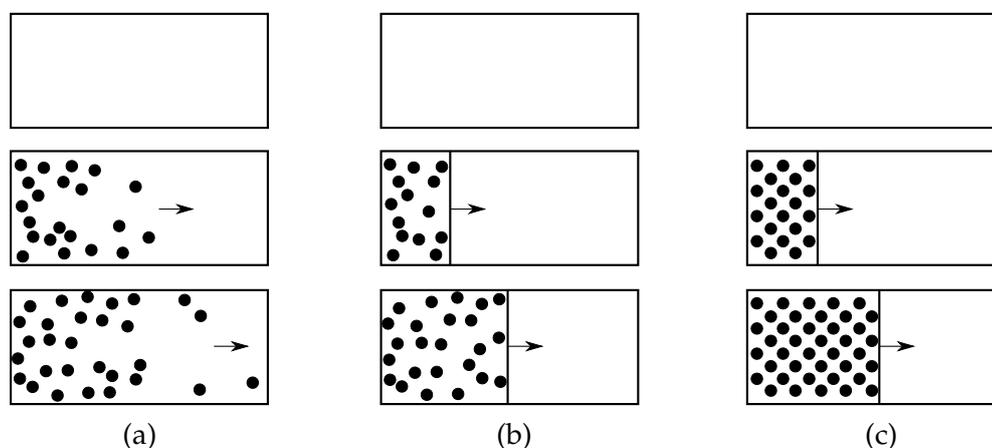


Abbildung 3.8 – Phasenbewegung im Wirtsgitter im Fall zufälliger Verteilung (a), im Fall einer Phasenwandbildung mit diffuser Verteilung (b) und im Fall einer Phasenwandbildung mit geordneter Ausprägung (c). [5]

Allerdings entfällt hier der lokale Reaktionsterm r_i , da die Reaktion nur an der Grenzfläche von Elektrode zu Elektrolyt stattfinden kann. Damit ergibt sich folgende Randbedingung an der Grenzfläche [33]:

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=r_p} = j_n \quad (3.95)$$

Die darin enthaltene molare, normal zur Oberfläche gerichtete Flussdichte von Ionen j_n kann mit der Ladungsdurchtrittsströmdichte i_n über das Faradaysche Gesetz korreliert werden [13, S. 521]:

$$i_n = -\frac{nF}{s} j_n \quad (3.96)$$

Darin enthalten sind die Anzahl übertragener Elektronen n sowie der stöchiometrische Koeffizient des Reaktanten s .

Üblicherweise werden die Prozesse innerhalb der Partikel in einer zusätzlichen Dimension berechnet, die an der Partikeloberfläche mit der Modelldimension gekoppelt ist, in der Ladungs- und Massenbilanzen durch die Schicht gerechnet werden [13, 33]. Über die Gewichtung mit der spezifischen Oberfläche a_s wird der Einfluss der Elektrodemorphologie abgebildet

$$-\frac{s}{nF} \nabla \cdot \mathbf{i}_l = a_s j_n = r_l \quad (3.97)$$

und kann als Term r in die Massenbilanz (Gleichung 3.73 bzw. 3.77) implementiert werden.

3.4.6 Phasenänderungen und Phasenwandbewegungen

Abbildung 3.8 zeigt, auf welche unterschiedlichen Arten sich Ionen im Kristallgitter ausbreiten können. Im ersten Fall (a) ist gezeigt, wie sich Ionen zufällig über das Kristallgitter verteilen und hinein diffundieren. Jedoch kann es auch sein, dass die Ionen bei ihrer Wanderung

eine Veränderung des Wirtsgitters bewirken und aus diesem Grund sich als Phasenwand ausbreiten, wobei sie sich im Bereich vor der Phasenwand wie zuvor zufällig verteilen (b). Eine dritte Möglichkeit (c) besteht darin, dass sich Plätze im Wirtsgitter von anderen energetisch unterscheiden und deshalb bevorzugt werden. Damit weitere Ionen interkalieren, muss sich die Phasenwand weiter in das Material bewegen. Wenn es die Energie der verbliebenen Ionen zulässt, können diese anschließend die energetisch ungünstigeren Plätze besetzen und wiederum als Phasenwand oder auch als zufällig verteilte Ionen durch das Material wandern. Auf diese Weise können sich mehrere Phasen im Kristallgitter ausbilden und wandern. Ein solcher Vorgang wird auch als sequenzielle Interkalation bezeichnet [5]. Vereinfacht könnte eine sequenzielle Interkalation mittels Fickscher Diffusion und ladezustandsabhängiger Diffusionskonstante beschrieben werden [64].

3.5 Thermisches Verhalten

Lithium-Ionen-Batterien besitzen eine ausgeprägte Abhängigkeit zur Temperatur. Dabei stellt die Interaktion von Wärmegenerierung und Wärmetransport im Zusammenspiel mit verändertem Massentransport und Ladungsdurchtritt eine komplexe Modellierungsaufgabe dar. Im Nachfolgenden werden die einzelnen Phänomene separiert und deren Einfluss auf andere Größen dargestellt, sodass diese für die Modellentwicklung verwendet werden können.

3.5.1 Wärmequellen und -senken in Zellen

Für eine Wärmebilanz eines Systems gilt es zunächst zwischen Wärmequellen und Wärmesenken zu unterscheiden. Wärmequellen durch Verluste in einer elektrochemischen Zelle können im Wesentlichen in zwei Kategorien unterteilt werden. Darunter fallen die irreversiblen Verluste, die eine Zelle stets erwärmen und die reversiblen Verluste, die je nach thermodynamischer Materialcharakteristik auch Wärme aufnehmen können. Die irreversiblen Verluste lassen sich weiter diversifizieren in Verluste durch Reaktion sowie Transport [2,4,5,13]. Unter Reaktionsverluste fällt die Aktivierungs- bzw. Durchtrittsenergie, wohingegen der Transport von Ionen und Elektronen in flüssiger und fester Phase ebenso Verluste erzeugt. Auch Konzentrationsgradienten erzeugen Beiträge zur Energiebilanz des Systems Zelle [65].

Wärmesenken hingegen basieren auf den thermischen Eigenschaften der Zelle. Hierzu zählen die Wärmedissipation aufgrund der Wärmekapazität des Systems sowie der Wärmetransport innerhalb des Systems sowie über die Systemgrenze hinaus basierend auf Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung. [21]

3.5.2 Mathematische Beschreibung von Wärmequellen

Bernardi et al. [13, 65, 66] haben in einer umfassenden Abhandlung sämtliche Wärmequellen in einem elektrochemischen System analysiert. Die wesentlichen Terme für die irreversiblen und reversiblen Verluste lassen sich auf die Gleichung

$$q = I (\varphi_{Zelle} - \varphi_{Zelle}^0) - I \left(T \frac{\partial \varphi_{Zelle}^0}{\partial T} \right) \quad (3.98)$$

reduzieren. Bei dieser Darstellung ist der erste Term die Überspannung aufgrund ohmscher Verluste, Ladungsdurchtrittsüberspannungen sowie Massentransportverlusten. Dies wird zusammengefasst anhand der Differenz der aktuellen Spannung gegenüber dem Gleichgewichtspotenzial $\varphi_{Zelle} - \varphi_{Zelle}^0$. Der zweite Term stellt die entropische Wärme dar, wobei die Ableitung der Zellspannung φ_{Zelle}^0 gegenüber der Temperatur als Entropiekoeffizient bezeichnet werden kann. Änderungen von Aggregatzuständen und Effekte durch Vermischung werden in diesem Ausdruck vernachlässigt.

Bei dieser Darstellung darf nicht außer Acht geraten, dass diese Bilanz streng genommen lokal für alle Domänen vollzogen werden muss. Beide Anteile werden mit dem Gesamtzellstrom I multipliziert. Hierbei gilt es zu beachten, dass differenziert werden muss zwischen dem Strom, der an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche fließt und dem Strom, der zu den ohmschen Verluste und den Massentransportverlusten beiträgt. Ferner muss beachtet werden, welches Potenzial als Referenz verwendet wird. Wird eine Beschreibung des Potenzials der flüssigen Phase nach Newman vollzogen, so ist der Referenzwert φ^{00} heranzuziehen.

Vollzieht man diese Separation, ergibt sich

$$q = \mathbf{i}_s \nabla \varphi_s + \mathbf{i}_l \nabla \varphi_l + a_s i_n \left(\underbrace{\varphi_s - \varphi_l - \varphi^{00}}_{\eta} + T \frac{\partial \varphi^{00}}{\partial T} \right) \quad (3.99)$$

was häufig die Basis für die Modellbildung darstellt [66–100]. Die ersten beiden Summanden stellen den massentransportbedingten Verlust in flüssiger und fester Phase dar, der dritte Summand beschreibt die durch die Reaktion hervorgerufene Wärme, bestehend aus der reversiblen Wärme und der durch den Ladungsdurchtritt hervorgerufenen Wärme, wie in Gleichung 3.98 dargestellt.

3.5.3 Wärmetransportphänomene

Bei der Wärmeübertragung werden drei Transportmechanismen unterschieden, die im Folgenden erläutert werden.

Unter **Wärmeleitung** versteht man die Übertragung von Wärme in Festkörpern durch diffusive Transportprozesse, getrieben von Temperaturgradienten. In seiner simpelsten Form wird diese durch das Fouriersche Gesetz für den vereinfachten Fall eines festen Körpers mit zwei parallelen Wandflächen beschrieben [21]

$$\dot{q} = -\lambda \nabla T = \lambda \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} \quad (3.100)$$

Hierbei bezeichnet \dot{q} die Wärmestromdichte in W m^{-2} , λ die Wärmeleitfähigkeit¹ des betrachteten Stoffes in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, T_1 die höhere Temperatur und T_2 die niedrigere. Δx ist die Dicke der betrachteten Schicht. Das heißt, der Wärmefluss ist von der höheren zur niederen Temperatur gerichtet.

Der massengebundene Transport von Masse, Impuls und Energie in strömenden Flüssigkeiten oder Gasen wird als **Konvektion** bezeichnet. Innerhalb von Lithium-Ionen-Batterien

¹In englischer bzw. amerikanischer Notation häufig auch als k definiert.

ist diese vernachlässigbar. Dabei transportiert jedes Volumenelement einen gewissen Anteil an Masse, Impuls und Energie. Man unterscheidet zwischen Zwangskonvektion, bei der die Konvektion etwa durch eine Pumpe von außen aufgeprägt wird und freier Konvektion aufgrund von Dichte- und Temperaturunterschieden im Fluid beziehungsweise Gas. Die Konvektion ist mathematisch ein nicht einfach zu beschreibendes Problem. Ein in der Praxis wichtiger Spezialfall ist hierbei der konvektive Wärmeübergang, das heißt die Übertragung von Wärme von einem Festkörper an ein vorbeiströmendes Fluid. Der Wärmeübergang ist hierbei aus einer Kombination von Konvektion und Wärmeleitung geprägt.

$$q = \alpha_h (T_\infty - T) \quad (3.101)$$

Die Größe α_h ist der Wärmeübergangskoeffizient² in $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ und hängt von der Form des umströmten Körpers sowie den hydrodynamischen und thermischen Bedingungen in seiner Umgebung ab. T ist die Temperatur des Festkörpers und T_∞ die des umströmenden Fluids. [21]

Die Größe α_h geht auf empirische Korrelationen zurück, die die Applikation analytischer Gleichungen ermöglichen. Andernfalls wären komplexe Strömungsberechnungen notwendig, die hohe Anforderungen an Implementierung und Rechenleistung stellen. Über die sogenannte Nußelt-, Prandtl- und Reynoldszahl kann schlussendlich analytisch gelöst werden, welche Gegebenheiten quantitativ vorliegen.

Die Nußelt-Zahl stellt das Verhältnis eines Körpers von konvektivem Wärmeübergang zum vorbeiströmenden Fluid zu dessen Wärmeleitfähigkeit her [21]:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha_h L}{\lambda} \quad (3.102)$$

Dabei wird die charakteristische Länge L des Körpers verwendet, die durch die Form des Körpers bestimmt wird. Mit Hilfe der Nußelt-Zahl kann der Wärmeübergangskoeffizient α_h berechnet werden.

Im Fall erzwungener Konvektion und laminarer Strömung an einer längs angeströmten Platte erhält man die Nußelt-Zahl durch [101]

$$\text{Nu}_{lam} = 0,664 \sqrt{\text{Re}} \sqrt[3]{\text{Pr}} \quad (3.103)$$

berechnen. Darin enthalten ist die Reynolds-Zahl [101]

$$\text{Re} = \frac{w L}{\nu} \quad (3.104)$$

Diese dimensionslose Zahl zeigt an, ab welchem Wert eine Strömung von laminarem in turbulentes Verhalten umschlägt. Sie verrechnet die charakteristische Strömungsgeschwindigkeit des Fluids w , die charakteristische Länge des betrachteten Wärmeübergangs L und die kinematische Viskosität des Fluids ν (in m s^{-2}) [101]. Zudem ist die Prandtl-Zahl

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} = \frac{\nu \rho c_p}{\lambda} \quad (3.105)$$

enthalten, welche als dimensionslose Materialkennzahl definiert ist. Sie gibt das Verhältnis von kinematischer Viskosität des Fluids zu dessen Temperaturleitfähigkeit a an und klassifiziert somit den Wärmeübertragungsprozess [101, 102]. Ist die Reynolds-Zahl kleiner als 10^5

²In englischer bzw. amerikanischer Notation häufig auch als h definiert.

und die Prandtl-Zahl $0,6 < Pr < 2000$, ist die Berechnung der Nußelt-Zahl in Gleichung 3.103 gültig.

Die **Wärmestrahlung** ist gekennzeichnet durch den Austausch von Wärme zwischen Körpern unterschiedlicher Temperatur durch elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von $0,1$ bis $1000 \mu\text{m}$. Grundlage hierfür ist das Stefan-Boltzmann-Gesetz, demzufolge jeder Körper mit einem Emissionsgrad aufgrund seiner Temperatur thermische Leistung in Form von elektromagnetischer Strahlung abgibt

$$q = \epsilon_{rad} \sigma_B (T_\infty^4 - T^4) \quad (3.106)$$

Hierbei ist ϵ_{rad} der Emissionskoeffizient, welcher zwischen 0 und 1 liegt und σ_B die Stefan-Boltzmann-Konstante ($\sigma_B = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Der Emissionskoeffizient ist ein materialabhängiger Wert, der die Korrelation zu einem idealen schwarzen Strahler ausdrückt. Durch künstliches oberflächliches Behandeln von Körpern, beispielsweise durch Lackierungen, lässt sich der Emissionsgrad verändern. [21, 101, 103]

Ausgehend von einer Energiebilanz für ein infinitesimal kleines Volumenelement kann mit Hilfe des Fourierschen Gesetzes ein Ausdruck für die Temperatur T gefunden werden. Dieser Ausdruck wird als allgemeine Fouriersche Differenzialgleichung bezeichnet [21]

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q_{tot} \quad (3.107)$$

Darin enthalten ist der Wärmefluss bedingt durch Wärmeleitung sowie ein Quellterm q_{tot} (siehe Gleichung 3.99). Gleichung 3.107 gilt für isotrope Medien, also Medien, die keine Vorzugsorientierung aufweisen. Hierbei können die Dichte ρ in kg m^{-3} und Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p in $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit λ eine Ortsabhängigkeit aufweisen [21].

Zur Modellierung einer Batterie würden zusätzlich noch oberflächliche Konvektion und Strahlung beachtet werden. Dies kann über Quellterme geschehen, wenn beispielsweise in zweidimensionalen thermischen Modellen die Oberfläche betrachtet werden soll, oder mittels Randbedingungen, bei denen der Wärmefluss an den Grenzen der Batterie zur Umgebung definiert wird.

3.6 Bestimmung thermischer Parameter

In einer Lithium-Ionen-Zelle stellen sich hinsichtlich der Wärmeleitung charakteristische Eigenschaften dar. Aufgrund ihres schichtartigen Aufbaus von wiederkehrenden Elektrodenstapeln oder -wickeln ergeben sich anisotrope Eigenschaften.

Zur makroskopischen Betrachtung einer Zelle wird daher eine gewichtete Mittelung der einzelnen Komponenten vollzogen [98]

$$\rho c_p = \frac{\sum_i \rho_i c_{p,i} V_i}{\sum_i V_i} \quad (3.108)$$

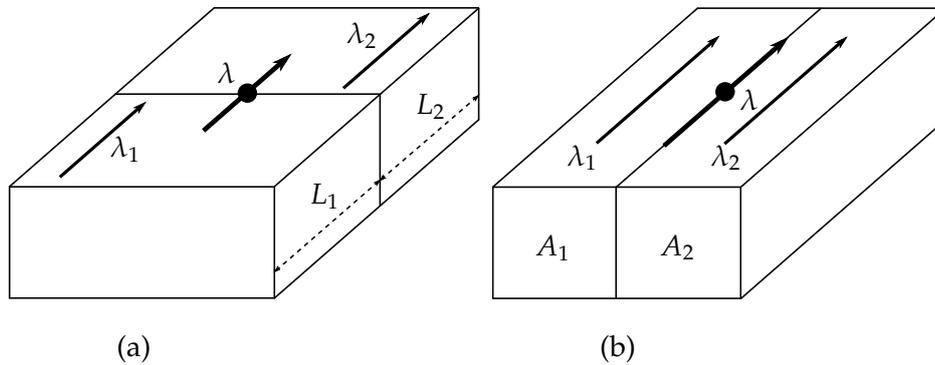


Abbildung 3.9 – Berechnung effektiver Wärmeleitfähigkeiten im Fall seriell angeordneter Domänen (a) sowie parallel angeordneter Domänen (b). [87, 98]

Analog zur Wärmekapazität können so auch die Wärmeleitfähigkeiten inhomogener Körper angenähert werden

$$\lambda = \frac{L_1 + L_2}{\frac{L_1}{\lambda_1} + \frac{L_2}{\lambda_2}} \quad (3.109)$$

wobei L_1 und L_2 die Kantenlänge der Volumina 1 und 2 in Richtung der Anordnung darstellen (Abbildung 3.9, links). Analog erhält man für die Parallelanordnung

$$\lambda = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \lambda_1 + \frac{A_2}{A_1 + A_2} \lambda_2 \quad (3.110)$$

wobei A_1 und A_2 die Stirnflächen der parallel geschalteten Volumina sind (Abbildung 3.9, rechts). Somit lassen sich die anisotropen thermischen Eigenschaften des Körpers berechnen. [21, 87, 98]

3.6.1 Thermische Abhängigkeit der Modellparameter

Zum einen liegen in den Gleichungen direkte Abhängigkeiten zur Temperatur vor. Darüber hinaus gibt es auch Größen in den Gleichungen, die keine sichtbare Temperaturabhängigkeit aufweisen. Als Ausgangspunkt sei hier die Austauschstromdichte i_0 in Gleichung 3.53 genannt. Diese ist auf den ersten Blick nicht temperaturabhängig, jedoch weisen die Reaktionsratenkonstanten k_a und k_c eine Abhängigkeit auf. Diese wird durch die allgemeine Arrhenius-Gleichung beschrieben

$$\Psi = A \exp^{-\frac{E_a, \Psi}{RT}} \quad (3.111)$$

Hierbei ist A ein präexponentieller Faktor und wird auch als Stoßfaktor oder Frequenzfaktor bezeichnet [9]. E_a in J mol^{-1} ist die Aktivierungsenergie des beschriebenen Prozesses oder der Reaktion. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius kann jedoch nicht nur den Reaktionsratenkonstanten unterstellt werden, sondern auch anderen wesentlichen Parametern. Darunter fallen beispielsweise die Diffusionskonstante im Festkörper, welche häufig mit einer Arrheniusabhängigkeit zur Temperatur angenommen wird [104–106]. Damit ergibt sich für den jeweiligen Parameter

$$\Psi = \Psi_{ref} \exp \left(\frac{E_a, \Psi}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (3.112)$$

als Temperaturabhängigkeit, bestimmt in einem Referenzpunkt Ψ_{ref} bei der Temperatur T_{ref} . Zu beachten ist, dass das exponentielle Fitting einer Temperaturabhängigkeit zu einem Referenzpunkt beim Extrapolieren in andere Temperaturbereiche größere Fehler erzeugen kann. Es sollte also stets darauf geachtet werden, dass die Betrachtungspunkte der jeweiligen Simulation innerhalb der Parametrierungspunkte liegen.

4

Stand der Technik der Modellbildung

Um dem Leser einen Überblick der aktuellen Ergebnisse im Bereich der orts aufgelösten Modellbildung zu geben, wird in diesem Kapitel der für diese Arbeit relevante Anteil in der Literatur dargestellt. Daraus ausgeschlossen sind empirische sowie ersatzschaltbildbasierte Modelle. Beginnend mit dem Newman-Modell wird anschließend der Stand der mehrdimensionalen Modellierung sowie der Validierungsmethodik abgebildet.

Abschließend wird eine kategorisierende Übersicht gegeben, die es dem Leser ermöglicht, den aktuellen Stand der Technik zu ergreifen sowie den Angriffspunkt dieser Arbeit einordnen zu können.

4.1 Das Newman-Modell

Wenn es heutzutage um orts aufgelöste elektrochemische Modelle geht, ist zumeist ein Anteil von John Newmans Arbeit enthalten [107–120]. Dieser hat in den frühen sechziger Jahren damit begonnen, elektrochemische Systeme zu beschreiben. Der zentrale Ausgangspunkt seiner Arbeit ist das von Doyle, Fuller und Newman veröffentlichte Paper von 1993 [33]. Die darin beschriebenen Modellansätze finden sich auch in seinem mittlerweile in dritter Edition vorhandenen Buch „Electrochemical Systems“ wieder [13]. Im Kern dieser Veröffentlichungen stehen die Theorien um konzentrierte Lösungen sowie die Modellierung poröser Elektroden. Über die Verwendung eines virtuellen Referenzpotenzials kann der Elektrolyt anhand der messbaren Größen Leitfähigkeit, Diffusionskonstante, Transferenzzahl und Aktivitätskoeffizient beschrieben werden. Durch die Homogenisierung poröser Domänen können auch ganze Elektroden adäquat simuliert werden.

Das Modell wurde in Fortran verfasst und ist öffentlich zugänglich [121]. Marc Doyle beschreibt es genauer in seiner Dissertation [122]. Die ersten Publikationen diesbezüglich handeln das Entlade- und Ladeverhalten von Lithium-Ionen-Zellen ab [33,34,123]. Ferner werden

Relaxationsmechanismen [124] analysiert sowie Optimierungsrechnungen [34] durchgeführt. Es handelt sich dabei stets um die pseudo-zweidimensionale (p2D) Beschreibung durch die Zellschicht, bestehend aus negativer Elektrode, Separator und positiver Elektrode (siehe Abbildung 4.1). Das heißt, eine Dimension dient zur Berechnung der Massen- und Ladungsflüsse durch die Zellschicht, wohingegen die andere Pseudo-Dimension dafür dient, den Massenfluss in den Partikeln darzustellen. Die grundlegende Annahme ist also, dass entlang der Elektroden keine Inhomogenität in Potenzial oder Konzentration vorliegt, sodass eine ein-dimensionale Darstellung durch die Elektroden ausreicht. Diese Annahme mag für kleine Zellen erfüllt sein, entbehrt allerdings ihrer Validität bei größeren Zellen bzw. längeren Elektroden.

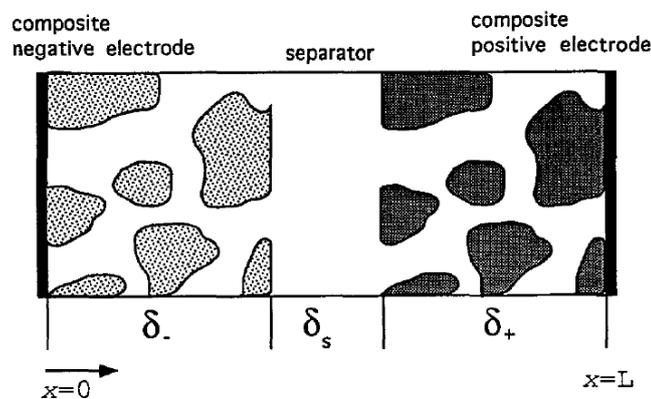


Abbildung 4.1 – Schematische Darstellung des Newman-Modells, das die poröse Elektrodenstruktur als homogenisiert betrachtet. [34]

4.2 Erweiternde Funktionalitäten

Die Integration thermischer Modelle war der konsequente Schritt im Bereich ortsaufgelöster elektrochemischer Modelle. Zwar gab es bereits zuvor Betrachtungen rein thermischer Natur, diese basierten aber entweder auf vereinfachten Wärmeverlustgleichungen (Bernarditerm [65]) oder gingen von ortsinvarianten Wärmetermen aus [91, 92, 94, 96–100, 125]. Häufig werden detaillierte Verlustleistungsterme über die Zellschicht gemittelt und einem nulldimensionalen thermischen Modell übergeben, das eine Blockkapazität annimmt [82]. Das ist einer der häufigsten Ansätze einer elektrochemischen-thermischen Modellkopplung.

Ferner wurde das Modell um wechselförmige Stromrandbedingungen zur Impedanzanalyse erweitert [48, 126–134]. Der große Vorteil ortsaufgelöster Modelle liegt in der eindeutigen Korrelation von Parametervariation und Phänomen im Impedanzspektrum. Somit können Beiträge der einzelnen Elektrode isoliert werden und klare Abhängigkeiten analysiert werden. Bei nulldimensionalen Ersatzschaltbildmodellen, die häufig zur Interpretation von Impedanzspektraldaten herangezogen werden, ist das nicht möglich.

Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden Modellreduktionen vollzogen. Darunter fallen Reduktionen mittels Transformation und geometrische Reduktionen basierend auf Single-Particle-Ansätzen [135–143]. Diese Ansätze steigern die Rechenperformance deutlich, schränken aber den Gültigkeitsbereich des Modells auf geringe Stromraten und nicht variierende

Stromrandbedingungen ein. Zumeist liegt deren Anwendungsfeld in der Zustandsdiagnostik, bei der Informationen besonders schnell und mit geringem Rechenaufwand der mobilen Elektronik geliefert werden müssen.

Die Verwendung eines virtuellen Potentials steht bis heute im Hinblick zur thermodynamischen Konsistenz unter reger Diskussion, wodurch gezielt Modellierungsansätze entstehen [63, 144, 145], die Wert auf thermodynamische Konsistenz legen. Diese Ansätze lassen sich aber direkt in den Newman-Ansatz überführen, wobei gewisse Restriktionen an einzelne Parameter gestellt werden [63].

Ferner gibt es in der Literatur einige Ansätze, die Partikeldomäne um ein oder mehrere Domänen zu erweitern, um dem Einfluss der Mikrostruktur der Elektrode stärker gerecht zu werden [45, 50, 53, 146–149]. Im Wesentlichen wird dies realisiert, indem eine Strombilanz an einem Punkt der eindimensionalen Geometrie gebildet wird, die sich auf die verschieden großen Partikel verteilt. Häufig wird diese Methodik angewandt, um das Phasenwandlungsverhalten von LFP besser nachbilden zu können [64, 113, 150].

4.3 Das NT-Modell

In den Anfängen der Modellbildung von Stromdichteverteilungen in größeren Zellen wurden grundlegende Vereinfachungen getroffen, die der damaligen Computer-Leistung angepasst waren. Der Massentransport zwischen den Elektroden wurde vernachlässigt und die Elektrodenkinetik als idealisierte lineare Kennlinie zugrunde gelegt, deren Steigung vom Ladezustand der Zelle abhängt. Damit konnten die ein- bis zweidimensionalen Modelle entlang der Elektrode gelöst werden, womit eine Stromdichteverteilung im Stromableiter im Fokus stand. Dieser Modellansatz wird häufig als NT-Modell benannt, da die beiden Urväter Newman und Tiedemann diese Vereinfachungen veröffentlichten [151]. Gu hat bereits zuvor eine ähnliche Idee eingeführt, indem er die Parametrierung dieses Modells generalisierte [152] und somit den Weg für aktuelle elektro-thermische Modelle im zwei- bzw. pseudo-dreidimensionalen Fall eröffnete [153–162].

Das NT-Modell zeichnet sich durch eine hohe Parametrierungsakzeptanz, einfache Implementierung sowie effiziente Rechenzeit aus. Damit können beispielsweise Zellauslegungsstudien durchgeführt werden, wobei mehrere Testzyklen pro Design in Minuten gerechnet werden können. Allerdings gibt es keine Sensibilität gegenüber dynamischen Prozessen, da das Elektrodenverhalten mittels linearer Kennlinie ohne Trägheitseffekte durch Massenbewegung vereinfacht wird. Aktuelle Anwendungsfälle fokussieren sich auf Tabpositionen [154], Elektrodengeometrieverhältnisse [155] sowie Kontaktwiderstände [159] an den Zellanschlüssen.

4.4 Entwicklung zur mehrdimensionalen Darstellung

Mit steigender Computerleistung und häufiger werdender Anwendung von großformatigen Batterien, wurden auch Modelle beliebter, die Effekte entlang der Elektroden sowie Effekte zwischen den Elektroden darstellen können.

Eine der ersten mehrdimensionalen Darstellungen mit detaillierter Implementierung der Elektrodenkinetik und der Transportprozesse in und zwischen den Elektroden findet sich in Gerver et al. [163]. Es wurde ein Widerstandsnetzwerk verwendet, um das lokale Potenzial im Stromableiter zu berechnen. Dieses Widerstandsnetzwerk ist gekoppelt mit n diskretisierten p2D-Newman-Modellen, sodass in Summe eine pseudo-dreidimensionale Information entsteht. Auch die Temperatur wird als Variable berechnet und den lokalen Modellen zurückgespeist, sodass sich die Parameter entsprechend verändern.

Bereits zuvor wurden Ansätze unternommen, die Dimensionen der eindimensionalen Modelle zu erweitern [90, 164–166]. Allerdings kann hier nicht von einer gekoppelten Methodik ausgegangen werden, sondern vielmehr um die Erweiterung einer Dimension.

Den Ansatz von Gerver et al. [163] fortführend wurde dieser Modellansatz auf eine Rundzylindergeometrie adaptiert [167]. Generell stellt diese Idee der geometrischen Entkopplung von Stromableiter- und Elektrodomäne mit n diskretisierten Newman-Modellen zwischen den Ableitern eine häufige Basis zur aktuellen Modellbildung dar. Dabei wird ein zweidimensionales Modell für die Stromableiterdomäne erstellt und über die Quellterme mit den elektrochemischen Modellen der Komposit- und Separator-domäne gekoppelt. Dafür wird zumeist eine potenzialbasierte Dirichlet-Kopplung verwendet, das heißt das Potenzial wird als Randbedingung übergeben und die resultierende Stromdichte in das Ableitermodell rückgekoppelt [163, 167–171].

Während dieser Ansatz sehr effektiv auf Pouchzellen angewandt werden kann, stellt die wickelartige Rundzylindergeometrie diesbezüglich eine Herausforderung dar. Dabei kristallisieren sich zwei vorherrschende Modellkategorien. Entweder wird via Projektion oder andersartiger Kopplung von zweidimensionaler Domäne auf dreidimensionale Wickel geschlossen [172–174] oder die Zelle wird in Kontinua diskretisiert [169], die jeweils eine örtliche Information auf mehreren Längenskalen enthalten. Für den zweiten Ansatz ist allerdings eine Transformation der längenabhängigen Größen in den porösen Elektroden nötig, die beispielsweise via Laplace-Transformation im *Multi-Scale Multi-Dimensional Model* (MSMD) [105, 106] des *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) vollzogen wird.

4.5 Mikrostruktursimulation

Mit steigender Rechenleistung und Adaptierbarkeit der Simulationstools sind Partikelmodelle aufgebaut worden, um auf Mikrostrukturebene Lithium-Ionen-Zellen zu analysieren [175–190]. Zumeist stehen im Fokus lokale Effekte oder die Untersuchung geometrischer Eigenschaften, wie Porositäts- und Tortuositätsbeziehungen. Ebenso werden nachgebildete reale Strukturen verwendet, um die Validität der homogenisierten p2D-Modelle zu überprüfen. Dabei wird ein kleiner repräsentativer Ausschnitt einer Elektrode analysiert. Häufig werden hierfür reale Strukturen via FIB-SEM (*focused ion beam, scanning electron microscopy*) oder ähnlicher Methoden vermessen und anschließend im FEM-Programm rekonstruiert und vernetzt, wie in Abbildung 4.2 dargestellt.

Diese Modelle lassen sich in zweidimensionale Ansätze [175–177], dreidimensionale Ansätze aus realen Strukturen [178–182, 185] sowie dreidimensionale Ansätze auf idealisierten Strukturen [183–190] unterteilen. Die Vorteile sind eine relativ detailgetreue Abbildung der Struktur und lokaler Effekte unter dem Nachteil sehr hoher Berechnungszeit. Ferner kann die Aus-

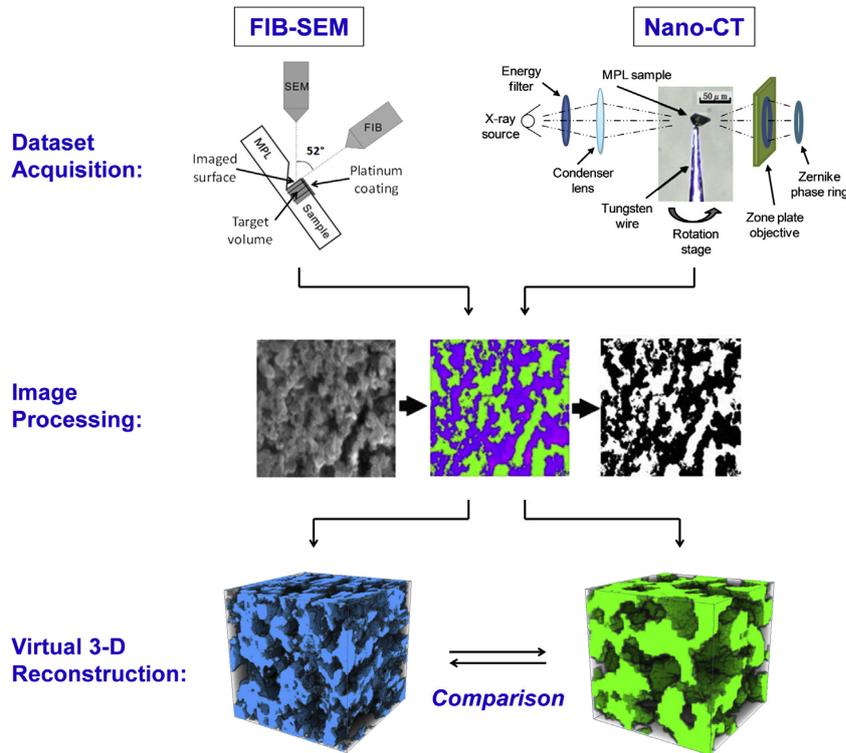


Abbildung 4.2 – Ableitung einer dreidimensionalen Elektrodenstruktur mittels FIB-SEM und Nano-CT und der anschließende Vergleich. [191]

wahl des Elektrodenabschnitts eine große Rolle im Ergebnis spielen. Statistische Methoden sind hier von Vorteil [190,192]. Eine Vollzellendarstellung inklusive thermischer Einflüsse im Wickel- oder Stapelbereich und elektrischer Effekte entlang des Ableiters können allerdings nicht abgebildet werden, ohne dass der Rechenaufwand ins Unermessliche steigt. Da bieten sich gemittelte eindimensionale Modelle an, die beispielsweise mit Modellen realer Elektrodenstrukturen verglichen wurden.

4.6 Validierungsmethodik an Vollzellen

Zur Validierung von Modellen werden üblicherweise Zellspannung und -strom verwendet. Diese beiden Variablen können um die Temperatur ergänzt werden, wenn es sich um elektro(chemisch)-thermische Modelle handelt. Im Fall ortsaufgelöster Modelle wird häufig versucht, zumindest die Oberflächentemperatur der Zellen ortsaufgelöst darzustellen, entweder mittels eines Netzwerks von Sensoren [69,74,77,157,159,160,169,193–197] oder Infrarot-Thermographie [76,81,154–156,194]. Dabei verbleiben Zellspannung und -strom globale Größen, die nur an den Terminals gemessen werden. Nichtsdestotrotz findet diese Methodik häufig Anwendung in der Literatur, um ortsaufgelöste Modelle zu validieren.

Der größte Kritikpunkt dieser Methode ist die nicht-lineare Kopplung von Oberflächentemperatur zu den zellinternen Prozessen. Es ist nicht direkt nachvollziehbar, ob die Oberflächentemperatur durch Transportverluste in der Schicht oder beispielsweise Kontaktwiderstände an der Zellanbindung entstehen. Dementsprechend ist die Oberflächentemperatur nur be-

dingt als Validierungsgröße belastbar. Ferner sind die in der Literatur vorhandenen Validierungsdaten schwierig vergleichbar, da sehr sensitive Parameter der thermischen Randbedingungen nicht kontrolliert werden. Zum einen ist das die wärmeleitfähige Anbindung via Kabel an das Messsystem, zum anderen der Wärmefluss durch Konvektion und Strahlung an die Messumgebung. Bis dato haben diese Größen bei der Validierung von Modellen nur geringe Beachtung gefunden und werden häufig auf Erfahrungswerte angenommen, die allerdings beträchtlich abweichen können. Insbesondere der konvektive Wärmeübergang an die Umgebung zeigt zwar einen signifikanten Einfluss [67, 68], wird aber häufig als Fittingparameter benutzt, um Simulation und Messung anzugleichen [73].

Die ersten Betrachtungen hinsichtlich des Kontaktwiderstands an den Zelltabs sind in der Literatur von der Gruppe um Taheri zu finden [198]. Dort wird der Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks bei Verschraubung diskutiert. In Modellbetrachtungen [69, 159] finden thermische Zusatzrandbedingungen der Kontaktierung erst seit 2014 Beachtung. Diese ergründen allerdings auch nicht die genaue Quantifizierung des Wärmeflusses, sondern nutzen diesen als Fittingparameter. Zudem finden erste Ansätze Beachtung, bei denen gezielt der konvektive Wärmeübergang forciert wird. Die Gruppe um Zhang [199] analysiert mit im Zellwickel angebrachten Temperatursensoren die Temperaturverteilung innerhalb einer Rundzelle. Dabei unterscheiden sie zwischen natürlicher Konvektion und zwei verschiedenen Formen der erzwungenen Konvektion. Bandhauer et al. analysieren mittels Modell und Messung verschiedene thermische Randbedingungen [67, 68], allerdings wird die Wärmeleitung an Kabel bzw. Tabs ebenfalls vernachlässigt. Der Fokus dieser Studie liegt auf den zellinternen thermischen Prozessen, weniger auf der adäquaten Validierungsmethodik.

4.7 Abschließende Charakterisierung

Aus den vorangegangenen Abschnitten zeigt sich, dass die in der Literatur verwendeten Modelle in Rechenaufwand, dargestellten Längenskalen sowie Validierungstechnik starke Unterschiede aufzeigen. Abbildung 4.3 versucht die beschriebenen Modellklassen nach den Kriterien Längenskala und Dimension zu charakterisieren. In Bezug auf großformatige Zellen zeigt sich, dass entweder gravierende Vereinfachungen zur Struktur der Elektroden (NT-Modell) gemacht werden oder im Fall relativ detaillierter Modelle entweder keine dynamische Belastungen (MSMD [105, 106]) abgebildet werden können und keine Validierung vorliegt. Im Kontext zur Literatur gilt es also zwei Herausforderungen anzugehen: Zum einen müssen dynamische Prozesse zwischen den Elektroden dargestellt werden können. Das heißt, pulsformige Belastungen oder schwankende Lastprofile dürfen nicht wegen der Vereinfachung des Modells nicht abbildbar sein. Die wichtigsten Transport- und Reaktionsprozesse müssen entlang sowie durch die Elektroden, eben auch dynamisch, abbildbar sein. Zum anderen soll eine detaillierte Validierung möglich werden, die insbesondere bei großformatigen Zellen anwendbar ist. Das sind die beiden Kernpunkte, die einer orts aufgelösten, idealerweise dreidimensionalen Darstellung von elektrochemischen, elektrischen und thermischen Effekten hinzuzufügen sind.

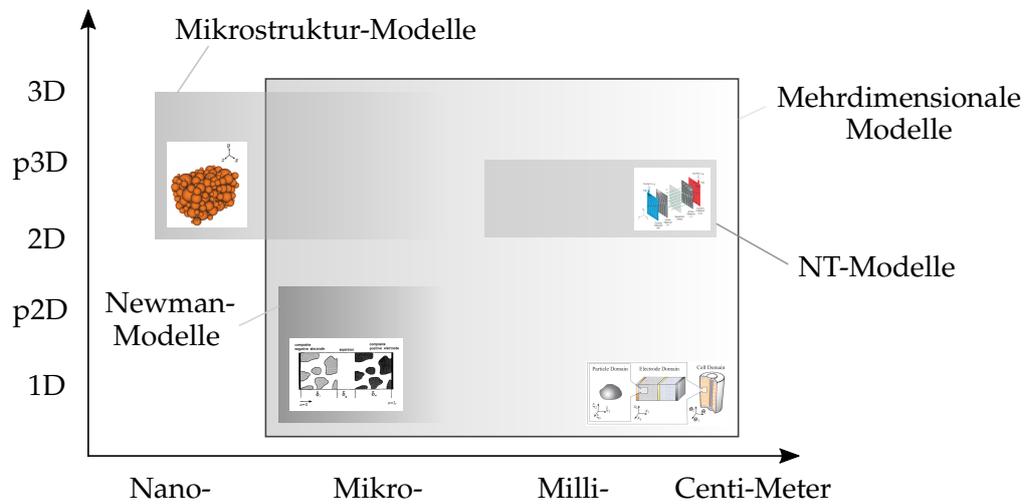


Abbildung 4.3 – Modellkategorisierung nach Längenskalen und Modelldimension (Schaubilder aus den Referenzen [34, 45, 106, 161]).

Kernaussagen zum Stand der Technik im Bereich Modellierung und Validierung

- Das Newman-Modell stellt die Referenz im Bereich elektrochemischer Modelle dar und beschreibt die Prozesse durch die Elektrodendomäne (bei Vernachlässigung möglicher Inhomogenitäten entlang der Elektroden) ausreichend gut.
- Mehrpartikelmodelle, Impedanzberechnungen und Modellreduktionen sind Haupterweiterungen.
- Das NT(G)-Modell ist das ideale Tool, um Stromableitergeometrien zu studieren, vereinfacht aber kategorisch sämtliche Massentransportprozesse zwischen den Elektroden.
- Simulationen auf Partikelebene dienen dem Verständnis der strukturellen Eigenschaften, können aber nicht für eine ganze Batterie dienen, da der Rechenaufwand ins Unendliche ginge.
- Zur Darstellung von Vollzellen sind gekoppelte Ansätze mehrerer Dimensionen unumgänglich, da nur so die wesentliche Auflösung bei Reduktion der Rechenkosten erhalten werden kann.
- Die Validierungsmethodik ist bis dato auf die Messung von Oberflächentemperatur bei häufig schwammiger Randbedingungsdefinition beschränkt.
- Bei der orts aufgelösten Darstellung großformatiger Zellen in drei Dimensionen sind insbesondere dynamische Randbedingungen sowie optimierte Validierungsroutinen zu beachten, da diese beim aktuellen Stand der Technik den zentralen Schwachpunkt darstellen.

5

Modellentwicklung

Der in dieser Arbeit entwickelte Modellansatz wird in diesem Kapitel erläutert. Grundlegend werden hierfür zuallererst die Ursachen einer Inhomogenität innerhalb einer Zelle diskutiert. Darauf basierend kann die Modellstruktur abgeleitet werden, deren Sub-Modelle anschließend in den Unterkapiteln 5.3, 5.4 und 5.5 isoliert erklärt werden. Darauf folgt die Darstellung der Randbedingungen und der Modellkopplungen, eine Gleichungsübersicht sowie eine kurze Beschreibung der Modellimplementierung in der Software Comsol Multiphysics.

Abgeschlossen wird das Kapitel durch die Diskretisierungsanalyse. Um der Güte der Modellkopplung nachzugehen, werden die Annahmen des Modellansatzes anhand eines fiktiven Referenzparametersatzes einer NMC/Graphit-Zelle überprüft und verifiziert. Dieser Parametersatz basiert auf einer statistischen Auswertung von vorhandenen Literaturstellen zu Materialparametern. Damit soll die Schwankung derer möglichst reduziert werden. Die Materialwahl spiegelt die aktuelle Beliebtheit in Literatur sowie Anwendung wider.

Da der Wesenszug dieses Modells die Kopplung mehrerer Sub-Modelle unterschiedlicher Koordinatensysteme und Dimensionen ist, wird dieser Ansatz als *Multi-Dimensional Modeling* bezeichnet, kurz *MuDiMod*. Das nachfolgende Kapitel enthält Anteile der Publikationen von Osswald et al. sowie Erhard et al. [169,196,200].

5.1 Ursachenanalyse der Inhomogenität in Zellen

Aufgrund begrenzter Massen- und Ladungstransportmechanismen können in Lithium-Ionen-Zellen Inhomogenitäten während des Betriebs entstehen. Je nach Aufbau und Größe der Zelle können sich diese intensiver ausprägen. Davon betroffen sind die wesentlichen Zellvariablen, die Konzentration des Lithiums in der flüssigen und festen Phase, das Potenzial sowie die Temperatur. Ferner können äußere Einflüsse das Verhalten im Zellwickel bzw. Elektrodenstapel beeinflussen. Dazu gehören Kontaktwiderstände an den Tabs oder die Anbindung der

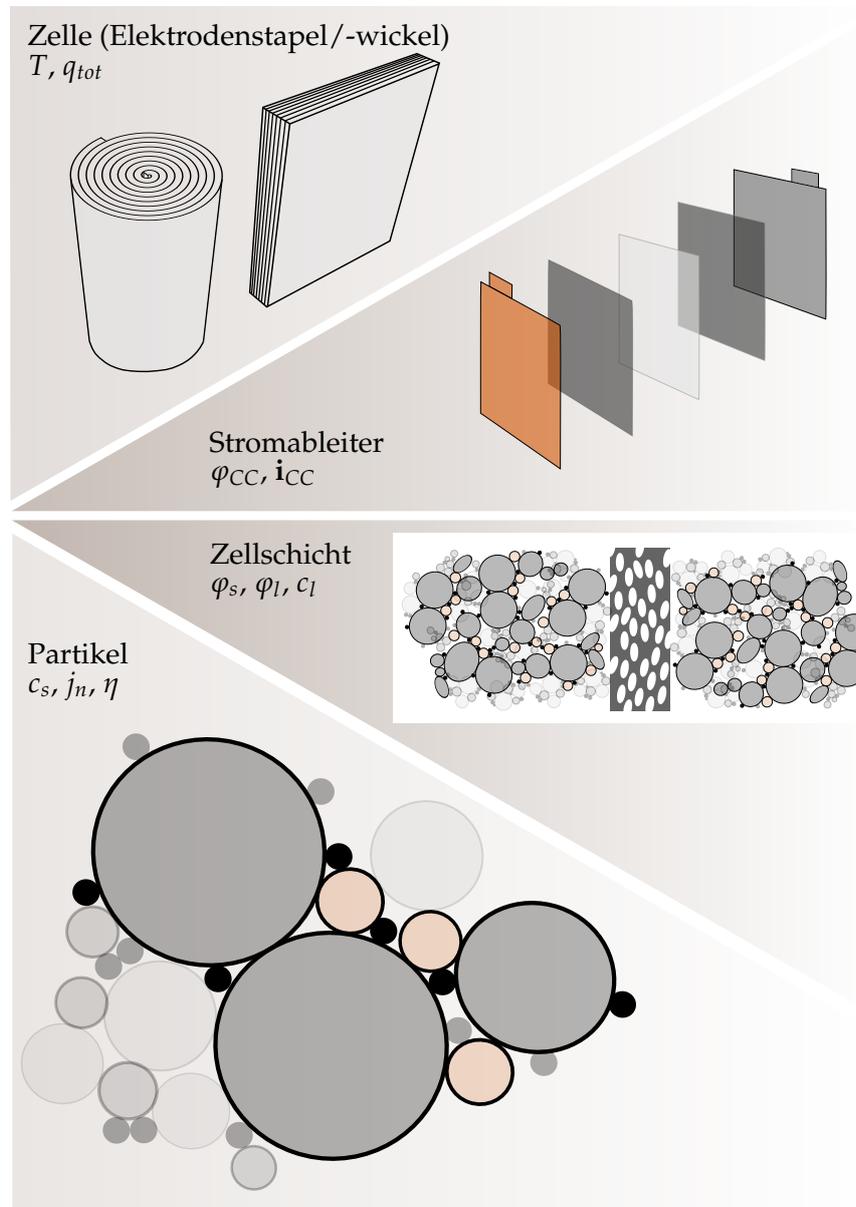


Abbildung 5.1 – Schematische Darstellung der Modellebenen.

Zelle an das Messsystem und die thermischen Randbedingungen. Abbildung 5.1 veranschaulicht die relevanten Ebenen einer Lithium-Ionen-Zelle. Diese erstrecken sich von der Partikel- über die Zellschichtebene.

Anfangen bei der kleinsten Einheit einer Zelle stehen Partikel in der porösen Struktur der Elektroden im Fokus. Aufgrund der begrenzten Diffusion kann in einem Partikel während des Betriebs ein Konzentrationsgradient entstehen, der zu einer Inhomogenität im Partikel führt. Der Partikelradius sowie die strukturbedingte Diffusionskonstante beeinflussen diesen Gradienten. Die wesentlichen Variablen sind dabei die Konzentration des Lithiums selbst c_s , der molare Fluss von Ionen j_n an der Grenzfläche zum Elektrolyten sowie das Überpotenzial η . Es erklärt sich von selbst, dass größere Partikel ausgeprägtere Konzentrationsgradienten hervorrufen. Allerdings muss bei kleineren Partikeln ebenso beachtet werden, dass sich

Agglomerate bilden können, die wiederum wie größere Partikel fungieren und den inneren Bereich nur über lange Diffusionswege dem Elektrolyten zugänglich machen [50].

In üblichen Zellen werden häufig Schichtdicken von bis zu 100 μm verwendet. Da die ionische Leitfähigkeit der Elektrolyte zumeist deutlich unter der elektronischen Leitung der Elektroden liegt [40,201], können sich über die Schichtdicke deutliche Gradienten in Lithiumkonzentration c_l im Elektrolyt und korrespondierend dazu im Potenzial des Elektrolyten φ_l bilden. Damit wird der Gradient der Lithiumkonzentration innerhalb eines Partikels zusätzlich überlagert durch einen Gradienten des Lithiums im Elektrolyten durch die Zellschicht.

Elektrodenlängen von mehreren cm sind in kommerziellen Zellen keine Seltenheit. In Pouchbagzellen werden häufig Elektrodenlängen von weniger als 30 cm [202] verwendet, wohingegen bereits bei kleinen Rundzellen Elektrodenlängen von über 1 m [196] auftreten. Obwohl die Leitfähigkeit der verwendeten Stromableiter im Bereich von $1 \cdot 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ liegt, sind diese aufgrund von Kosten- und Effizienzgründen so dünn ($\approx 15 \mu\text{m}$) ausgelegt, dass entlang der genannten Dimensionen ein deutlicher Potenzialverlust aufgrund der Stromdichte auftreten kann. Zwar liegt dieser Potenzialverlust zumeist im Bereich von wenigen mV [196,203], allerdings reicht das aus, um Teile der Zelle weniger zu polarisieren und somit über fortdauernden Betrieb auch Ladezustandsgradienten zu erzeugen.

Zuletzt kann die Temperatur einen Gradienten entwickeln. Würde angenommen, dass die Zelle äußerlich überall identische thermische Randbedingungen hätte und sämtliche internen Kontaktwiderstände der Schweißpunkte zwischen Elektroden und zusätzlichen Tabs vernachlässigbar klein wären, so würden einzig zwei Punkte die Inhomogenität in der Temperatur begründen: Zum einen würde die Verteilung durch die Zellschicht eine größere Verlustwärme in der Nähe des Separators begünstigen, zum anderen würde der Potenzialverlust entlang der Elektrode eine höhere Verlustleistung an Stellen der Tabs fördern. Damit würde sich makroskopisch betrachtet die Temperatur an den Tabs erhöhen, wohingegen ein Temperaturunterschied in der Zellschicht wegen der geringen Längen nahezu unmöglich zu detektieren wäre. Bei gewickelten Zellen tritt zudem der Effekt auf, dass sich ein radialer Temperaturgradient entwickeln kann, der sich entlang des Elektrodenwickels ausprägt.

Sämtliche beschriebene Prozesse beeinflussen einander, wodurch eine getrennte Betrachtung isolierter Effekte kaum zielführend ist. Dieser Kopplungseffekt über mehrere Längenskalen ist nicht zu vernachlässigen, um das Verhalten einer großformatigen Batterie abzubilden. Demnach liegt die Idee nahe, zur vollständigen Darstellung verschiedene Modelle zu verwenden, die auf der entsprechenden Längenskala angewandt werden. Diese Überlegung ist in Abbildung 5.1 visualisiert. Darin enthalten sind die beiden Sub-Domänen Partikel und Zellschicht, die zusammen anhand eines Newman-Modells abgebildet werden. Ergänzt werden diese Modelle um ein Stromableitermodell sowie einen Elektrodenstapel bzw. -wickel, in dem das thermische Verhalten abgebildet wird.

5.2 Ableitung der Modellstruktur

Während die Prozesse innerhalb einer Zellschicht adäquat mittels Newmans Modell abgebildet werden können, sind die Ansätze für die Stromdichteverteilung in der Stromableiterdomäne sowie die Temperatur in der Zelldomäne noch zu ergänzen. Daraus ergibt sich die grundlegende Struktur des Modells als Unterteilung in drei Sub-Modelle: Das elektroche-

Multi-Dimensional Model (MuDiMod)

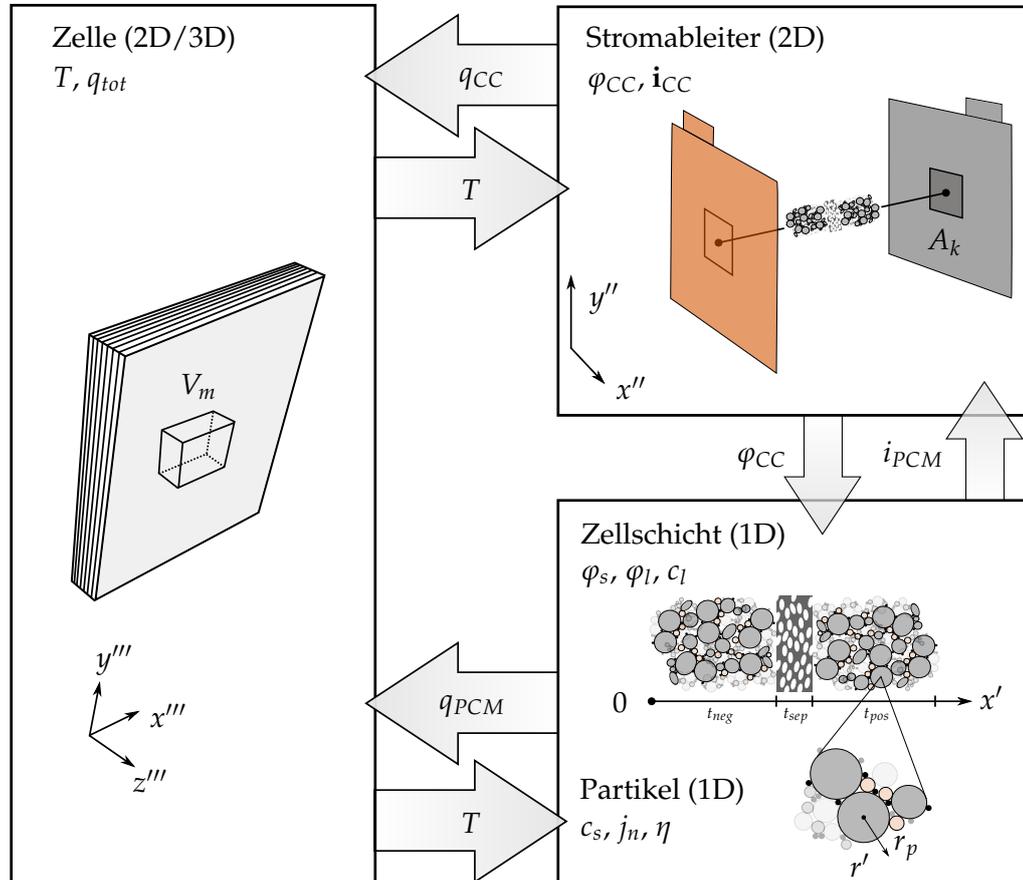


Abbildung 5.2 – Darstellung der Sub-Modelle, deren Variablen und Kopplungen im MuDiMod. Enthalten sind k eindimensionale Zellschichtmodelle (Kapitel 5.3), die über eine elektrochemisch-elektrische Kopplung (Kapitel 5.6.1) an das zweidimensionale Stromableitermodell (Kapitel 5.4) gebunden sind. Zwischen diesen beiden Modellen und dem thermischen Modell in der Zelldomäne (Kapitel 5.5) besteht eine elektro-thermische Kopplung über das Volumen V_m (Kapitel 5.6.2).

mische Modell der Zellschicht, das elektrische Modell der Stromableiter sowie das an beide angebundene thermische Modell der Zelle.

Für die Stromdichteverteilung in der Stromableiterdomäne werden das ohmsche Gesetz sowie eine Ladungsbilanz im Sinne der Poisson-Gleichung angesetzt. Das geht mitunter auf die ersten Ansätze von Newman und Tiedemann zurück [13, 107, 108, 151]. Die Temperatur in der Zelldomäne wird mittels Fourier-Gleichung [21, 87, 125] beschrieben. Hierbei ist die Berechnung der Verlustleistungsdichte ein wesentliches Element, dafür wird die Gleichung 3.99 von Bernardi et al. [65, 66] benutzt.

Der repräsentative Kern der Modellentwicklung dieser Arbeit ist die Ableitung einer effektiven Kopplungsmethodik zwischen den drei Sub-Modellen. Abbildung 5.2 verdeutlicht beispielhaft den systemischen Zusammenhang der drei Sub-Modelle und deren wesentlichen Variablen. Der Modellansatz ist dabei ganz generell auf (prismatisch) gestapelte wie auch gewinkelte Zellen anwendbar. In den nachfolgenden Kapiteln werden die einzelnen Sub-Modelle sowie die zugehörigen Kopplungen im Detail beschrieben.

Die nachfolgenden Subkapitel sind weitestgehend mit der Publikation von Erhard et al. [169] deckungsgleich. In dieser Publikation wird der Modellansatz MuDiMod erklärt und an einer modifizierten kommerziellen Zelle validiert. Manche Subskripte oder Indices sind nicht identisch und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit angepasst. Diagramme hingegen wurden ohne Veränderung übernommen.

5.3 Das elektrochemische Modell der Zellschicht

Das für die Zellschicht verwendete Modell geht auf die Arbeiten von Newman zurück. Dies stellt ein ausgereiftes Gleichungssystem dar, das in der Lage ist, eine elektrochemische Zellschicht mit Interkalationselektroden recheneffizient darzustellen.

5.3.1 Geometrie des Modells

Die betrachteten Domänen sind die negative Elektrode, die Separatordomäne sowie die positive Elektrode. Es wird ein eindimensionales Problem beschrieben, das um eine Pseudo-Dimension ergänzt wird, um den Fluss der Ionen innerhalb der Partikel beschreiben zu können. Da keine geometrische Abhängigkeit zwischen den beiden Dimensionen besteht, wird das Modell in dieser Arbeit als eindimensionales Modell betrachtet.

Die Größen t_{neg} , t_{sep} und t_{pos} beschreiben die Schichtdicken der genannten Domänen. Da ein eindimensionales Problem gelöst wird, kann der Nabla-Operator als

$$\nabla' := \left(\frac{\partial}{\partial x'} \right) \quad (5.1)$$

definiert werden. Das Superskript $'$ deutet an, dass es sich um das eindimensionale elektrochemische Modell handelt.

Zusätzlich zur x' -Dimension liegt in diesem Modell noch eine Pseudo-Dimension zur Beschreibung der Aktivmaterialpartikel mit der Koordinate r' vor. Diese Dimension ist über eine Randbedingung an der Partikeloberfläche mit der x' -Dimension gekoppelt. Das wird in Gleichung 5.9 dargestellt.

5.3.2 Variablen

Vier abhängige Variablen werden in den drei Domänen betrachtet. Das sind zum einen die Konzentrationen der Lithium-Ionen c_s in der festen Phase und c_l in der flüssigen Phase sowie die zugehörigen Potenziale φ_s und φ_l . Die Subskripte s und l deuten an, dass es sich um eine Größe der festen (*solid*) bzw. flüssigen Phase (*liquid*) handelt. Es wird ein binärer Elektrolyt betrachtet, dessen Anteile in Solvent und Solut kategorisiert werden. Es wird dementsprechend nicht in verschiedene Solvensteilchen oder Additive diversifiziert. Da ein lithiumbasiertes Salz angenommen wird und zur Reaktion an den Elektroden nur das Lithium beiträgt, beziehen sich die Aktivitätsbegriffe im Elektrolyten auf das Lithium-Kation.

5.3.3 Gleichungen

Wenn nicht explizit angegeben, beziehen sich alle nachfolgenden Gleichungen dieses Kapitels auf die Werke von Doyle, Fuller und Newman [13, 33, 34].

Innerhalb einer porösen Elektrode gilt folgende Massenbilanz

$$\varepsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla' \cdot (D_{l,eff} \nabla' c_l) + a_s j_n (1 - t_+) \quad (5.2)$$

wobei eine konstante Porosität ε_l , eine effektive Diffusionskonstante $D_{l,eff}$ sowie eine konstante Transferenzzahl t_+ angenommen werden. Diese Gleichung entspricht der im Grundlagenteil erklärten Massenbilanz einer konzentrierten Lösung aus Gleichung 3.77. Die spezifische Oberfläche der porösen Struktur berechnet sich mittels Gleichung 3.91.

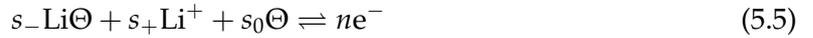
Der Ionenfluss durch die Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt wird mittels Butler-Volmer-Kinetik beschrieben

$$F j_n = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right) \quad (5.3)$$

mit der Austauschstromdichte i_0

$$i_0 = F k_c^{\alpha_a} k_a^{\alpha_c} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{\alpha_a} c_{s,surf}^{\alpha_c} \left(\frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{\alpha_a} \quad (5.4)$$

wie in Gleichung 3.50 und 3.53 beschrieben. Die Austauschstromdichte ergibt sich aus der an der Grenzfläche angenommenen Reaktion zwischen gelöstem Li^+ und interkaliertem Lithium $\text{Li}\ominus$



Daraus lassen sich die stöchiometrischen Faktoren der Reaktanten

$$s_- = +1$$

$$s_+ = -1$$

$$s_0 = -1$$

ableiten. Es handelt sich dabei um einen einwertigen Elektronenübergang, sodass $n = 1$ gilt. Die Ladungsdurchtrittskoeffizienten werden entsprechend der Annahme einer symmetrischen Reaktion als

$$\alpha_a = \alpha_c = 0,5 \quad (5.6)$$

angesetzt. Die Reaktionsratenkonstanten k_a und k_c sind thermodynamische Größen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für diese kann eine Arrheniusabhängigkeit nach Gleichung 3.112 angenommen werden.

Die Polarisierung der Elektrode ist als

$$\eta = \varphi_s - \varphi_l - \varphi^{00} \quad (5.7)$$

definiert.

Die Massenbilanz der Ionen in der Partikeldomäne ist gegeben als

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r'^2} + \frac{2}{r'} \frac{\partial c_s}{\partial r'} \right) \quad (5.8)$$

bereits transformiert in Kugelkoordinaten. Die r' -Dimension ist über eine Randbedingung an die Elektrodenkinetik angebunden:

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r'} \Big|_{r'=r_p} = j_n \quad (5.9)$$

Da die Partikel als symmetrisch angenommen werden, gilt

$$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r'} \Big|_{r'=0} = 0 \quad (5.10)$$

im Innern des Partikels.

Der Strom durch den Elektrolyten kann nach Gleichung 3.81 mittels

$$\mathbf{i}_l = -\kappa_{eff} \nabla' \varphi_l + \frac{2\kappa_{eff} RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l} \right) (1 - t_+) \nabla' \ln c_l \quad (5.11)$$

beschrieben werden. Darin enthalten sind die effektive Elektrolytleitfähigkeit κ_{eff} , der Aktivitätskoeffizient f_{\pm} sowie die Transferenzzahl t_+ . Die Transportparameter sind entsprechend der Annahme aus Gleichung 3.88 skaliert.

Die Ladungsbilanz in der porösen Elektrode kann als

$$\nabla' \cdot \mathbf{i}_l = -\nabla' \cdot \mathbf{i}_s = -\frac{a_s n F}{s_+} j_n + i_{dl} \quad (5.12)$$

angegeben werden, wobei \mathbf{i}_s über das ohmsche Gesetz

$$\mathbf{i}_s = -\sigma_{eff} \nabla' \varphi_s \quad (5.13)$$

beschrieben wird. Die Leitfähigkeit der porösen Elektrode wird dabei entsprechend der Diskussion bei Gleichung 3.92 als gemessener Effektivwert angenommen.

In diesen Gleichungen laufen die Kopplung der festen und flüssigen Phase aus Gleichung 3.97 sowie der Doppelschichtstrom i_{dl} aus Gleichung 3.56

$$i_{dl} = a_s C_{dl} \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial t} - \frac{\partial \varphi_l}{\partial t} \right) \quad (5.14)$$

zusammen.

In der Separator-domäne vereinfachen sich die Massenbilanz im Fall einer konstanten Transferenzzahl zu

$$\varepsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla' \cdot (D_{l,eff} \nabla' c_l) \quad (5.15)$$

und die Ladungsbilanz zu

$$\nabla' \cdot \mathbf{i}_l = 0 \quad (5.16)$$

Entsprechend der Skalierung der Transportparameter durch die MacMullin-Zahl resultieren für die drei Domänen Anode, Separator und Kathode jeweils verschiedene Elektrolyt-

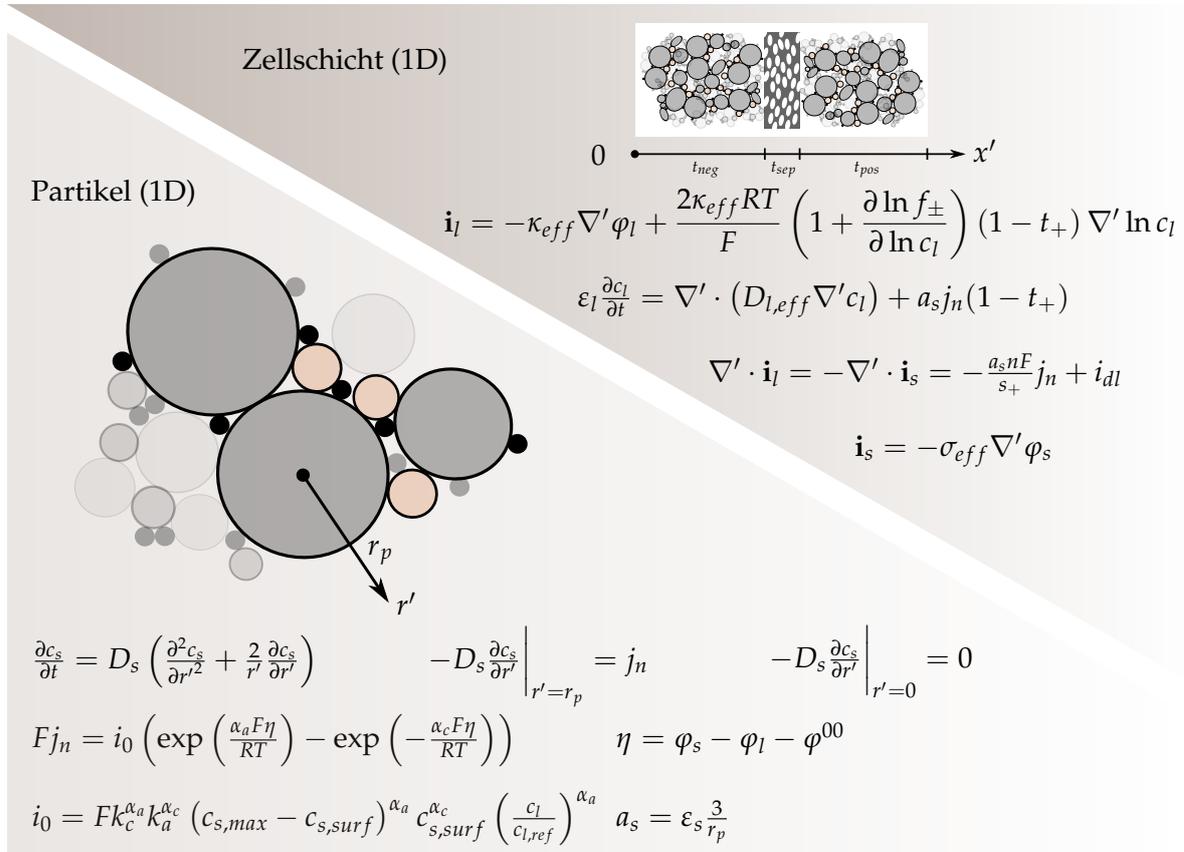


Abbildung 5.3 – Darstellung des elektrochemischen Modells in der Domäne der Zellschicht.

Transportparameter $D_{l,eff}$ und κ_{eff} . Wegen der Übersichtlichkeit wird in den Formeldarstellungen auf diese Differenzierung verzichtet, hier sei aber die formale Unterteilung gezeigt:

$$\begin{aligned} \text{Anode: } D_{l,eff} &= \frac{\varepsilon_{l,neg}}{\tau_{neg}} D_l \\ \kappa_{eff} &= \frac{\varepsilon_{l,neg}}{\tau_{neg}} \kappa \\ \text{Separator: } D_{l,eff} &= \frac{\varepsilon_{l,sep}}{\tau_{sep}} D_l \\ \kappa_{eff} &= \frac{\varepsilon_{l,sep}}{\tau_{sep}} \kappa \\ \text{Kathode: } D_{l,eff} &= \frac{\varepsilon_{l,pos}}{\tau_{pos}} D_l \\ \kappa_{eff} &= \frac{\varepsilon_{l,pos}}{\tau_{pos}} \kappa \end{aligned}$$

Abbildung 5.3 zeigt schematisch den Aufbau des elektrochemischen Modells und die zentralen Gleichungen.

5.3.4 Weitere Randbedingungen

Ferner gelten folgende Randbedingungen für die abhängigen Variablen

$$\nabla' \varphi_l \Big|_{x'=0} = 0, \quad \nabla' \varphi_l \Big|_{x'=t_{cell}} = 0 \quad (5.17)$$

$$\nabla' c_l \Big|_{x'=0} = 0, \quad \nabla' c_l \Big|_{x'=t_{cell}} = 0 \quad (5.18)$$

$$\nabla' \varphi_s \Big|_{x'=t_{neg}} = 0, \quad \nabla' \varphi_s \Big|_{x'=t_{neg}+t_{sep}} = 0 \quad (5.19)$$

Die physikalische Bedeutung der Randbedingungen für φ_l ist, dass kein Strom der flüssigen Phase aus der porösen Domäne in die Ableiterdomäne dringen kann. Gleiches gilt für die Teilchen selbst, dementsprechend für c_l . Ferner findet in der Separatordomäne kein elektrolytischer Stromfluss statt.

5.4 Das zweidimensionale Elektrische Modell

Dieses Sub-Modell beschreibt das Potenzial in den Stromableitern. Die grundlegenden Gleichungen sind das ohmsche Gesetz und eine Ladungsbilanz nach der Poisson-Gleichung. Dieser Ansatz geht auf Tiedemanns und Newmans Arbeit [13,107,108,151] zurück und wird weiterentwickelt. In diese Ladungsbilanz werden lokale Stromdichtewerte aus den gekoppelten elektrochemischen Modellen eingebracht. Zuvor wird das Potenzial aus der Stromableiterdomäne via flächenbezogener Mittelung im diskretisierten Element an die elektrochemischen Modelle übergeben. Diese Kopplung ist ein elementarer Bestandteil des MuDiMod.

5.4.1 Geometrie

Die Stromableiterdomäne wird als zweidimensionales Modell betrachtet. Häufig werden in Lithium-Ionen-Zellen seitliche Elektrodenüberstände implementiert, die zur Vermeidung lokaler Effekte dienen. Da die überlappenden Elektroden kaum Beitrag zur faradayschen Reaktion liefern sollten, ist die Annahme gerechtfertigt, dass nur die Fläche modelliert wird, die von beiden Elektroden überdeckt wird. Zumeist entspricht diese Fläche der Kathodenfläche, da diese von der größeren Anodenfläche überdeckt wird.

Unabhängig von der Zellgeometrie wird nur eine repräsentative Zellschicht für die Ableitermodellierung herangezogen. Im Fall von Rundzellen wird somit die Doppelbeschichtung auf ein System heruntergebrochen, das aus einem halben Stromableiter, den beiden Elektroden und zwischenliegendem Separator sowie dem zweiten halben Stromableiter besteht. Dem geht die Annahme voraus, dass sich der Zellstrom stets äquivalent auf die beiden Beschichtungsseiten einer Elektrode aufteilt.

Im Fall von gestapelten Zellen wird vereinfacht angenommen, dass kein nennenswerter Unterschied in der Stromdichteverteilung zwischen den gestapelten Lagen auftritt. Das geht wiederum auf die Annahme zurück, dass alle Lagen identisch an das Zellterminal angebunden sind und kein Temperaturgradient zwischen diesen Lagen vorliegt. Somit wird ebenso

ein halber Stromleiter mit dazwischenliegenden Beschichtungen und Separator als Repräsentant für den Zellstapel angenommen.

5.4.2 Variablen

In diesem Modell werden die Potenziale φ_{CCp} und φ_{CCn} in den Stromableitern (*current collector*) für die positive und negative Seite berechnet. Der Nabla-Operator ergibt sich zu

$$\nabla'' := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x''} \\ \frac{\partial}{\partial y''} \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

wobei x'' und y'' die entsprechenden Dimensionen sind. Diese beiden Achsen entsprechen der lateralen Ausdehnung der sich überlappenden Fläche der beiden Elektroden.

5.4.3 Gleichungen

Die Ladungsbilanz in der Stromableiterdomäne lautet

$$\nabla'' \cdot \mathbf{i}_{CC,p} = \frac{i_{PCM,k}}{t_{CC,p}} \quad (5.21)$$

für die positive Seite und

$$\nabla'' \cdot \mathbf{i}_{CC,n} = -\frac{i_{PCM,k}}{t_{CC,n}} \quad (5.22)$$

für die negative Seite. In Gleichung 5.21 und 5.22 ist auf der rechten Seite die volumetrische Stromdichte $\frac{i_{PCM,k}}{t_{CC}}$ enthalten, die an der Grenzfläche von Komposit senkrecht zum Stromableiter anliegt

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_s \Big|_{x'=t_{cell}} = i_{PCM,k} \quad (5.23)$$

wobei der Normalenvektor \mathbf{n} aus der Domäne herauszeigt. Da das Modell nur eine zweidimensionale Domäne beschreibt, wird die Schichtdicke des Stromableiters über den Parameter t_{CC} als Skalar eingebracht. Die Stromdichte an der Grenzfläche $i_{PCM,k}$ wird aus dem elektrochemischen Modell an den Stellen $x' = 0$ und $x' = t_{cell}$ bezogen. Das Subskript PCM,k deutet dabei an, dass dieser Strom von der Diskretisierungsstufe k des Modells und somit vom Ort in der Stromableiterdomäne abhängt. Das wird in Kapitel 5.6.1 genauer erläutert.

Das Potenzial lässt sich nach dem ohmschen Gesetz über

$$\mathbf{i}_{CC,p} = -\sigma_{CC,p} \nabla'' \varphi_{CC,p} \quad (5.24)$$

und

$$\mathbf{i}_{CC,n} = -\sigma_{CC,n} \nabla'' \varphi_{CC,n} \quad (5.25)$$

berechnen. In Abbildung 5.4 sind die genannten Gleichungen schematisch zusammengefasst.

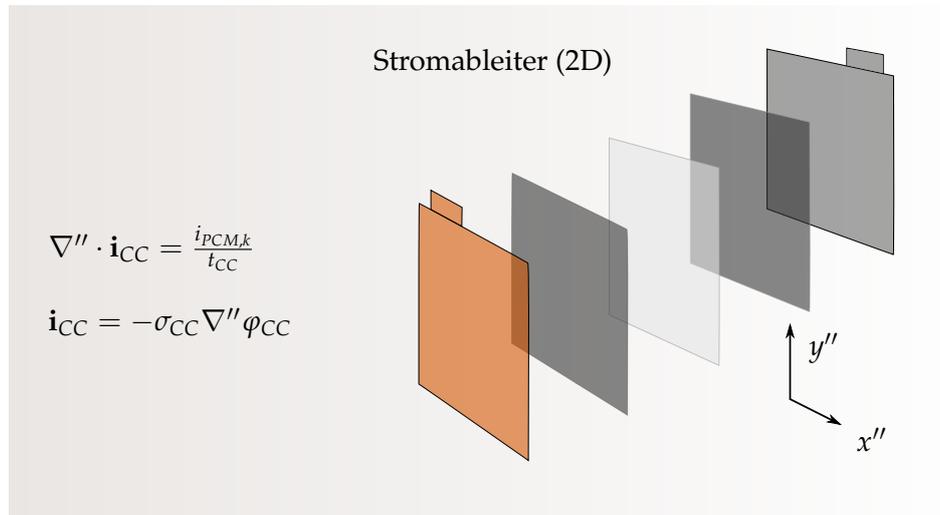


Abbildung 5.4 – Darstellung des elektrischen Modells in der Stromableiterdomäne.

5.5 Das dreidimensionale Thermische Modell

Das thermische Verhalten muss in beiden Modellen, dem elektrochemischen sowie dem elektrischen, abgebildet werden. Dafür wird ein thermisches Modell angesetzt, das mit beiden gekoppelt ist.

5.5.1 Geometrie

Für die Modellierung des Wärmeflusses im Zellkontinuum sind sämtliche Domänen als auch das Gehäuse und die thermische Anbindung zur Umgebung relevant. Allerdings ist es aus Gründen der Rechenanforderung nicht zu empfehlen, einzelne Zellschichten bis in dem μm -Bereich aufzulösen. Vielmehr soll das thermische Modell die Zelle als Kontinuum mit anisotropen Parametern betrachten und in lokalen, diskretisierten Elementen mit den anderen beiden Modellen über eine Kopplung verbunden sein.

Für Rundzellen lässt sich diese Annahme über die geometrischen Verhältnisse insofern begründen, dass eine einzelne Zellschicht im Bereich von etwa $100 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ liegt, während die gesamte Zelle einen Durchmesser im zweistelligen mm -Bereich und höher aufweist. Zudem wird bei Rundzellen die vereinfachende Annahme getroffen, dass der spiralförmige Wickel als zylinderförmiges Kontinuum betrachtet werden kann, wobei die Diskretisierungselemente die Form konzentrischer Hohlzylinder aufweisen. Das vereinfacht den Rechenaufwand erheblich und stützt sich auf die Voraussetzung, dass die Dicke einer Zellschicht verhältnismäßig klein zum Wicklungsradius ist.

Für gestapelte Zellen wird häufig der Ansatz gewählt, die Dicke der Zelle im thermischen Modell zu vernachlässigen. Das geht auf die Annahme zurück, dass sich über die wenigen mm , die gestapelte Pouchzellen aufweisen, kaum nennenswerte Temperaturgradienten ausbilden können. Wird eine kritische Dicke überschritten, ist diese Annahme nicht mehr gerechtfertigt und die Zelldomäne müsste in dieser Achse um eine Mindestdiskretisierung erweitert werden.

Ein kritischer Fall ist die Darstellung gewickelter Zellen mit elliptischer Formung in einem prismatischen Gehäuse. Hier müsste eine hybride Diskretisierung zwischen Stapel- und Wickelzellen greifen. Dieser Fall wird in dieser Arbeit allerdings nicht näher verfolgt.

5.5.2 Variablen

Im thermischen Modell wird die lokale Temperatur T entsprechend der Wärmetransportphänomene berechnet. Innerhalb des Zellkontinuums sind das die Wärmeleitung, an der Oberfläche Wärmestrahlung und Konvektion. Zusätzlich kann noch Wärmeleitung zu den elektrischen Kontakten der Zelle simuliert werden.

Der Nabla-Operator für das thermische Modell ist als

$$\nabla''' := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r'''} \\ \frac{1}{r'''} \frac{\partial}{\partial \varphi'''} \\ \frac{\partial}{\partial z'''} \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

für zylinderförmige Körper definiert. Für gestapelte Zellen kann in kartesischen Koordinaten verfahren werden, wodurch der Operator als

$$\nabla''' := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x'''} \\ \frac{\partial}{\partial y'''} \\ \frac{\partial}{\partial z'''} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

definiert ist.

Wird eine Modellreduktion zu einem zweidimensionalen Modell angenommen, so reduzieren sich die Operatoren entsprechend zu

$$\nabla''' := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r'''} \\ \frac{\partial}{\partial z'''} \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

für den radialsymmetrischen Fall sowie zu

$$\nabla''' := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x'''} \\ \frac{\partial}{\partial y'''} \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

für den gestapelten, prismatischen Fall.

5.5.3 Gleichungen

Die wesentliche Gleichung für das thermische Modell ist eine Energiebilanz aus sämtlichen thermischen Quellen und Senken des Zellkontinuums, in Analogie zur Fourier-Gleichung

$$(\rho c_p)_{Zelle} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla''' \cdot (\lambda \nabla''' T) + q_{tot,m} \quad (5.30)$$

worin $q_{tot,m}$ die Summe aller Wärmeentstehungsterme aus der Stromableiter- sowie der Zellschichtdomäne im lokalen Diskretisierungselement m darstellt. Das Produkt aus $(\rho c_p)_{Zelle}$ beschreibt die gemittelte Wärmekapazität des Zellkontinuums, berechnet nach Gleichung 3.108 und λ die anisotrope Wärmeleitfähigkeit, berechnet aus den Gleichungen 3.109 und 3.110.

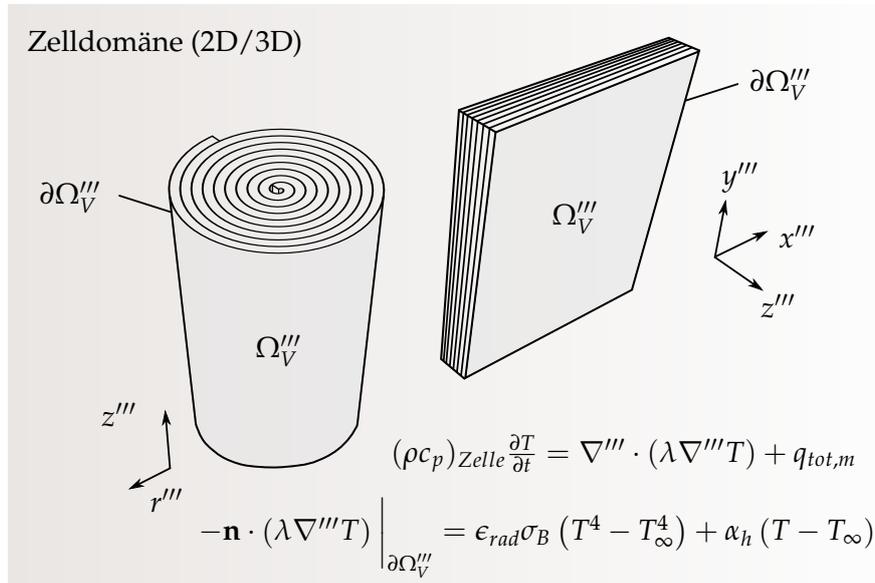


Abbildung 5.5 – Darstellung des thermischen Modells in der Zelldomäne für gewickelte als auch gestapelte Zellen.

An den Rändern des Zellkontinuums wird ein kombinierter Wärmefluss aus Konvektion und Strahlung angenommen

$$-\mathbf{n} \cdot (\lambda \nabla''' T) \Big|_{\partial\Omega_V'''} = \epsilon_{rad} \sigma_B (T^4 - T_\infty^4) + \alpha_h (T - T_\infty) \quad (5.31)$$

Abbildung 5.5 zeigt die gegebenen Gleichungen in der Zelldomäne.

5.6 Randbedingungen und Kopplungen

Die genannten drei Sub-Modelle werden über spezifische Randbedingungen und Operatoren miteinander gekoppelt. Diese Abhängigkeiten werden in diesem Kapitel dargestellt. Dabei wird diversifiziert in eine elektrochemisch-elektrische Kopplung und eine elektrisch-thermische Kopplung.

5.6.1 Elektrochemisch-Elektrische Kopplung

Das elektrochemische und das elektrische Modell sind über eine Potenzial-Strom-Randbedingung miteinander gekoppelt. In jedem Zeitschritt wird ein Mittelwert des Potentials φ_{CC} einer diskretisierten Fläche k des Stromableitermodells als Dirichlet-Randbedingung an das elektrochemische Modell übergeben. Das wird jeweils für die positive und die negative Stromableiterseite ausgeführt. Im gleichen Zeitschritt wird der heraustretende Strom $i_{PCM,k}$ der korrespondierenden Zellschicht k am Rand ermittelt und als Quellterm via Gleichung 5.21 bzw. 5.22 zurückgekoppelt. Damit ist eine stabile Kopplung etabliert, deren Diskretisierungsgrad einfach auf spezifische Fälle angepasst werden kann. Abbildung 5.6 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Damit gelten am linken Rand des elektrochemischen Modells

$$\varphi_s \Big|_{x'=0} = \frac{1}{A_k} \int_{A_k} \varphi_{CC,n} dA'' \quad (5.32)$$

und am rechten Rand

$$\varphi_s \Big|_{x'=t_{cell}} = \frac{1}{A_k} \int_{A_k} \varphi_{CC,p} dA'' \quad (5.33)$$

Auch für das elektrische Modell sind entsprechende Randbedingungen notwendig. An jedem Rand der Ableiterdomäne, an dem kein Strom in das Zellterminal entweicht, gilt entsprechend

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC,p} \Big|_{\partial\Omega_{CC,p}} = 0 \quad (5.34)$$

und

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC,n} \Big|_{\partial\Omega_{CC,n}} = 0 \quad (5.35)$$

Nur für das positive Tab gilt eine Neumann-Bedingung für das Potenzial nach

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC,p} \Big|_{w_{tab,p}} = \frac{1}{A_{tab}} I_{cell} \quad (5.36)$$

Darin enthalten sind die Tabbreite $w_{tab,p}$ sowie dessen Querschnittsfläche A_{tab} . Die Stromdichte ist somit über die gesamte Breite des Tabs in Normalrichtung konstant. In Abbildung 5.7 sind die genannten Randbedingungen nochmals schematisch aufgeführt.

Im Fall einer Rundzelle sind häufig mehrere Tabs an verschiedenen Punkten des Zellwickels angebracht, um die Stromdichte zu homogenisieren. In diesem Fall muss zusätzlich folgende Kondition mit der Anzahl von t Tabs an der positiven Seite gelten

$$I_{cell} = \sum_t I_{tab,p,t} = \sum_t t_{CC,p} \int_{w_{tab,p,t}} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC,p}(x'', y'') ds'' \quad (5.37)$$

$$\varphi_{tab,p,1} = \varphi_{tab,p,2} = \dots = \varphi_{tab,p,t} = \varphi_{CC,p} \Big|_{w_{tab,p,t}} \quad (5.38)$$

Auf der negativen Seite wird hingegen das Potenzial am Tab

$$0 = \varphi_{tab,n,1} = \varphi_{tab,n,2} = \dots = \varphi_{tab,n,t} = \varphi_{CC,n} \Big|_{w_{tab,n,t}} \quad (5.39)$$

auf Null gesetzt. Damit ist ein lösungsfähiges Gleichungssystem gegeben, bei dem die Potentialdifferenz der positiven Tabs gegenüber den negativen Tabs die Zellspannung am Terminal darstellt

$$\Phi_{cell} = \varphi_{CC,p} \Big|_{w_{tab,p,t}} \quad (5.40)$$

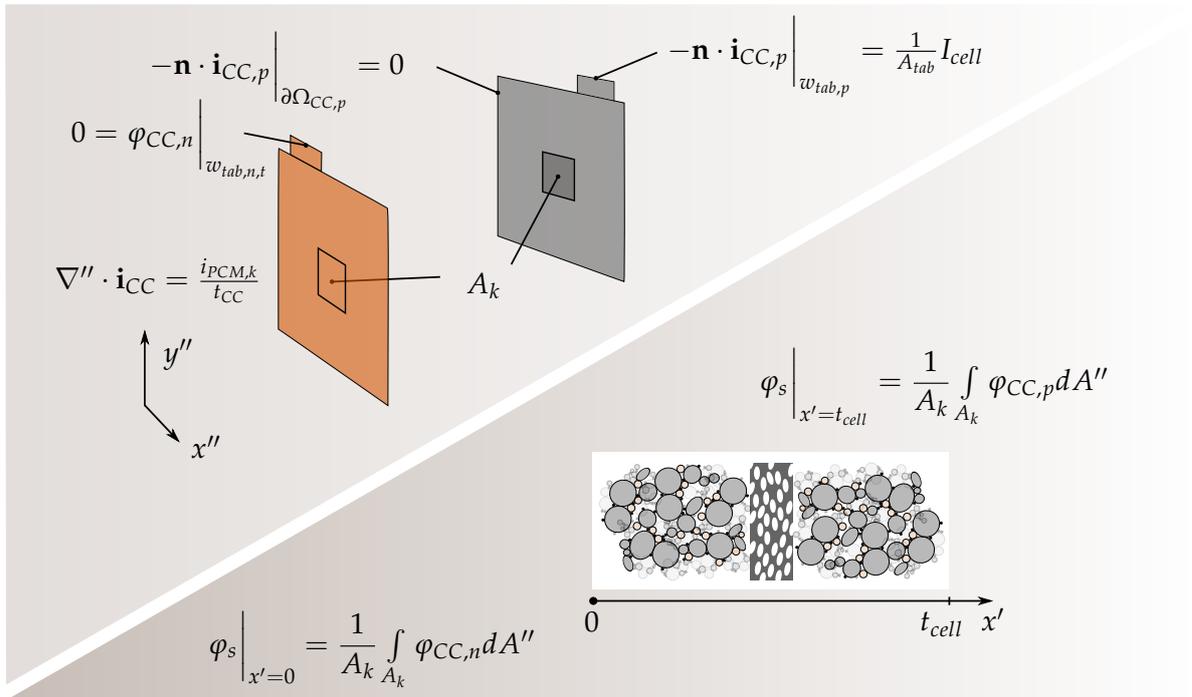


Abbildung 5.6 – Darstellung der elektrochemisch-elektrischen Kopplung von Zellschicht- und Stromableiterdomäne im diskretisierten Flächenelement A_k .

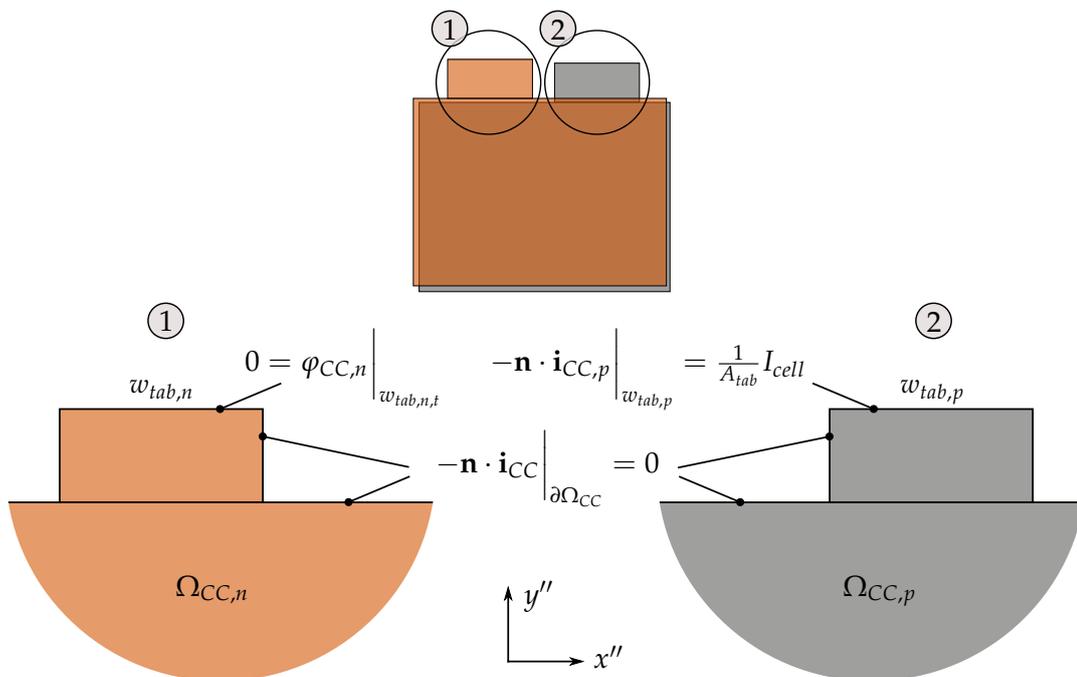


Abbildung 5.7 – Darstellung der Randbedingungen an den Tabs in der Stromableiterdomäne.

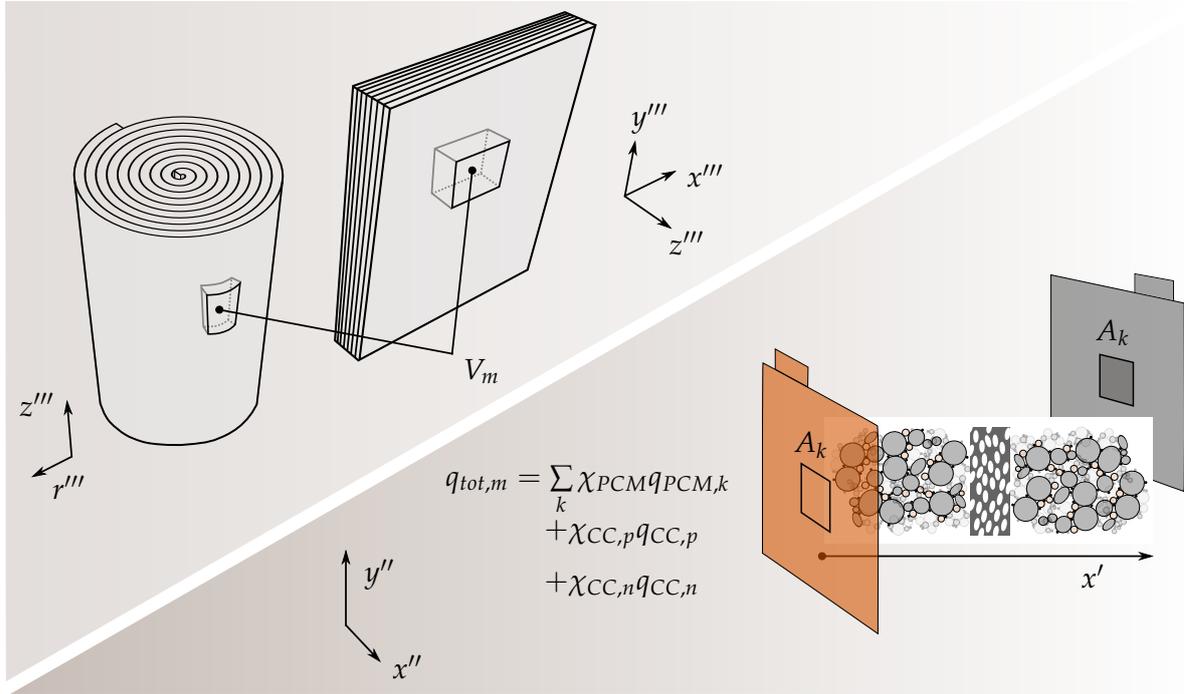


Abbildung 5.8 – Darstellung der elektro-thermischen Kopplung von Stromableiter- und Zelldomäne im mittels diskretisiertem Volumenelement V_m , das zur diskretisierten Fläche A_k korrespondiert.

5.6.2 Elektro-Thermische Kopplung

Der prinzipielle Austausch der elektro-thermischen Kopplung ist Verlustleistungsdichte gegenüber Temperatur. Die aus dem elektrochemischen und elektrischen Modell ermittelte lokale Verlustleistungsdichte wird in das thermische Modell übergeben. Dieses ermittelt die korrespondierende Temperatur im Zellkontinuum unter allen thermischen Einflüssen und gibt eine lokale Temperatur zurück. Somit ist ein Temperatureinfluss abgebildet, der sich in Veränderung der Transport- und Reaktionsparameter niederschlägt.

Der Kern dieser Kopplung liegt darin, die geometrische Entkopplung der Modelle adäquat rückzurechnen. Das ist zum einen eine Flächenskalierung des elektrochemischen Modells in der Zellschicht als auch eine Volumenskalierung der Anteile aus dem elektrischen Modell. Diese Methodik ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Modellierungsart und wird als skalierte Volumenmittlungsmethode (*scaled volume averaging method, SVAM*) [169] bezeichnet. Abbildung 5.8 stellt die genannte Kopplung schematisch dar.

Die Summe der Verlustleistungsdichte ergibt sich aus

$$q_{tot,m} = \sum_k \chi_{PCM} q_{PCM,k} + \chi_{CC,p} q_{CC,p} + \chi_{CC,n} q_{CC,n} \quad (5.41)$$

worin

$$q_{CC,p} = \mathbf{i}_{CC,p} \nabla'' \varphi_{CC,p} \quad (5.42)$$

$$q_{CC,n} = \mathbf{i}_{CC,n} \nabla'' \varphi_{CC,n} \quad (5.43)$$

für die ohmschen Verlustleistungsdichten aus der elektrischen Domäne stehen und

$$\chi_{CC,p} = \frac{t_{CC,p}}{t_{CC,p} + t_{CC,n} + 2(t_{pos} + t_{neg} + t_{sep})} \quad (5.44)$$

$$\chi_{CC,n} = \frac{t_{CC,n}}{t_{CC,p} + t_{CC,n} + 2(t_{pos} + t_{neg} + t_{sep})} \quad (5.45)$$

$$\chi_{PCM} = \frac{2(t_{pos} + t_{neg} + t_{sep})}{t_{CC,p} + t_{CC,n} + 2(t_{pos} + t_{neg} + t_{sep})} \quad (5.46)$$

die Skalierungsfaktoren nach SVAM sind. Diese gelten für den Fall zweier beidseitig beschichteten Elektroden, zwischen denen beim Wickeln noch ein zusätzlicher Separator eingebracht wird. Für den Fall von gestapelten Zellen, bestehend aus einer Zahl n_{layer} von Zellschichten, lauten die Gleichungen:

$$\chi'_{CC,p} = \frac{0,5 \cdot n_{layer} \cdot t_{CC,p}}{n_{layer} \cdot (t_{pos} + t_{sep} + t_{neg}) + 0,5 \cdot n_{layer} \cdot (t_{CC,p} + t_{CC,n})} \quad (5.47)$$

$$\chi'_{CC,n} = \frac{0,5 \cdot n_{layer} \cdot t_{CC,n}}{n_{layer} \cdot (t_{pos} + t_{sep} + t_{neg}) + 0,5 \cdot n_{layer} \cdot (t_{CC,p} + t_{CC,n})} \quad (5.48)$$

$$\chi'_{PCM} = \frac{n_{layer} \cdot (t_{pos} + t_{sep} + t_{neg})}{n_{layer} \cdot (t_{pos} + t_{sep} + t_{neg}) + 0,5 \cdot n_{layer} \cdot (t_{CC,p} + t_{CC,n})} \quad (5.49)$$

Darin entspricht eine Zellschicht jeweils einem halben Stromableiter und zugehöriger Elektrodenbeschichtung sowie einem dazwischen liegenden Separator. Die Skalierungsfaktoren sind mit einem ' gekennzeichnet, da jeweils noch der abschließende halbe Stromableiter auf der Ober- und Unterseite des Stapels betrachtet werden muss. Das hängt allerdings vom jeweiligen Aufbau der Zelle ab und somit ist nur der allgemeingültige Fall für die dazwischen liegenden Zellschichten angegeben. Der Term $q_{PCM,k}$ stellt die Summe aller irreversiblen und reversiblen Verluste aus einer diskretisierten Domäne k dar, gemittelt über die Zellschicht t_{cell}

$$q_{PCM,k} = \frac{1}{t_{cell}} \int_0^{t_{cell}} \left(\mathbf{i}_s \nabla' \varphi_s + \mathbf{i}_l \nabla' \varphi_l + a_s F j_n \left(\eta + T \frac{\partial \varphi^{00}}{\partial T} \right) \right) dx' \quad (5.50)$$

in Analogie zu Gleichung 3.99. Entsprechend der Hinrichtung dieser Kopplung wird in jedem Zeitschritt die Temperatur an die lokalen Elemente rückgespeist.

5.6.2.1 Prismatische Geometrien von gestapelten Zellen

Im Fall von gestapelten Pouchzellen kann entweder ein zwei- oder dreidimensionales Modell verwendet werden. Wird ein dreidimensionales Modell angewandt, können direkt die volumenbasierten Skalierungsfaktoren nach SVAM appliziert werden. Dabei bleibt die Fragestellung der Diskretisierung bestehen. Ist diese identisch zur elektrochemisch-elektrischen Kopplung gewählt, ist der Rechenaufwand hoch, die Genauigkeit aber entsprechend groß. Allerdings könnte diese auch andersartig angesetzt werden und beispielsweise stets vier Elemente des Stromableitermodells gemittelt kombinieren. Die Basis dieser Diskretisierungsfrage ist die Empfindlichkeit der Prozesse in der Elektrodenschicht auf die Temperatur. Ist diese empfindlich auf kleine Änderungen, sollte die Diskretisierung hoch gewählt werden, ist diese gering, kann die Diskretisierung reduziert werden. Diese Frage wird genauer im Abschnitt 5.9.3 erläutert.

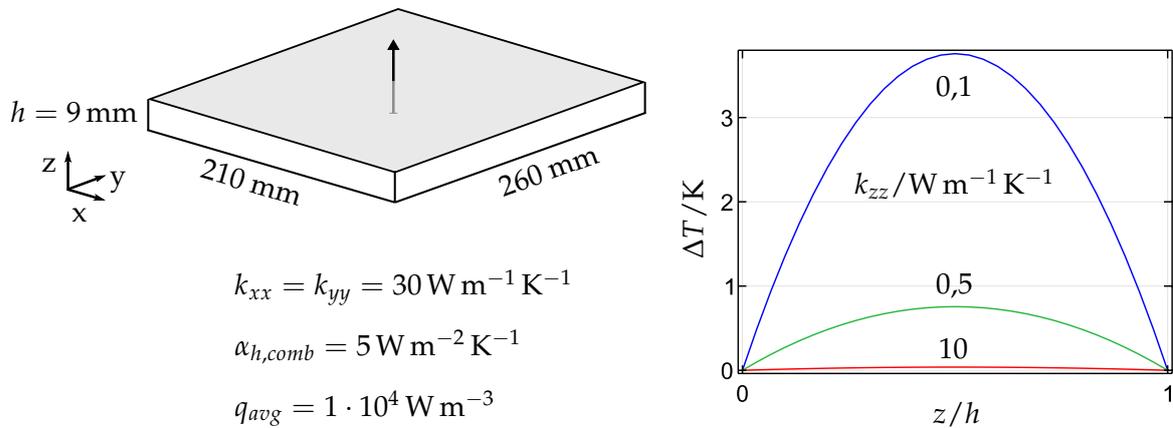


Abbildung 5.9 – Abschätzung des thermischen Gradienten (rechts) durch ein idealisiertes thermisches Zellmodell (links). Die Wärmeleitfähigkeit in z -Richtung wird bei gleichbleibenden Randbedingungen variiert. Die durchschnittliche Verlustleistungsdichte entspricht der einer 1C-Entladung einer NMC/Graphit-Zelle.

An dieser Stelle soll die Frage diskutiert werden, ob eine dreidimensionale Darstellung auch zu einer zweidimensionalen reduziert werden kann, um deutlich Rechenaufwand einzusparen. Hierbei sind folgende Punkte relevant:

- Stellt die Parallelverschaltung der einzelnen gestapelten Elektrodenschichten eine ideale Stromverteilung unter diesen sicher oder kann eine Streuung im Kontaktierungspunkt dazu führen, dass dort unterschiedliche Ströme fließen?
- An den vorherigen Punkt schließt sich die Frage an, ob ein Temperaturgradient durch die gestapelte Schicht entstehen kann und wenn ja, welchen Einfluss er auf das elektrochemisch-elektrische Verhalten der einzelnen Schichten hätte? Das geht einher mit der Frage der Sensitivität der Elektrodenschicht auf einen Temperaturgradienten.
- Wie sind die Randbedingungen zu wählen, sodass der Wärmefluss an der Zelloberfläche als auch die Wärmeverteilung in der Zelle adäquat abgebildet wird? Hierbei ist besonders die Frage nach der Skalierung der Verlustleistungen zu stellen.

Der erste Punkt stellt eine zentrale Annahme dar, da in der Literatur keine Untersuchungen diesbezüglich zu finden sind. Es ist nicht bekannt, inwiefern der Kontaktwiderstand bei einer gestapelten Zelle von Schicht zu Schicht variiert. Zwar sind Untersuchungen von einzelnen Schweißverbindungen vorhanden [204, 205], allerdings ist darin entweder die äußere Kontaktierung der Zelle [205] oder aber die Güte der Verbindung generell [204] untersucht. Für den spezifischen Anwendungsfall in Lithium-Ionen-Zellen bleibt das eine offene Fragestellung und wird im Rahmen dieser Arbeit derart angenommen, dass es keine Varianz in der elektrischen Anbindung der einzelnen Schichten gibt.

Ob ein Temperaturgradient durch den Elektrodenstapel entstehen kann, ist leichter zu beantworten. Dafür wird ein Minimalmodell angesetzt, das die Temperaturverteilung eines prismatischen Körpers mit den charakteristischen Größenordnungen einer Lithium-Ionen-Zelle abbildet. Abbildung 5.9 zeigt den Aufbau dieses stationären thermischen Modells. Es wird ein

einfacher prismatischer Körper mit den Abmessungen einer gewöhnlichen Pouchzelle angenommen, dessen durchschnittliche Dichte als 2 g cm^{-3} [87] und dessen Wärmekapazität als $1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [73, 87] festgesetzt wird. Diese Werte korrespondieren mit durchschnittlichen Werten einer Lithium-Ionen-Zelle und spiegeln somit das thermische Verhalten vereinfacht wider. Es wird ferner eine gleichverteilte Verlustleistungsdichte angesetzt, die der durchschnittlichen Größenordnung einer NMC/Graphit-Zellschicht bei einer C-Rate von 1 und $25 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht. Dafür wurde ein eindimensionales Modell (ohne Stromableiter) unter Verwendung des Referenzparametersatzes des Abschnittes 5.9.1 verwendet. Der Wert der Verlustleistungsdichte deckt sich gut mit dem Wert, den Drake et al. [70] in ihrer Untersuchung gemessen haben und Bandhauer et al. [73] in deren Review diskutieren. Es wird ein kombinierter Wärmefluss an der Oberfläche zur Umgebung angenommen, der an allen Randflächen wirkt. Die Umgebungstemperatur beträgt $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Als entscheidendes Kriterium wird die Wärmeleitfähigkeit k_{zz} in z-Richtung variiert. Die Wärmeleitfähigkeit in der Zellschicht wird als $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen [73, 87, 193, 206]. Es zeigt sich deutlich, dass bei Unterschreiten eines Wertes in der senkrechten Richtung von $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ein deutlicher Temperaturgradient von außen nach innen entsteht. Liegt die Wärmeleitfähigkeit oberhalb dieser Schwelle, stellt sich ein vernachlässigbarer Wert von weniger als 1 K ein. Es wird die senkrechte Wärmeleitfähigkeit variiert, da genau diese den kritischen Parameter darstellt, allerdings in der Literatur einer gewissen Streuung unterliegt [73]. Zumeist werden allerdings Werte deutlich oberhalb von $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [206, 207] publiziert, sodass die Annahme eines vernachlässigbaren Temperaturgradienten durch die Schicht, zumindest für diese Randbedingungen, vernachlässigbar ist. Identisch zum gezeigten Modell kann die Biot-Zahl als Referenz für diese Annahme herangezogen werden. Diese drückt das Verhältnis von Wärmeleitwiderstand eines Körpers zu dessen Wärmeübergangswiderstand zur Umgebung aus:

$$\text{Bi} = \frac{\alpha_{h,comb} \cdot 0,5 \text{ h}}{k_{zz}} = \frac{5 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \cdot 0,5 \cdot 9 \text{ mm}}{0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 0,045 \quad (5.51)$$

Ist die Biot-Zahl im Bereich kleiner $0,1$, so kann der Temperaturgradient in diesem Körper als vernachlässigbar angesehen werden [21]. Diese Annahme deckt sich mit dem angesetzten Modellergebnis. Dabei muss beachtet werden, dass zum einen äußere thermische Randbedingungen, beispielsweise bedingt durch Kühlung der Zelle, und zum anderen höhere C-Raten dieses Ergebnis relativieren. Allerdings ist dabei auch relevant, welche Wärmeleitfähigkeit vorliegt. Würde beispielsweise der Wärmeübergangskoeffizient auf $50 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ansteigen, allerdings die Wärmeleitfähigkeit bei $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ statt $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegen, würde das identische Ergebnis vorliegen. Somit kann diese Annahme auf diesen Wertebereich gemünzt werden, auf eine spezifische Vorunterscheidung im Zweifelsfall darf nicht verzichtet werden.

Beim dritten Punkt gibt es zwei wesentliche Punkte zu beachten. Zum einen den Wärmetransport der Zelle an die Umgebung sowie die Skalierung der Verlustleistungsdichten, die von dem elektrochemischen und elektrischen Modell übergeben werden. Der Wärmetransport kann in einer dreidimensionalen Geometrie adäquat beschrieben werden, indem Wärmeleitung im Kontinuum und Konvektion und Strahlung an der Oberfläche angesetzt werden. In einer zweidimensionalen Darstellung ist diese Annahme überlagert. Das heißt, die dritte Dimension muss als Skalar in die nun zweidimensionale Betrachtung der Fourier-Gleichung eingehen. Abbildung 5.10 zeigt diese Modifikation der Randbedingungen im zweidimensionalen Fall. Dafür wird ein Quellterm

$$q = 2/h \left(\alpha_{h,surf}(T_\infty - T) + \epsilon_{rad}\sigma_B(T_\infty^4 - T^4) \right) \quad (5.52)$$

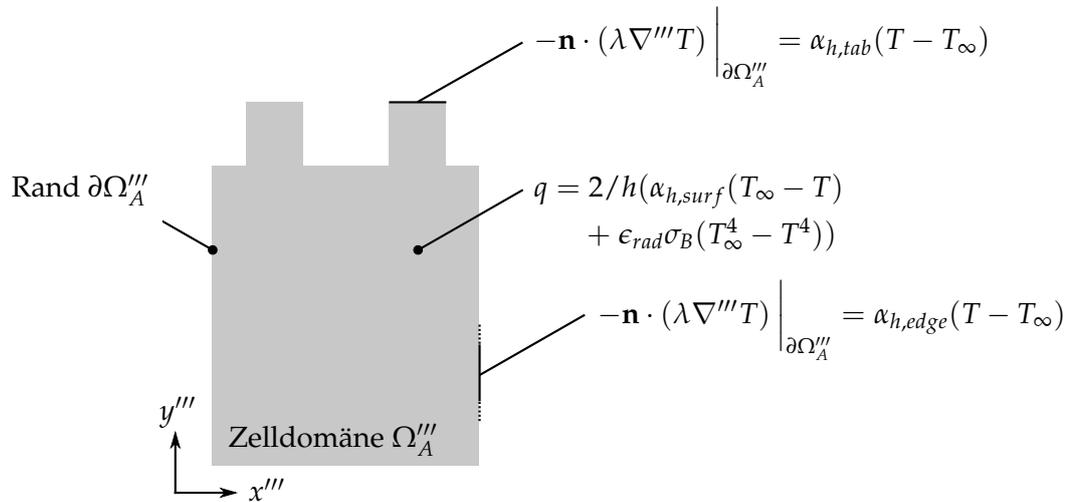


Abbildung 5.10 – Darstellung der Randbedingungen im zweidimensionalen thermischen Modell.

definiert, der die Dicke h der Zelle miteinbezieht und somit einen volumetrischen Wert darstellt. Die zusätzliche 2 resultiert aus der Betrachtung beider Oberflächen, oben sowie unten. Die übrigen Flüsse, wie der Wärmefluss am Rand der Zelldomäne sowie der an den Tabs zur Kontaktierung bleiben vergleichbar zum dreidimensionalen Ansatz. Hierbei muss nur beachtet werden, dass die Wärmeübergangskoeffizienten nun in drei Fälle unterschieden werden, α_{edge} , α_{surf} und α_{tab} . Streng genommen müssten auch α_{edge} und α_{tab} über die jeweilige Dicke an der entsprechenden Grenzfläche skaliert werden, es bietet sich aber auch an, einfach den Absolutwert anzupassen. Tritt eine Variation in der Zelldicke auf, beispielsweise durch einen zusätzlichen Falz, muss die variierende Dicke (siehe Gleichung 5.52) in der Domäne angepasst werden. Zudem kann überlegt werden, in α_{edge} auch die Strahlung einzubeziehen, da insbesondere an einem dünnen Falz einer Pouchbatterie der Wärmeübergang anhand der Strahlungsfläche schwierig zu definieren ist. Der lokale Verlustleistungseintrag findet über die Skalierung nach SVAM (Gleichung 5.41) statt.

5.6.2.2 Gewickelte Rundzellen

Um den Rechenaufwand zu minimieren, wäre es auch für Rundzellen wünschenswert, die Anzahl diskretisierter Elemente zu reduzieren. Dementsprechend soll hier diskutiert werden, inwiefern eine Reduktion der Wickelgeometrie auf die Komposition konzentrischer Hohlzylinder zulässig ist, um das thermische Verhalten einer Zelle abzubilden. Dafür wird ein rotationssymmetrisches Modell einer zylindrischen Zelle mit der Bauform 26650 angesetzt. Die wesentlichen Parameter sind identisch zur vorhergehenden Untersuchung an prismatischen Zellen. Über die Temperatur durch den Wickel kann bewertet werden, inwiefern eine Diskretisierung möglich ist. Abbildung 5.11 zeigt die Ergebnisse dieses Modells. Oberhalb einer Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung von $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$ zeigt sich ohnehin fast kein Gradient über den Wickel. Das impliziert, dass dort sogar eine grobe Diskretisierung von wenigen Elementen möglich ist. Bei einer Wärmeleitfähigkeit von weniger als $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}$ zeigt sich hingegen ein deutlicher Gradient, sodass eine gewisse Mindestanzahl an Elementen verwen-

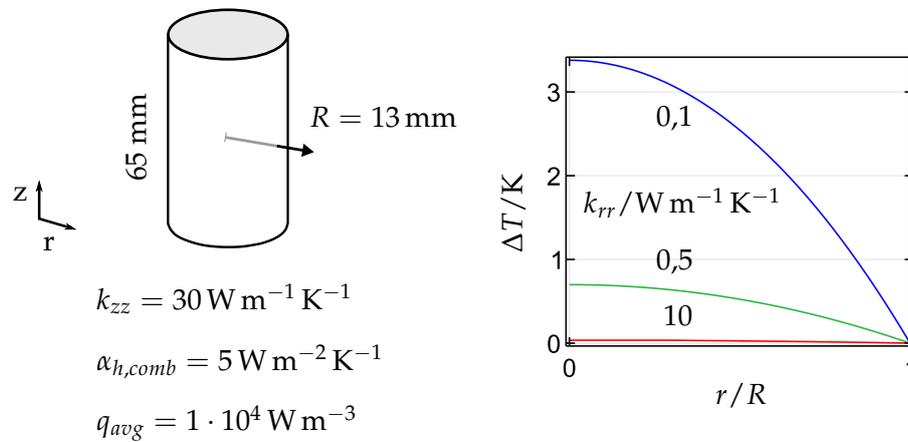


Abbildung 5.11 – Abschätzung des thermischen Gradienten (rechts) durch ein idealisiertes thermisches Zellmodell (links). Die Wärmeleitfähigkeit in r-Richtung wird bei gleichbleibenden Randbedingungen variiert. Die durchschnittliche Verlustleistungsdichte entspricht der einer 1C-Entladung einer NMC/Graphit-Zelle.

det werden muss. In diesem Kontext fügt sich die Konsequenz an, dass lokale Wärmequellen gesondert betrachtet und entsprechende Segmente im dreidimensionalen Fall ergänzt werden müssen. Diese entsprechen beispielsweise der jouleschen Verlustleistung an den Übergangswiderständen des Ableiters zu den meist per Schweißtechnik kontaktierten Tabs.

5.7 Gleichungsübersicht

Dieses Kapitel gibt einen Überblick der verwendeten Modellgleichungen und deren Randbedingungen in Form der Tabelle 5.1.

5.8 Implementierung und Lösungsverfahren

Für die Lösung der genannten Gleichungen wird die kommerzielle Software Comsol Multiphysics ab der Version 4.2 verwendet. Die Modelle dieser Arbeit werden mit einer Rückwärtsdifferenzenmethode (backward differential formula, BDF) mit einer relativen Toleranz von $1 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Die relative Toleranz bezieht sich auf die automatische Skalierung der Variablen zueinander bei der Lösung des Zeitschrittverfahrens [208, S. 968]. Alle Gleichungen werden gekoppelt gelöst mittels direkter Methode (MULTifrontal Massively Parallel sparse direct Solver, MUMPS) [208, S. 885]. Die Vernetzungen der Sub-Modelle werden zuvor unabhängig von der Modellkopplung auf Sensitivität zur Lösung getestet und dementsprechend optimiert.

Tabelle 5.1 – Die Zusammenfassung sämtlicher Modellgleichungen und deren Randbedingungen.

Domäne	Gleichung	Randbedingungen
1D Elektrochemisches Modell		
Partikeldomäne (r')	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r'^2} + \frac{2}{r'} \frac{\partial c_s}{\partial r'} \right)$	$\begin{aligned} -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r'} \Big _{r'=0} &= 0 \\ -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r'} \Big _{r'=r_p} &= j_n \end{aligned}$
Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche ($\partial\Omega_r$)	$\begin{aligned} Fj_n &= i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \\ \eta &= \varphi_s - \varphi_l - \varphi^{00} \end{aligned}$	
Poröse Elektrode (x')	$\epsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} = \nabla' \cdot (D_{l,eff} \nabla' c_l) + a_s j_n (1 - t_+)$	$\nabla' c_l \Big _{x'=0} = \nabla' c_l \Big _{x'=t_{cell}} = 0$
	$\begin{aligned} \nabla' \cdot \mathbf{i}_l &= -\nabla' \cdot \mathbf{i}_s = -a_s F j_n + i_{dl} \\ \mathbf{i}_l &= -\kappa_{eff} \nabla' \varphi_l + \frac{2\kappa_{eff} RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l} \right) (1 - t_+) \nabla' \ln c_l \end{aligned}$	$\nabla' \varphi_l \Big _{x'=0} = \nabla' \varphi_l \Big _{x'=t_{cell}} = 0$
	$\mathbf{i}_s = -\sigma_{eff} \nabla' \varphi_s$	$\begin{aligned} \varphi_s \Big _{x'=0} &= \frac{1}{A_k} \int_{A_k} \varphi_{CC,n} dA'' \\ \varphi_s \Big _{x'=t_{cell}} &= \frac{1}{A_k} \int_{A_k} \varphi_{CC,p} dA'' \\ \nabla' \varphi_s \Big _{x'=t_{neg}} &= \nabla' \varphi_s \Big _{x'=t_{neg} + t_{sep}} = 0 \end{aligned}$
Separator (x')	$\begin{aligned} \epsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} &= \nabla' \cdot (D_{l,eff} \nabla' c_l) \\ \nabla' \cdot \mathbf{i}_l &= 0 \end{aligned}$	
2D Elektrisches Modell		
Stromableiter (x'', y'')	$\nabla'' \cdot \mathbf{i}_{CC} = \frac{i_{PCM,k}}{i_{CC}}$	$\begin{aligned} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC} \Big _{\partial\Omega_{CC}} &= 0 \\ -\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC,p} \Big _{w_{tab,p}} &= \frac{1}{A_{tab}} I_{cell} \\ I_{cell} &= \sum_i i_{tab,p,t} = \sum_i i_{CC,p} \int_{w_{tab,p,t}} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_{CC,p}(x'', y'') ds'' \\ \varphi_{CC,n} \Big _{w_{tab,n,t}} &= 0 \\ \varphi_{tab,p,1} &= \varphi_{tab,p,2} = \dots = \varphi_{tab,p,t} = \varphi_{CC,p} \Big _{w_{tab,p,t}} \end{aligned}$
	$i_{CC} = -\sigma_{CC} \nabla'' \varphi_{CC}$	
3D Thermisches Modell		
Zelle (r''', x''', y''', z''')	$(\rho c_p)_{Zelle} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla''' \cdot (\lambda \nabla''' T) + q_{tot,m}$	$-\mathbf{n} \cdot (\lambda \nabla''' T) \Big _{\partial\Omega'''} = \epsilon_{rad} \sigma_B (T^4 - T_\infty^4) + \alpha_h (T - T_\infty)$
Elektrisch-thermische Kopplung	$\begin{aligned} q_{tot,m} &= \sum_k \chi_{PCM} q_{PCM,k} + \chi_{CC,p} q_{CC,p} + \chi_{CC,n} q_{CC,n} \\ q_{PCM,k} &= \frac{1}{V_{cell}} \int_0^{t_{cell}} \left(\mathbf{i}_s \nabla' \varphi_s + \mathbf{i}_l \nabla' \varphi_l + a_s F j_n \left(\eta + T \frac{\partial \varphi^{00}}{\partial T} \right) \right) dx' \\ q_{CC} &= \mathbf{i}_{CC} \nabla'' \varphi_{CC} \end{aligned}$	

5.9 Diskretisierungsanalyse der Modellkopplung

Die getroffenen Annahmen hinsichtlich der Modellkopplungen werden in diesem Kapitel untersucht. Zum einen wird die elektrochemisch-elektrische Kopplung zwischen Zellschicht und Stromableiter, zum anderen die elektrisch-thermische Kopplung zum thermischen Modell analysiert.

Um die Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse zu garantieren, wird stets derselbe Referenzparametersatz einer NMC/Graphit-Zelle verwendet.

5.9.1 Referenzparametersatz

Es wird eine NMC/Graphit-Elektrodenkombination angenommen. Die geometrischen Daten basieren auf einer angenommenen spezifischen Kapazität von etwa $3,5 \text{ mAh cm}^{-2}$. Die Schichtdicken und Volumenanteile der Elektroden wurden auf die Werte festgesetzt. Die übrigen Parameter wurden ermittelt, indem im Rahmen einer Parameterstudie die Werte aus der Literatur nach Minimal-, Maximal- und Durchschnittswert analysiert wurden. Da insbesondere Diffusionskonstanten der Aktivmaterialien große Streuungen aufweisen, wird hier auf den Median zurückgegriffen. Im Anhang auf Seite 164 sind diese Abhängigkeiten in Tabelle B.1 dargestellt.

Die Werte für die Gleichgewichtsspannungen der Elektroden werden aus Stewart et al. [136] für die NMC-Kathode und aus Safari et al. [35] für die Graphit-Anode verwendet. Die Gleichungen finden sich auf Seite 163 im Anhang.

Der Nutzungsbereich der Elektroden wird mit

$$\begin{aligned} \text{Li}_x\text{C}_6 & \quad 0,001 \leq x \leq 0,9 \\ \text{Li}_y\text{NMC} & \quad 0,4 \leq y \leq 0,999 \end{aligned}$$

zwischen den Potenzialgrenzen von 4,2 V und 2,7 V definiert. Die Anfangswerte der Lithiumkonzentration im Aktivmaterial ergeben sich in Abhängigkeit des Anfangsladezustands der Zelle χ_0 zu

$$\begin{aligned} c_{s0,neg} &= 0,9c_{s,max,neg} \cdot \chi_0 + 0,001c_{s,max,neg} \cdot (1 - \chi_0) \\ c_{s0,pos} &= 0,4c_{s,max,pos} \cdot \chi_0 + 0,999c_{s,max,pos} \cdot (1 - \chi_0) \end{aligned}$$

Daraus lassen sich die spezifischen Kapazitäten der Elektroden berechnen. Das ist in Gleichung B.5 gezeigt.

Die Transportparameterskalierung wird mittels inverser MacMullin-Nummer vollzogen. Die Werte für die Tortuosität sind Richtwerte, die aus der Elektrodenfertigung am Lehrstuhl für Technische Elektrochemie bekannt sind [59]. Sämtliche Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Für die Elektrolytparameter wird auf die Arbeit von Valøen und Reimers [40] verwiesen.

Daraus zitiert werden die Leitfähigkeit κ in S m^{-1}

$$\begin{aligned} \kappa(c_l, T) / \text{S m}^{-1} = & \frac{c_l}{10} (-10,5 + 0,074T - 6,96 \cdot 10^{-5}T^2 \\ & + 0,668c_l - 0,0178c_lT \\ & + 2,8 \cdot 10^{-5}c_lT^2 + 0,494c_l^2 \\ & - 8,86 \cdot 10^{-4}c_l^2T)^2 \end{aligned} \quad (5.53)$$

wobei die Temperatur in K und die Konzentration in mol L^{-1} ohne Einheiten einzusetzen sind. Ferner wird der Diffusionskoeffizient D_l

$$D_l(c_l, T) / \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 10^{-0,22c_l - 4,43 - \frac{54}{T - 229 - 5c_l}} \quad (5.54)$$

verwendet. Auch hier gilt, dass die Konzentration c_l in mol L^{-1} und die Temperatur in K einzusetzen sind, wobei die Größe selbst in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ausgegeben wird. Auch der Aktivitätskoeffizient $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$

$$\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}(c_l, T) = \frac{0,601 - 0,24c_l^{\frac{1}{2}} + 0,982[1 - 0,0052(T - T_0)]c_l^{\frac{3}{2}}}{1 - t_+} - 1 \quad (5.55)$$

wird aus dieser Quelle verwendet. Dieser liegt einheitenlos vor, wobei für die Eingangseinheiten der Größen Konzentration und Temperatur die Einheiten aus den Gleichungen 5.53 und 5.54 angegeben.

5.9.2 Elektrochemisch-Elektrische Kopplung

Die Basis der elektrochemisch-elektrischen Kopplung ist die Potenzialauswertung der Stromableiterdomäne, die dann in den diskreten elektrochemischen Modellen zu lokalen Stromdichten verrechnet wird. Über die Rückkopplung als lokaler Stromquellterm ist der Kopplungsmechanismus geschlossen.

Der Methodik entsprechend ist die Diskretisierung der Stromableiterdomäne eine wesentliche Einflussgröße des Modellergebnisses. Ist diese zu hoch gewählt, wird kein Rechenvorteil gegenüber einer kontinuierlichen Darstellung erzielt. Ist sie zu niedrig, ist der Fehler gegenüber der kontinuierlichen Darstellung zu signifikant. Um das Optimum zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit zu finden, werden verschiedene Diskretisierungsalgorithmen in verschiedenen Diskretisierungsstufen verglichen.

Dazu wird ein ideal angenommener Zellstreifen in k Stufen nach MuDiMod-Ansatz diskretisiert und analysiert. Da der durchschnittliche Potenzialwert aus der Ableiterdomäne berechnet und als Randbedingung für das elektrochemische Modell übergeben wird, ist die Polarisationskennlinie des elektrochemischen Modells entscheidend. Die Steilheit dieser Kennlinie ist ein direkter Indikator für den Modellfehler und wird entsprechend diskutiert.

Anschließend werden die Ergebnisse auf eine zweidimensionale Geometrie erweitert, sodass sie einer realen gestapelten Struktur entspricht. Dabei werden Anzahl und Form der Diskretisierungsflächen variiert, um die Auswirkungen zu analysieren. Daraus kann eine Mindeststufe der Diskretisierung für den Anwendungsfall abgeleitet werden.

Tabelle 5.2 – Der Referenzparametersatz einer NMC/Graphit-Zelle zur Diskretisierungsanalyse.

Parameter	Wert	
	Graphit	NMC
Schichtdicke t	80 μm^a	68 μm^a
Aktivmaterialvolumenanteil ε_s	0,60 a	0,60 a
Nutzungsbereich	0,9 a	0,6 a
Spezifische Kapazität	3,63 mAh cm $^{-2}$ c	3,44 mAh cm $^{-2}$ c
Überdimensionierung Graphit/NMC	1,05	
Porosität ε_l	0,30 a	0,30 a
Tortuosität τ	5,25 b	3,5 b
Spezifische Oberfläche a_s	$3\varepsilon_s/r_p$ [33]	
Referenzpotenzial φ^{00}	Gleichung B.1 c	Gleichung B.2 c
Maximale Lithiumkonzentration $c_{s,max}$	31 360 mol m $^{-3}$ c	52 501 mol m $^{-3}$ c
Partikelradius r_p	11 μm^d	5 μm^d
Diffusionskoeffizient D_s	$5 \cdot 10^{-14}$ m 2 s $^{-1}$ d	$3 \cdot 10^{-14}$ m 2 s $^{-1}$ d
Aktivierungsenergie der Diffusion $E_{a,d}$	$1 \cdot 10^4$ J mol $^{-1}$ e	$1 \cdot 10^4$ J mol $^{-1}$ e
Leitfähigkeit σ	100 S m $^{-1}$ d	3,8 S m $^{-1}$ d
Reaktionsratenkonstante k	$2,22 \cdot 10^{-11}$ m s $^{-1}$ d	$6 \cdot 10^{-12}$ m s $^{-1}$ d
Aktivierungsenergie der Reaktion $E_{a,k}$	$1 \cdot 10^4$ J mol $^{-1}$ f	$1 \cdot 10^4$ J mol $^{-1}$ f
Ladungsdurchtrittskoeffizient α	0,5 a	
Spezifische Doppelschichtkapazität C_{dl}	0,1 F m $^{-2}$ [127]	
Separator und Elektrolyt		
Schichtdicke Separator t_{sep}	25 μm^a	
Porosität Separator ε_{sep}	0,45 a	
Tortuosität Separator τ_{sep}	2,5 b	
Elektrolytleitfähigkeit κ	Gleichung 5.53	
Diffusionskoeffizient Elektrolyt D_l	Gleichung 5.54	
Aktivität Elektrolyt $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$	Gleichung 5.55	
Transferenzzahl Elektrolyt t_+	0,38 [40]	

a Annahme

b Abschätzung nach Referenz [59]

c Berechnung bzw. Messdaten im Anhang

d Ergebnis der Parameterstudie

e Abschätzung nach Referenzen [115,209,210]

f Abschätzung nach Referenz [115]

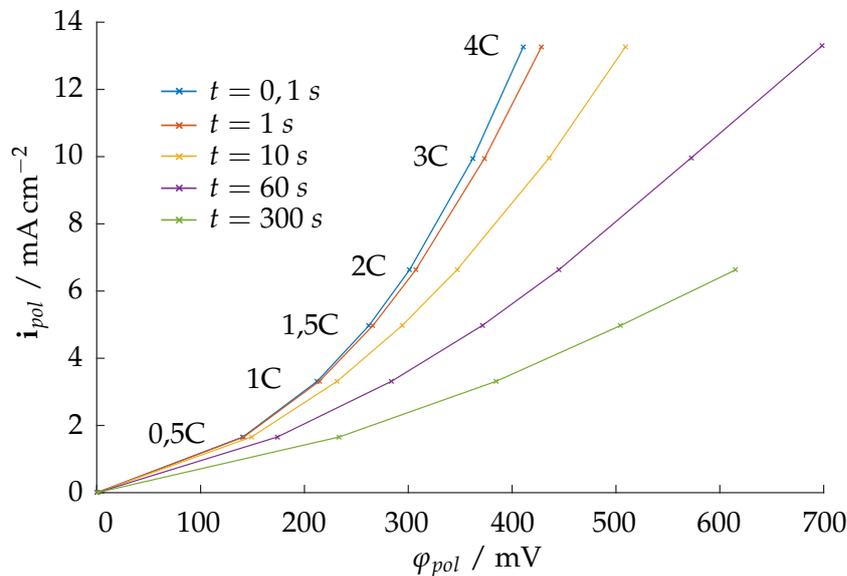


Abbildung 5.12 – Polarisationskennlinie eines elektrochemischen Modells basierend auf dem Referenzparametersatz. Gezeigt ist die resultierende Stromdichte i_{pol} des Modells bei gegebener Zellpolarisation φ_{pol} . Der Startladezustand der Konstantentladung beträgt 50 %, die Temperatur ist fixiert auf 25 °C. [211]

5.9.2.1 Polarisationskennlinie

Der Mechanismus der elektrochemisch-elektrischen Kopplung basiert auf der Übergabe des gemittelten Potenzialwertes aus der Stromableiterdomäne an die Ränder des elektrochemischen Modells. Dort wird eine Stromdichte berechnet und dem elektrischen Modell als Quellwert zurückgegeben. Aus dieser Methodik folgt, dass der Modellfehler mit dem Strom-Spannung-Zusammenhang des elektrochemischen Modells korreliert. Die Kennlinie aus resultierender Stromdichte über angelegter Potenzialdifferenz bezeichnen wir als die Polarisationskennlinie des elektrochemischen Modells. Als Parameter fungiert die Zeit bzw. der Ladezustand des Elektrodenpaars.

Die Steigung dieser Kennlinie ist ein Indikator für den Modellfehler, da bei fehlerhaft übergebenen Potenzialen die entsprechenden falschen Stromdichtewerte zurückgegeben werden. Je steiler diese Kennlinie ist, desto stärker wirkt sich ein Diskretisierungsfehler aus. Da mit fortlaufender Entladedauer (im Fall einer Konstantstrombelastung) die Kennlinie flacher wird, begünstigt das die Modellgenauigkeit.

In Abbildung 5.12 ist die Polarisationskennlinie des elektrochemischen Modells mit Referenzparametersatz abgebildet. Der Startpunkt der Entladung ist bei einem Ladezustand von 50 % gesetzt. Damit kann für den mittleren Ladezustand dieser fiktiven Zelle die Kopplungsmethodik überprüft werden. Die Temperatur wird bei dieser isothermen Untersuchung auf 25 °C festgesetzt. Es ist ersichtlich, dass die Kennlinie einen linearen sowie nicht-linearen Anteil hat. Der rein ohmsche Anteil geht auf die Elektronenleitung im Festkörper und die Ionenleitfähigkeit im Elektrolyt zurück. Daraus ergibt sich der Verlauf der Kurven bei weniger als etwa 100 mV. Treten Effekte der nicht-linearen Kinetik in Erscheinung, erhalten die Kurven

bei höherer Polarisierung einen exponentiellen Verlauf. Zudem wird ersichtlich, dass mit fortlaufender Entladung die Kennlinie flacher wird.

Für die nachfolgende Untersuchung der Kopplungsmethodik wird die Kennlinie beim Zeitpunkt $t = 10\text{ s}$ gewählt. Dieser Zeitpunkt stellt einen Kompromiss aus eingetretenen ohmschen Effekten sowie bereits angeregtem Massentransport dar. Da die Kennlinie bei fortlaufender Entladedauer flacher würde, stellt der gewählte Punkt die kritischere Sichtweise zur Modellgenauigkeit dar.

5.9.2.2 Einlagiger Zellstreifen

In diesem Abschnitt wird ein einlagiger Zellstreifen angenommen und mittels MuDiMod-Ansatz diskretisiert. Die Länge dieses Zellstreifens beträgt 20 cm und entspricht einem gewöhnlichen Maß einer Pouchzelle. Die Parameter der Stromableiterdomäne sind in Tabelle 5.3 gegeben.

Tabelle 5.3 – Die Parameter der Stromableiterdomäne.

Parameter	Wert	
	Positiver Stromableiter (Al)	Negativer Stromableiter (Cu)
Schichtdicke t_{CC}	16 μm	10 μm
Leitfähigkeit σ_{CC}	$3,6 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [212]	$5,8 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [212]

Bei den Ableiterdicken gilt es zu beachten, dass für die Modellbetrachtung nur die Hälfte des Ableiters einbezogen wird. Das geht auf die Annahme zurück, dass in einer üblichen Zelle die Ableiter doppelseitig beschichtet sind und somit – unter der Voraussetzung einer homogenen Stromverteilung – die Hälfte des Ableiters pro Zellschicht genutzt werden kann.

In Abbildung 5.13 ist der idealisierte einlagige Zellstreifen (oben) sowie dessen Modellimplementierung (mittig) dargestellt. Darin ist ebenso der charakteristische Spannungsabfall in der Stromableiterdomäne (unten) abgebildet. Entsprechend der vorherigen Definition handelt es sich ebenfalls um die Zelle bei einem Ladezustand von 50 % nach einer zehnsekündigen Entladung mit 1C bei einer Temperatur von 25 °C. Der gesamte Potenzialabfall von weniger als 2 mV entspricht einer realistischen Größenordnung bei der gegebenen Zelllänge sowie Schichtdicke. Die minimale Abweichung zwischen dem positiven und negativen Wert geht auf die Rundung der Stromableiterschichtdicken zurück. Zusätzlich sind im unteren Teil von Abbildung 5.13 die Grenzen eines diskretisierten Elements schematisch dargestellt. Das Potenzial $\varphi_{CC, \text{left}}$ entspricht dabei der Differenz aus dem positiven Ableiterpotenzial $\varphi_{CC, p}$ und dem negativen Ableiterpotenzial $\varphi_{CC, n}$ an diesem Punkt. Entsprechendes gilt für $\varphi_{CC, \text{right}}$ am rechten Rand des diskreten Elements. Zudem ist das Potenzial $\varphi_{CC, \text{avg}}$ dargestellt, das sich bei der Mittelung aus den Potenzialen am Rand ergeben würde. Damit soll verdeutlicht werden, welcher Fehler bei der Mittelung über das diskretisierte Element in Kauf genommen würde.

Für die nachfolgenden Studien wurde das Finite Elemente-Netz zur Berechnung der Variablen so fein aufgelöst, dass die Lösung nicht mehr von der Netzauflösung abhängt. Damit ist sichergestellt, dass dieser Fehler ausgeschlossen werden kann. Das gilt sowohl für die Ver-netzung der Stromableiterdomäne als auch für das elektrochemische Modell.

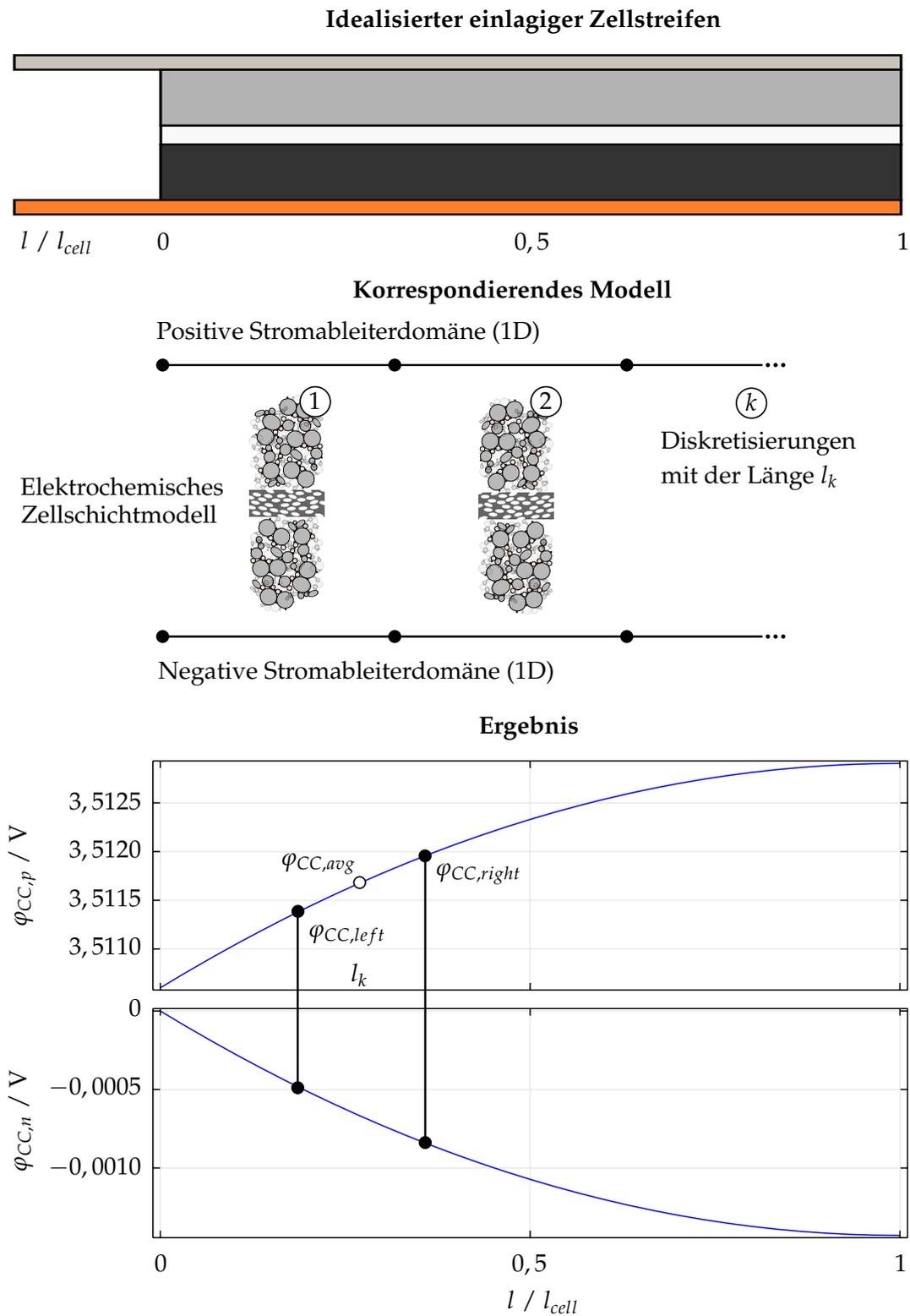


Abbildung 5.13 – Darstellung des idealisierten einlagigen Zellstreifens (oben), dessen Modellimplementierung (mittig) sowie die Ergebnisse für Stromableiterpotenzial (unten) für eine Entladung mit 1C nach 10 s bei einer Temperatur von 25 °C und einer Länge von $l_{cell} = 20$ cm. Es wurden $k = 20$ Diskretisierungsstufen verwendet. Zusätzlich sind schematisch die Größen $\varphi_{CC,left}$, $\varphi_{CC,right}$ sowie $\varphi_{CC,avg}$ eines Elements mit der Länge l_k für die Fehleranalyse eingezeichnet.

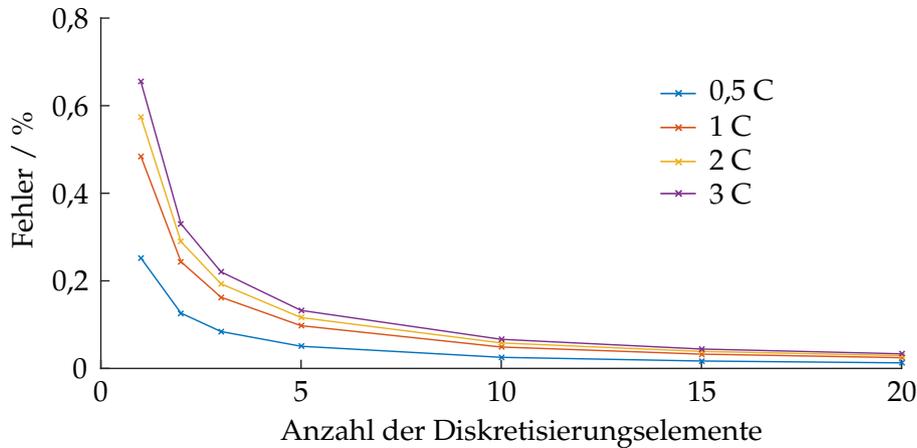


Abbildung 5.14 – Abhängigkeit des Fehlers zur Stromrate bei Betrachtung von bis zu 20 Intervallen für C-Raten von 0,5 bis 3. [211]

Der Diskretisierungsfehler ϵ wird anhand der in Abbildung 5.12 gezeigten Polarisationskennlinie bestimmt. Dabei wird er folgendermaßen definiert:

$$\epsilon_1 = \frac{\mathbf{i}_{pol}(\varphi_{CC,left}) - \mathbf{i}_{pol}(\varphi_{CC,avg})}{\mathbf{i}_{pol}(\varphi_{CC,avg})} \quad (5.56)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\mathbf{i}_{pol}(\varphi_{CC,avg}) - \mathbf{i}_{pol}(\varphi_{CC,right})}{\mathbf{i}_{pol}(\varphi_{CC,avg})} \quad (5.57)$$

$$\epsilon_{1,avg} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \epsilon_{1,i} \quad (5.58)$$

$$\epsilon_{2,avg} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \epsilon_{2,i} \quad (5.59)$$

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{1,avg} + \epsilon_{2,avg}}{2} \quad (5.60)$$

Die entsprechenden Größen $\varphi_{CC,left}$, $\varphi_{CC,right}$ sowie $\varphi_{CC,avg}$ sind in Abbildung 5.13 unten dargestellt. Die Größe \mathbf{i}_{pol} ist der Polarisationskennlinie entnommen. Relevant sind somit das Potenzial am linken und rechten Rand eines diskretisierten Elements in der Stromableiterdomäne, denn daraus wird der Mittelwert gebildet und dem physikochemischen Modell übergeben.

Entsprechend der Kopplungsmethodik sollten höhere Stromraten zu einem größeren Fehler führen, da zum einen die Ableiter stärkeren Potenzialabfall aufzeigen und zum anderen der Betriebspunkt in der Polarisationskennlinie nach rechts verschoben wird. Dort wird der nicht-lineare Bereich relevanter und steigert den Fehlerbetrag. Genau diese Annahme zeigt sich in Abbildung 5.14 bestätigt. Der absolute Fehler steigt auf bis zu 0,7% bei einer Belastung mit 3C an. Allerdings kann auch dieser Fehler auf bis zu 0,1% reduziert werden, indem die Intervallanzahl auf über 5 erhöht wird. Zudem wird der Einfluss des Ladezustands auf die Fehlerbetrachtung analysiert. Dazu werden die Ladezustände 85%, 50% und 15% als Startpunkt vorgegeben. In Abbildung 5.15 ist deutlich zu erkennen, dass der Ladezustand

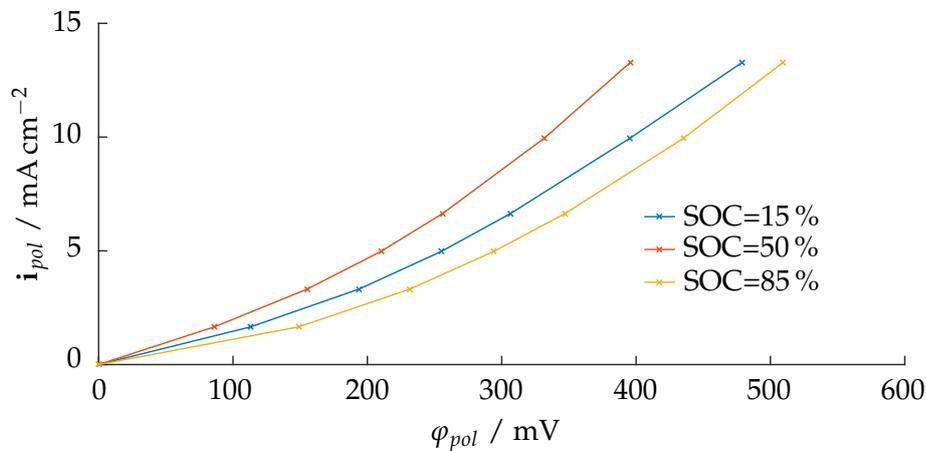


Abbildung 5.15 – Abhängigkeit der Polarisationskennlinie zum Ladezustand. [211]

insofern eine untergeordnete Rolle spielt, da die Steigung der Polarisationskennlinie kaum verändert wird. Damit bleibt für die Kopplung ein vergleichbares Fehlermaß erhalten.

Abschließend lässt sich für die entsprechende Kopplungsmethodik bei einem geduldeten Fehler von weniger als 0,2% bei bis zu 3C auf das Mindestmaß von fünf Elementen festsetzen. Dabei liegt eine Länge von 20 cm zugrunde. Damit liegt die maximale Länge eines Diskretisierungselements bei 4 cm.

Kernaussagen zur Überprüfung der Elektrochemisch-Elektrischen Kopplung

- Die Steigung der Polarisationskennlinie ist der direkte Indikator für den Modellfehler entsprechend der Kopplungsvorschrift.
- Der Fehler ist deutlich abhängig von der Stromrate, da der ohmsche Abfall über den Stromableiter relevant ist, aber nicht vom Ladezustand, da dieser kaum die Steigung der Polarisationskennlinie beeinflusst.
- Der größte Fehler liegt bei weniger als 0,7% im Fall von 3C.
- Als Empfehlung (für den hiesigen Fall) kann eine maximale Diskretisierungslänge von 4 cm angegeben werden.

5.9.3 Elektro-Thermische Kopplung

Die Temperatur und die Verlustleistungsdichte sind die Austauschgrößen für die elektrothermische Kopplung der Sub-Modelle. Da die Verlustleistungsdichte mit der Stromdichte korrespondiert, ist eine Anpassung der Diskretisierung des thermischen Modells an die des elektrischen Modells naheliegend.

Im Fall prismatischer Geometrien ist dieser Zusammenhang leichter nachzuvollziehen, da ein direkter Zusammenhang des Diskretisierungsmusters vorliegt. Bei gewickelten Geometrien ist das anspruchsvoller, sofern von konzentrischen Zylindern im thermischen Modell und gleichzeitig andersartigen Mustern im elektrischen Modell ausgegangen wird. Dann wird es anspruchsvoll, diese Zuordnung geometrisch zu implementieren.

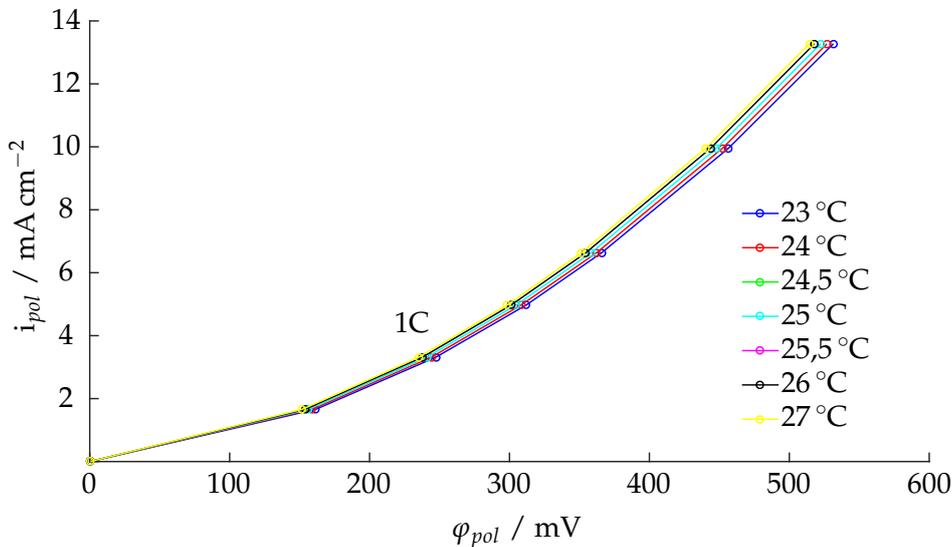


Abbildung 5.16 – Polarisationskennlinie in Abhängigkeit der Temperatur nach zehnssekündiger Entladung.

Zuerst wird hierfür die Sensitivität auf Temperaturgradienten innerhalb einer Zelle analysiert. Die Basis für die Wahl der Diskretisierung im thermischen Modell ist die Sensitivität des Zellschichtverhaltens auf Temperaturschwankungen. Bei der Potenzial-Kopplung des elektrochemischen Modells zur Ableiterdomäne ist die Polarisationskennlinie der Zellschicht entscheidend. Dementsprechend ist für die elektro-thermische Kopplung ebenfalls diese Kennlinie der Indikator des Einflusses. Die Leitfrage hierbei ist: Ab welcher Temperaturschwankung, beispielsweise entlang des Elektrodenwickels, wird das elektrochemische Verhalten deutlich beeinflusst, sodass eine Diskretisierungsstufe unabdingbar ist.

Um diese Frage zu beantworten, wird die Polarisationskennlinie für geringe Temperaturschwankungen analysiert. Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der Kennlinie für eine Temperaturschwankungen von $\pm 0,5 \text{ °C}$, $\pm 1 \text{ °C}$ und $\pm 2 \text{ °C}$, ausgehend von 25 °C . Dabei wurden C-Raten von $0,5\text{C}$ bis 4C betrachtet, der Zeitpunkt ist bei $t = 10 \text{ s}$ nach Beginn des Entladestrompulses. Zu sehen ist die resultierende Stromdichte über der gesamten Zellschichtpolarisation, in Analogie zu 5.12. Zusätzlich sind thermische Abhängigkeiten der Reaktionsratenkonstante sowie der Diffusionskonstanten im Festkörper implementiert. Beide haben eine Arrheniusabhängigkeit mit dem Referenzwert für 25 °C und einer Aktivierungsenergie von $1 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$, wie in Tabelle 5.2 gezeigt.

Das Diagramm verdeutlicht, dass bei einer Variation von 1 °C um den Punkt der 1C -Rate eine Variation der resultierenden Stromdichte von etwa $3,315 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $3,25 \text{ mA cm}^{-2}$ erzeugt, also einer Änderung von etwa 2% entspricht. Zudem fällt auf, dass bei diesen gegebenen Abweichungen von der Referenztemperatur die Schwankungen in positive wie negative Richtung nahezu identisch sind. Das mag für einen anderen Betriebspunkt abweichen, da aber sehr häufig Temperaturen um 25 °C als Referenzpunkt gewählt werden, kann dieses Ergebnis als Abschätzungsreferenz angenommen werden. Es lässt sich ableiten: Soll der Modellfehler unterhalb von 2% liegen, muss die Diskretisierung im thermischen Modell mindestens eine Temperaturgenauigkeit von 1 °C abbilden können.

Kernaussagen zur Überprüfung der Elektro-Thermischen Kopplung

- Die Diskretisierung des thermischen Modells kann der des elektrischen entsprechen, da so idealerweise die gleichen Mittelungen übergeben werden.
- Für einen geforderten Modellfehler kleiner 2 % sind mindestens Gradienten bzw. Unterschiede von 1 °C im thermischen Modell abzubilden.

6

Modellvalidierung

In diesem Kapitel wird der im vorhergehenden Teil beschriebene Modellansatz auf verschiedene reale Systeme angewandt, um dessen Validität zu überprüfen. Das beinhaltet den Vergleich mit kommerziellen Zellen, die Modifikation kommerzieller Zellen zur Optimierung der Validierungsmethodik sowie die Nutzung von Prototypzellen, die spezifisch für das Validierungsvorhaben ausgelegt wurden. Dahinter steht die Entwicklung einer Validierungsmethodik, die zellinterne Variablen nutzt, um die örtliche Auflösung des Modells genauer zu validieren. Das ist ein wesentlicher Schritt, da die bis dato in der Literatur publizierten Modelle genau diese Validierung vermissen lassen, wie in Kapitel 4.7 beschrieben.

Da die äußere Beschaltung der Zelle in thermischer als auch elektrischer Hinsicht einen maßgeblichen Effekt auf das Zellverhalten hat, wird vorausgehend in einem Kapitel untersucht, inwiefern dieser Einfluss charakterisiert werden kann. Anschließend wird eine kommerzielle Zelle in dieser Umgebung untersucht. Die Methode der lokalen Potentiale wird zuerst an einer modifizierten kommerziellen Zelle vorgestellt. Anschließend werden die bisherigen Ergebnisse diskutiert und daraus die nachfolgende Validierung an einer optimierten Zelle, der Multi-Tab-Zelle, abgeleitet.

6.1 Charakterisierung der Validierungsvariablen

Wenn als Messobjekt großformatige Lithium-Ionen-Batterien betrachtet werden, ergeben sich nur wenige Variablen, die äußerlich gemessen werden können. Abbildung 6.1 fasst diese Variablen zusammen und unterscheidet dabei in thermische und elektrische Größen.

Auf der thermischen Seite ist zunächst die Oberflächentemperatur als zentrale Größe zu finden. Sie kann als indirektes Maß der Verlustleistungsdichte der Zelle fungieren, wobei eben sämtliche andere thermischen und elektrischen Randbedingungen bekannt sein müssen. Darunter fallen ferner die Konvektion sowie die Strahlung an der Zelloberfläche. Darüber findet

eine Wärmeaustausch mit der Umgebung, der die Oberflächentemperatur wiederum maßgeblich beeinflusst. Ferner kann ein nicht zu vernachlässigender Betrag an Energie über die elektrische Zellanbindung an die Messumgebung gelangen, in diesem Fall über Wärmeleitung an den Tabs.

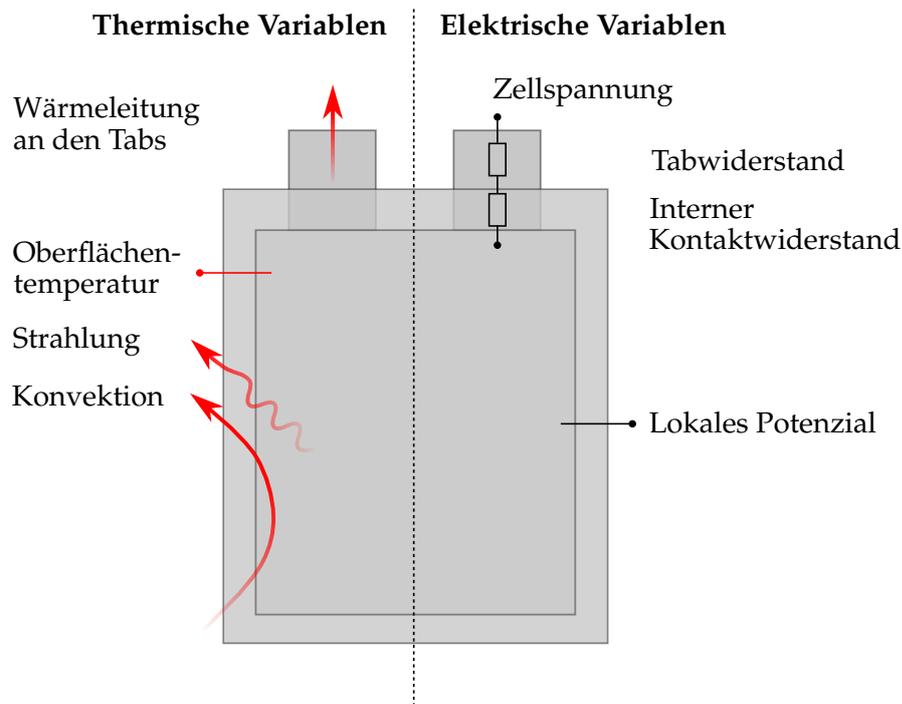


Abbildung 6.1 – Messbare Variablen bei der Modellvalidierung an Vollzellen.

Auf der elektrischen Seite ist eigentlich nur die Zellspannung, abgegriffen am Terminal, adressierbar. Dafür, dass gezielt lokale Effekte im Modell analysiert und eben durch die Messung validiert werden sollen, bietet eine Variable an einem Punkt zu wenig Information. Ferner ist diese Größe durch den lokalen Stromfluss überlagert. Somit treten auch Verluste, bedingt durch Tabwiderstände und interne Kontaktwiderstände an den Schweißpunkten [204, 205], in Erscheinung, die nicht von der Zellspannung differenziert werden können, da sie nicht im Modell abgebildet werden. Der eigentliche Beitrag dieser beiden Störgrößen ist also unbekannt.

Um eine adäquate Validierungsbasis zu schaffen, sind demnach also zwei Voraussetzungen zu erfüllen: Zum einen müssen sämtliche thermischen Randbedingungen kontrolliert werden, sodass die Oberflächentemperatur als belastbare Größe herangezogen werden kann. Zum anderen sind zusätzliche Messpunkte für den Abgriff eines lokalen Potentials einzubringen, um die Anzahl an Validierungsvariablen zu erhöhen.

Kapitel 6.2 thematisiert die Kontrolle der thermischen Randbedingungen sowie den Einfluss eines äußeren Kontaktwiderstandes, eingebracht durch die Kontaktierung der Batterie an die Messumgebung, in Abschnitt 6.2.3. Dann wird in Kapitel 6.3 die Validierung an einer kommerziellen Pouchzelle gezeigt, bei der sämtliche Randbedingungen kontrolliert werden, wobei allerdings nur die Spannung am Zellterminal verwendet werden kann. In Abschnitt 6.4

wird die Idee der lokalen Potenziale diskutiert. Es wird der Modifikationsprozess einer kommerziellen Zelle gezeigt, mittels dessen eben zusätzliche Messpunkte eingebracht werden können, die die Validierung auch auf elektrischer Seite mehr dem orts aufgelösten Fall annähern.

6.2 Einfluss der thermischen Randbedingungen

Häufig werden bei Validierungsmessungen handelsübliche Klimakammern oder individuelle Aufbauten verwendet, innerhalb derer große Lüfter für die notwendige Konvektion sorgen. Für den Fall einer Modellvalidierung ist es hingegen ungeheuer wichtig, den Wärmeübergang der Zelle an die Umgebung zu kennen. Im genannten Szenario in einer Klimakammer ist dieser allerdings nur in einem gewissen Fenster abschätzbar. Daraus entsteht ein maßgeblicher Fehler, der sich in einer Fehlinterpretation anderer Parameter niederschlagen kann.

Der Betrag an Wärmeleitung, Konvektion sowie Strahlung sollte bekannt sein. Bei der Wärmeleitung setzt das voraus, dass das Prüfobjekt zum einen nur an wenigen Stellen wärmeleitend mit der Umgebung verbunden ist, da somit leichter ein definierter Übergang gewährt werden kann. Zum anderen darf die elektrische Anbindung an den Zellkontakten bzw. Tabs nicht vernachlässigt werden. Insbesondere bei großen Zellen werden ausreichend dicke Kabel mit entsprechend hoher Wärmeleitfähigkeit und -kapazität verwendet. Genau im Fall dynamischer Messungen können diese Kabel als zusätzliche Wärmesenken (im Fall von generierter Verlustleistung der Zelle) fungieren und das Messergebnis, nämlich die Zelltemperatur, deutlich beeinflussen.

Im Fall der Konvektion ist eine Definition des Wärmeübergangskoeffizienten α_h unerlässlich. In vielen Fällen wird dieser als nachträglicher Fittingparameter verwendet, was ebenso eine Fehlinterpretation anderer Zellparameter mit sich bringen kann. Idealerweise ist sowohl die umgebende Temperatur als auch die Strömung soweit definiert, dass der konvektive Wärmeübergang kontrolliert werden kann.

Gerade im Hinblick auf Sichtfaktoren und Spiegelungseffekte ist die Kontrolle des Strahlungsverhaltens eine Herausforderung. Die Prüfumgebung sollte keine weiteren strahlenden Quellen beinhalten und idealerweise bevorzugt strahlungsabsorbierende Oberflächen aufweisen.

6.2.1 Aufbau einer definierten Messumgebung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Prüfumgebung geschaffen, die die genannten thermischen Randbedingungen erfüllen soll. Dabei handelt es sich um einen Prüfstand, der auf Basis von Infrarotthermographie die Temperaturverteilung an einer Zelloberfläche vermessen kann. Dafür wird das Messobjekt von einer gerichteten Strömung mit bekannter Geschwindigkeit umströmt, wobei die Umgebungstemperatur mittels Peltier- und Heizelementen geregelt wird. Zudem können Widerstandssensoren an beliebigen Stellen sowie die Zellimpedanz ausgewertet werden. Sämtliche Steuer- und Regelaufgaben laufen in einem Datenerfassungssystem zusammen. Es wurde eine Software verfasst, die eine effiziente Messung und Auswertung ermöglicht.

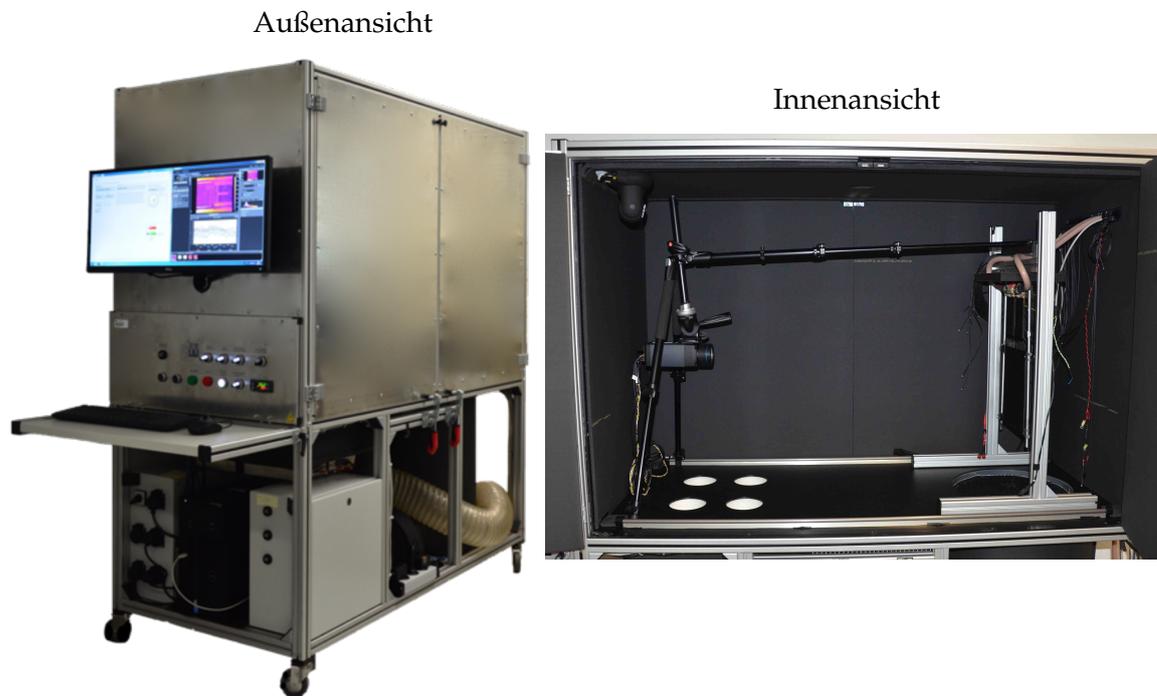


Abbildung 6.2 – Ansicht des Thermoprüfstands. [213]

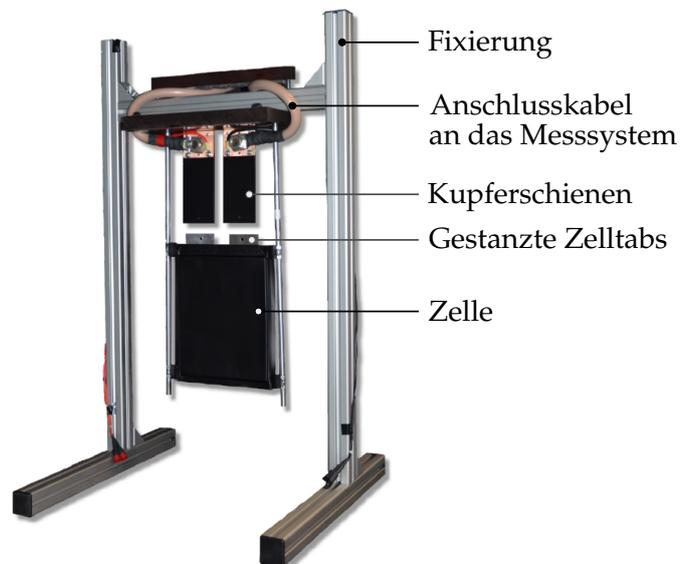


Abbildung 6.3 – Zellhalterung des Thermoprüfstands für Pouchzellen [213]. Zu erkennen sind die zusätzlichen Kupferschienen, die die elektrische Kontaktierung der Zelle darstellen. Zur besseren Darstellung ist die Zelle auf diesem Bild nicht montiert, sondern leicht nach unten versetzt. Die Zelle sowie die Kupferschienen sind schwarz lackiert, um den Emissionskoeffizient zu definieren.

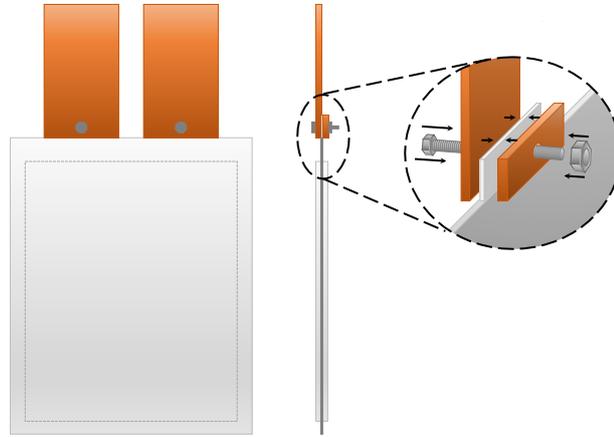


Abbildung 6.4 – Zellkontaktierung im Thermoprüfstand für Pouchzellen mittels verschraubter Verbindung von Kupferstücken an die gestanzten Zelltabs. [213]

Das linke Bild in Abbildung 6.2 zeigt den äußeren Aufbau des Thermoprüfstands. Zu erkennen ist der eigentliche Prüfraum, darunter die Luftkanäle sowie die Mess- und Regel-elektronik. Am Frontpanel finden sich weitere Steuermöglichkeiten sowie der Bildschirm für den Prüfstandrechner. Das rechte Bild zeigt den inneren Aufbau des Thermoprüfstands. Zu erkennen ist auf der linken Seite die aufgehängte Infrarot-Kamera sowie die darunter liegenden Ansaugschlitze. Die Luft wird dort eingezogen und mittels Heiz- und Peltierelementen temperiert. Die gleichgerichtete und definiert beschleunigte Luft tritt dann auf der rechten Seite aus und umströmt von unten die in der Halterung hängende Zelle.

Die Zellhalterung ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Zelle ist an vier Punkten mit thermisch isolierten Klammern am Falz aufgehängt. Das stellt sicher, dass nur ein vernachlässigbarer Wärmebetrag über die Halterung abfließt. Die Tabs sind mittels zusätzlichen Kupferschienen kontaktiert. Da die Geometrie dieser Schienen bekannt ist, kann über den gemessenen Temperaturgradienten die Wärmeleitung der Zelle nach außen quantifiziert werden. In Abbildung 6.4 ist eine schematische Darstellung der Zellkontaktierung zu sehen. Über ein zusätzliches Kupferstück kann die Kupferschiene an die gestanzten Zelltabs geschraubt werden. Die Zelle und die Kupferschienen sind mittels Thermolack vorbehandelt, sodass ein definierter Emissionskoeffizient vorliegt.

Damit ist eine robuste Umgebung geschaffen, die es ermöglicht den Wärmeleitungsbetrag zu quantifizieren, die konvektive Randbedingung zu definieren und den (Rück-)Strahlungsbetrag zu minimieren. Die Umgebungstemperatur kann zwischen 15 °C und 40 °C gehalten werden, die Messauflösung liegt bei 30 mK bei einer Genauigkeit von 0,2 K. Die Strömungsgeschwindigkeit kann von 1 m s⁻¹ bis 3 m s⁻¹ stufenlos geregelt werden. Zusätzliche Informationen zur Spezifikation des Thermoprüfstands sind im Anhang auf S. 167 gegeben.

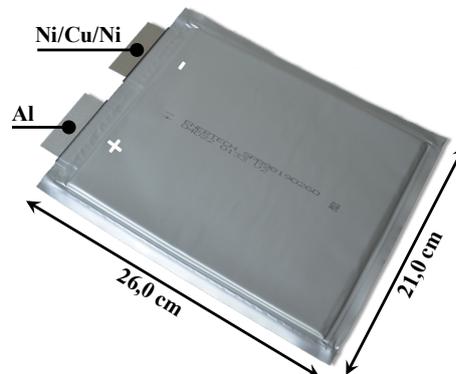


Abbildung 6.5 – 40 Ah NMC-LMO/C Pouchzelle von Enertech mit angegeben Abmessungen und Materialkombination der Tabs. [202, 213]

6.2.2 Beschreibung des Zelltyps

Untersucht wird eine 40 Ah Lithium-Ionen-Pouchzelle (Modell SPB90210260V1) von Enertech (Abbildung 6.5). Neben einer Zelldicke von 9 mm betragen die Außenmaße des Falzes 260 mm × 210 mm (Länge × Breite) und die Maße des Zellstacks im Innern 228,5 mm × 185 mm. Das positive Zelltab besteht aus 0,4 mm starkem Aluminium bei einer Größe von 19 mm × 60 mm. Das ebenso große negative Zelltab besteht aus 0,3 mm starkem vernickeltem Kupfer. Das Kathodenmaterial ist ein Verbund aus NMC und LMO, das Anodenmaterial ist amorpher Kohlenstoff und Graphit. Die Nennspannung der Zelle beträgt 3,7 V. Entladen werden kann die Zelle mit einem Dauerstrom von maximal 160 A (4C) bis zu einer Entladeschlussspannung von 3,0 V. Eine Ladung ist mit maximal 40 A (1C) bis zu einer Ladeschlussspannung von 4,2 V möglich. Die 1 kHz AC-Impedanz ist mit kleiner 3 mΩ angegeben. [202]

6.2.3 Variation der Randbedingungen

In diesem Abschnitt wird gezeigt, welchen Einfluss variierende thermische Randbedingungen auf die Temperaturverteilung haben können. Dazu wird in einen stationären und einen dynamischen Fall des Zellbetriebs unterschieden. Diese Einteilung bezieht sich auf das thermische Verhalten der Zelle.

Um zudem eine Variation der thermischen Anbindung der Zelle an den Prüfstand zu variieren, werden zusätzliche Hiluminplättchen zwischen Kupferschiene und Tab eingebracht, sodass sich der Widerstand deutlich erhöht. In den Diagrammen wird zwischen den Fällen 0H, 2H und 4H unterschieden. Das entspricht keinen, zwei bzw. vier eingebrachten Hiluminzwischenlagen. Die dabei verwendete Prozedur ist immer identisch und beinhaltet das vorherige Polieren der Kontaktflächen sowie das Montieren der Schraube mit 2 Nm. In Abbildung 6.6 sind die Widerstandswerte gezeigt, die nach Einbringen der Zusatzlagen bei unterschiedlichen Anzugsdrehmoment gemessen wurden.

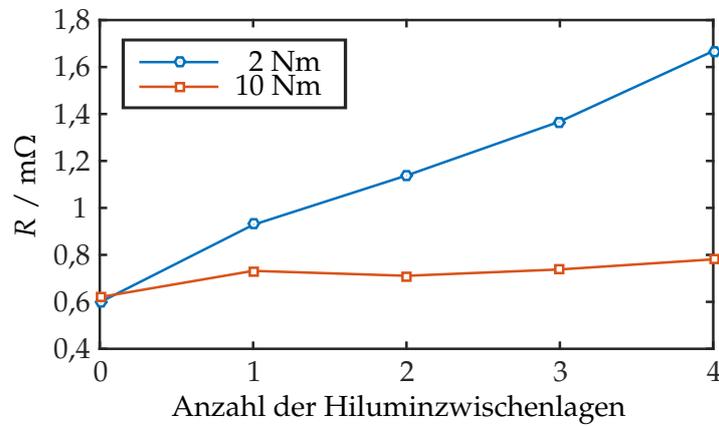


Abbildung 6.6 – Kontaktwiderstand in Abhängigkeit zur Hilumin-Anzahl für zwei Anzugsdrehmomente. [213]

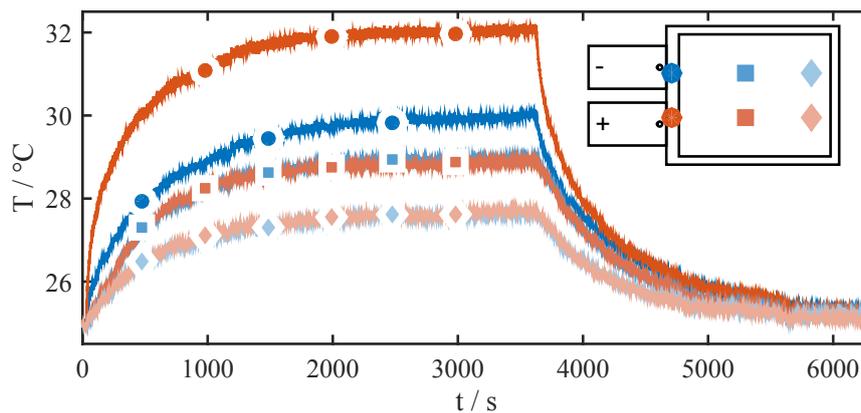


Abbildung 6.7 – Einschwingprozess bei quasi-stationärer Messung. Es sind sechs Temperaturen an den gekennzeichneten Punkten auf der Zelle gegenüber der Zeit dargestellt. Die Umgebungstemperatur beträgt 25 $^{\circ}C$. [213]

6.2.3.1 Stationärer Fall

Um die Zelle in einen quasi-stationären Zustand zu bringen, wird ein Pulsmuster appliziert, sodass sich der Ladezustand der Zelle nicht ändert und eine konstante Temperaturverteilung eingepreßt ist. Dieses Pulsmuster beinhaltet eine einsekündige Entladung mit 4C und eine direkt anschließende Ladung mit 1C für 4 Sekunden bei einem mittleren Ladezustand von 80%. Damit werden die Betriebsgrenzen der Zelle eingehalten und dennoch maximale Verlustleistung generiert. Das begünstigt eine deutliche Ausprägung einer Temperaturverteilung, sodass die Signalgüte sehr hoch ist. Der Luftstrom wird auf 25 $^{\circ}C$ temperiert und auf eine Geschwindigkeit von 1 $m s^{-1}$ fixiert. Daraus ergibt sich ein berechneter Wärmeübergangskoeffizient α_h von 6,8 $W m^{-2} K^{-1}$ für den laminaren Fall, wie Abbildung C.2 im Anhang zu entnehmen ist.

Abbildung 6.7 zeigt den charakteristischen Einschwingprozess dieser Untersuchung. Ebenso ist hier bereits ersichtlich, welche Temperaturverteilung sich abzeichnet. Daraus kann abgeleitet werden, dass etwa nach 2500 s der Einschwingprozess abgeklungen ist und ein stationärer Betriebspunkt erreicht ist. In diesem Fall wurden keine zusätzlichen Hiluminlagen eingebaut.

In Abbildung 6.8 ist die thermografische Aufnahme der Zelle bei 25 °C für die Zeitpunkte nach 240 s, 900 s, 1800 s und 3600 s zu sehen. Unterschieden wird in drei Fälle (0H, 2H, 4H) eines ansteigenden Kontaktwiderstandes. Es ist klar zu erkennen, dass eine Veränderung der Temperaturverteilung auftritt. Insbesondere scheint das positive Tab anders auf eine künstliche Kontaktwiderstandserhöhung zu reagieren, es überhört die lokale Temperatur deutlich. Möglicherweise treten hier oberflächliche Materialeinflüsse zum Vorschein, die mit der Oxidschicht des Aluminiums zusammenhängen [205].

Abbildung 6.9 verdeutlicht diesen Zusammenhang, indem zum Zeitpunkt von 3600 s verschiedene Schnittlinien der Zelle gezeigt werden. Hier wird ersichtlich, dass am unteren Rand der Zelle nahezu keine Veränderung zu sehen ist, wohingegen an den Tabs ein deutlicher Unterschied zwischen der Kontaktierungsgüte auftritt.

Daraus ergibt sich eine klare Implikation bezüglich der Belastbarkeit von thermischen Messdaten. Es muss stets darauf geachtet werden, welches Material und welcher resultierende Kontaktwiderstand zur Kontaktierung der Zelle verwendet werden. Ferner ist nicht ausgeschlossen, dass bei spezifischen Materialpaarungen stromabhängige Effekte in den Oberflächenoxiden auftreten. Daraus lässt sich ableiten, dass die Vergleichbarkeit von thermischen Messdaten fragwürdig ist. In diesem Kontext stellt sich auch die Frage, ob die Oberflächentemperaturverteilung ein geeignetes Mittel zur Modellvalidierung ist, sofern nicht näher quantifiziert wird, welche Wärmeflüsse an der Zelle auftreten.

6.2.3.2 Dynamischer Fall

Während im quasi-stationären Fall das System eingeschwungen ist und keine Abhängigkeit zum Zellzustand besteht, beeinflusst im dynamischen Fall der Einfluss der Messumgebung das Zellverhalten (siehe Abbildung 6.10 und 6.11). Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde die Zelle mit einer Stromrate von 4C entladen. Zuvor wurde sie mit einer Rate von 1C nach CCCV-Protokoll geladen und eine einstündige Relaxationszeit angehängt. Auch im dynamischen Fall zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Abermals wird der Bereich am positiven Tab deutlich in der Temperatur erhöht. Sowohl die Temperaturverteilung als auch die absoluten Werte variieren deutlich in Abhängigkeit der Kontaktierungsart. Ebenfalls zeigt sich, dass am unteren Rand der Zelle der Einfluss der Widerstandserhöhung nicht zu erkennen ist. Nur in der oberen Hälfte der Zelle kristallisieren sich deutliche Abweichungen heraus.

Generell sollte miteinbezogen werden, dass im Fall einer dynamischen Messung die Zeitkonstante der Erwärmung des Messsystems (Kabel, Kontaktierung) eine wesentliche Rolle spielt. Wie die vorhergehenden Messungen gezeigt haben, liegt die Zeit zum vollständigen Einschwingen bei etwa 2500 sec. Werden nun Prozesse in der Größenordnung von einer einstündigen Entladung analysiert, ist diese Überlagerung nicht mehr zu differenzieren und das Ergebnis hängt deutlich von der Umgebung ab. Daraus leitet sich eine Verbesserungsmöglichkeit ab, die äußere Systemgrenze der Kontaktierung auf Umgebungstemperatur zu halten.

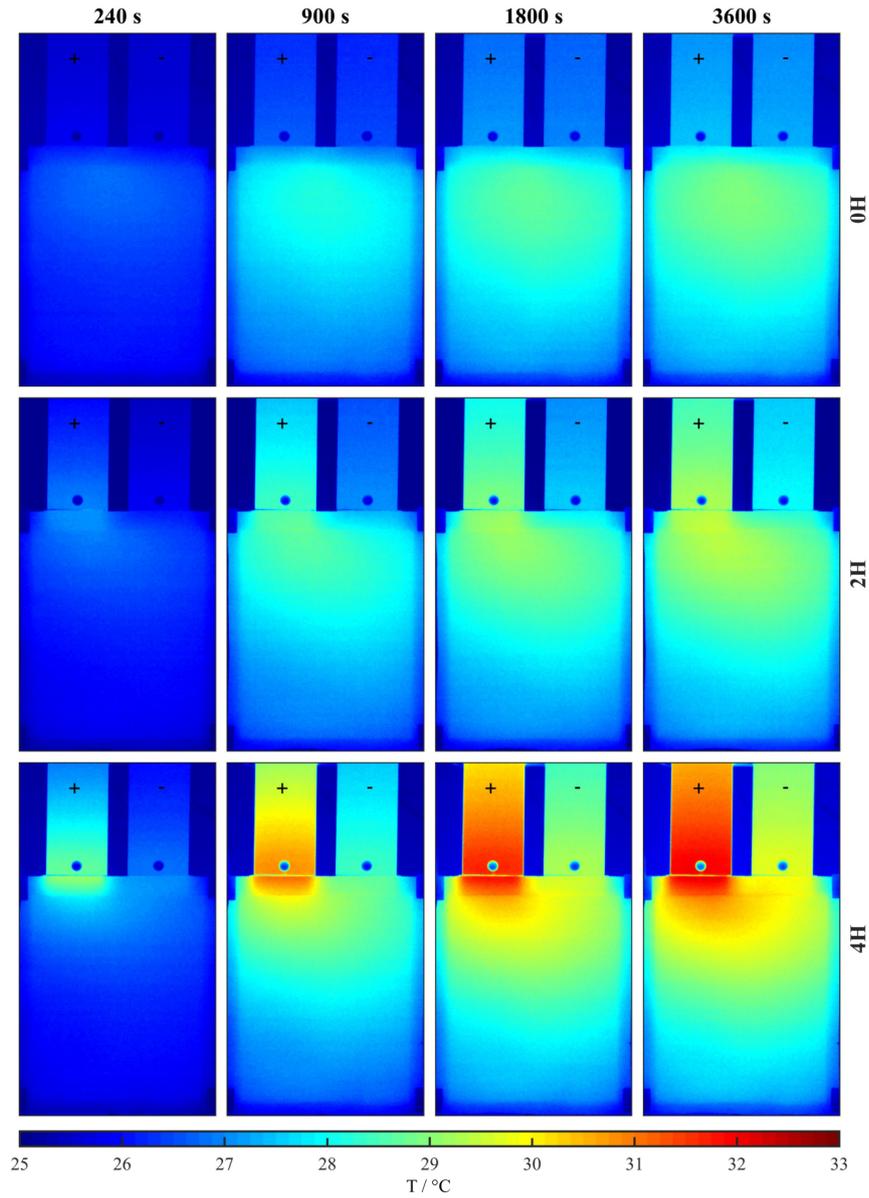


Abbildung 6.8 – Die Oberflächentemperatur der Zelle in °C bei quasi-stationärer Belastung unter variierendem Kontaktwiderstand (0H, 2H, 4H) zu verschiedenen Zeitpunkten. Der mittlere Ladezustand der Zelle beträgt 80 %, die Umgebungstemperatur beträgt 25 °C. [213]

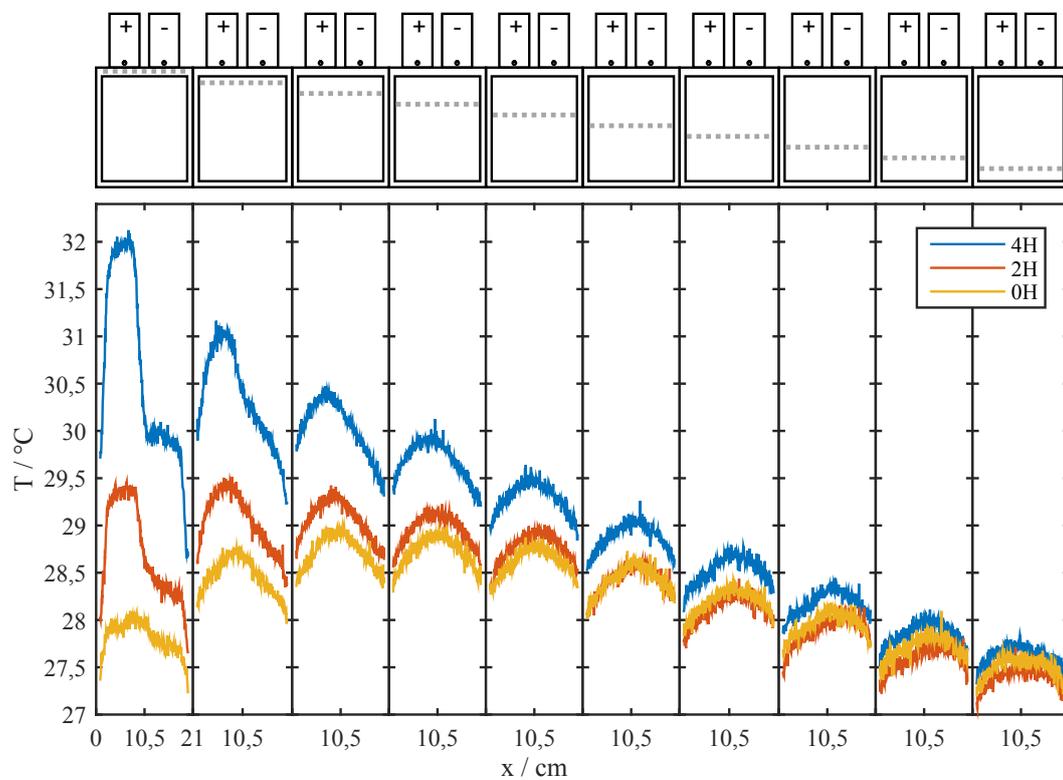


Abbildung 6.9 – Die Oberflächentemperatur der Zelle in °C bei quasi-stationärer Belastung unter variierendem Kontaktwiderstand (0H, 2H, 4H) an verschiedenen Orten der Zelle. Der mittlere Ladezustand der Zelle beträgt 80 %, die Umgebungstemperatur beträgt 25 °C, der Zeitpunkt liegt bei 3600 s nach Anschalten der Pulsbelastung. [213]

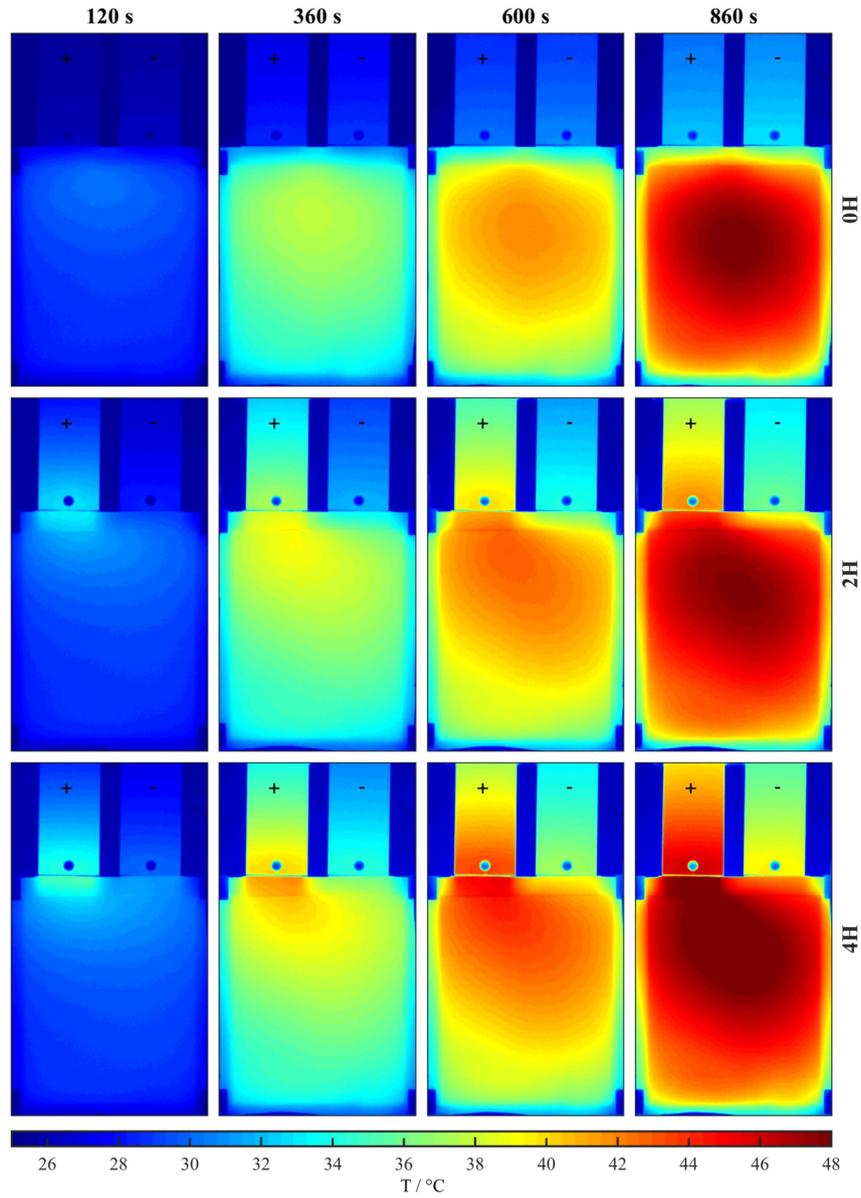


Abbildung 6.10 – Die Oberflächentemperatur der Zelle in °C bei Belastung mit 4C unter variierendem Kontaktwiderstand (0H, 2H, 4H) zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Umgebungstemperatur beträgt 25 °C. [213]

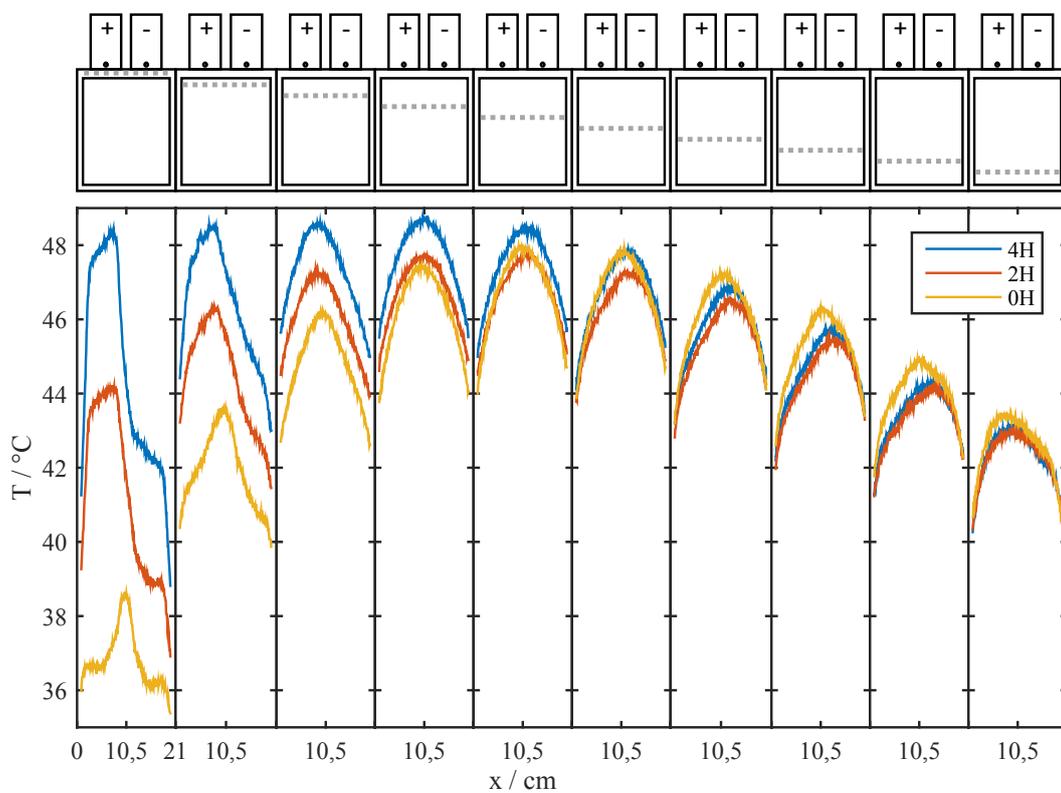


Abbildung 6.11 – Die Oberflächentemperatur der Zelle in °C bei Belastung mit 4C unter variierendem Kontaktwiderstand (0H, 2H, 4H) an verschiedenen Orten der Zelle. Die Umgebungstemperatur beträgt 25 °C, der Zeitpunkt liegt bei 860 s nach Anschalten der Konstantstromentladung. [213]

Interessanterweise zeigen sich im elektrischen Verhalten der Zelle keine Variationen in Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes. Alle drei Entladekurven zeigen das gleiche Ergebnis - weshalb sie hier nicht dargestellt werden. Das heißt, dass die unterschiedliche Temperaturverteilung nahezu unmöglich aus dem elektrischen Verhalten charakterisiert werden kann. Das ist eine weitere Implikation für die Güte dieser Validierungsmethodik.

Kernaussagen zum Einfluss der thermischen Randbedingungen

- Definierte thermische Randbedingungen sind für Zellcharakterisierungen unerlässlich.
- Die Einschwingdauer des Messsystems überlagert das dynamische Verhalten der Zelle.
- Die Temperaturverteilung der Zelle hängt deutlich von der elektrischen Kontaktierung ab, die Konsequenz der Temperaturverteilung ist aber im Spannungsverhalten nicht erkennbar.
- Es gibt einen Trend einer Temperaturerhöhung am positiven Tab (Aluminium), es wird vermutet, dass dieser Effekt auf die materialspezifischen oberflächlichen Oxide zurückgeht.
- Modellvalidierung ohne Betrachtung der Zellkontaktierung sowie des konvektiven Wärmeübergangs implizieren maßgebliche Fehlinterpretationen.

6.3 Kommerzielle Pouchzelle

In diesem Abschnitt wird die Übertragbarkeit des zuvor vorgestellten Modellansatzes auf eine kommerzielle Pouchzelle diskutiert. Dafür wird dieselbe Zelle (EnerTech 40 Ah) verwendet, die bei der Analyse der thermischen Randbedingungen in Kapitel 6.2 behandelt wurde. Zuerst wird das Modell kurz beschrieben, anschließend wird die Parametrierung sowie die Gegenüberstellung von Simulation und Messung diskutiert.

6.3.1 Modellbeschreibung

Auf diese Zelle wird der MuDiMod-Ansatz appliziert, wobei ein zweidimensionales thermisches Modell verwendet wird. Dem zugrunde liegt die Annahme, dass nur geringe thermische Gradienten durch den Zellstapel auftreten. Die geringe Dicke der Zelle von 9 mm stützt diese These, wie in Kapitel 5.6.2.2 dargestellt. Es werden $k = m = 54$ Diskretisierungsstufen für die Stromableiterdomäne gewählt. Der Falz und die Kupferschienen werden im thermischen Modell beachtet, das elektrochemische und elektrische Modell beinhalten nur den Zellstapel. Der Wärmefluss an den Tabs wird im Modell betrachtet und dient der Abstimmung an die Messung.

Die Ruhespannungskennlinien des Modells wurden aus der Literatur gewählt [35, 136]. Die geometrischen Abmessungen der Elektroden sowie deren Anzahl und Schichtdicke konnten aus Messungen erhoben werden. Die Elektrolytparameter werden aus der Literatur entnommen [40]. Die Porositäten und Tortuositäten basieren auf Annahmen. Die Reaktionsratenkonstanten sowie die Diffusionskonstanten der Aktivmaterialien wurden anhand vorhergehender Messungen an der Vollzelle abgeschätzt. Tabelle D.1 gibt den Überblick der Parameter. Weitere Details zum Modell sowie zu den Parametern sind in den Referenzen [213, 214] zu finden.

6.3.2 Vergleich von Simulation und Messung

Die zuvor verwendete Zelle wird verschiedenen Belastungsmustern unterzogen, wobei als Messumgebung der Thermoprüfstand dient. Somit sind alle Daten auf entweder 25 °C oder 40 °C bei einem definierten Luftstrom von 1 m s^{-1} bezogen. Die Zelltabs werden mit einem Drehmoment von 10 N m an den Kupferschienen befestigt. Bei diesem Drehmoment reduziert sich der Kontaktwiderstand auf ein Minimum, sodass eine ideale Wärmebrücke zur Umgebung vorliegt. Dementsprechend treten auch nicht die Wärmespots auf, wie sie in Kapitel 6.2.3 gezeigt wurden.

Die korrespondierenden Daten, aufgenommen mit der IR-Kamera, sind bereits in Diagramm 6.10 (OH, oberste Bildlinie) enthalten. Es zeigt sich, dass kein wesentlicher Gradient zwischen positivem und negativem Tab auftritt, ferner sind die Temperaturgradienten im Bereich des Zellstapels gering. Im Rahmen einer Masterarbeit [214] wurde eine zusätzliche Messreihe mit acht PT100-Sensoren vollzogen, die oberflächlich angebracht wurden. Um den Temperaturverlauf zwischen Simulation und Messung exakt vergleichen zu können, werden daraus zwei charakteristische Punkte herangezogen. Einer der beiden liegt nah am Tab, der andere in der Mitte der Zelle.

Abbildung 6.12 zeigt die entsprechenden Temperaturverläufe an zwei Punkten der Zelle für die Entladeraten 1C, 2C und 4C. Hier zeigt sich, dass das Modell in der Lage ist, den charakteristischen Temperaturverlauf der Zelle nachzubilden. Nichtsdestotrotz treten insbesondere bei 2C Abweichungen am Auswertepunkt (\circ) auf, wobei die Simulation eine höhere Temperatur ausgibt. Bei 4C ist eine ähnliche Tendenz bemerkbar, wobei dort die Abweichung nicht so stark ausgeprägt ist. Die Temperatur der unteren Zellmitte (\diamond) wird stets präzise vom Modell wiedergegeben. Ausreichend gut ist die generelle Charakteristik des Temperaturverlaufs abgebildet, die bei niedriger C-Rate eine höhere Welligkeit aufweist. Das lässt sich durch die quadratische Abhängigkeit der irreversiblen Verluste zur Gesamtstromrate erklären.

In Abbildung 6.13 sind die Potenziale der Enertech-Zelle für 25 °C und 40 °C dargestellt. Generell ist das Modell in der Lage, die Spannungsverläufe über einen großen Temperatur- und Zeitbereich präzise darzustellen. Nur im ersten Bereich der Entladung zeigt sich eine Abweichung von Messung und Simulation, die scheinbar systematischen Ursprung hat, da sie bei allen Verläufen nahezu identisch zu beobachten ist. Diese Abweichung geht mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Verwendung von Literaturdaten hinsichtlich der Ruhepotenziale zurück. Diese Zelle ist nach Herstellerangaben ein Blend aus NMC und LMO. Die Vermutung liegt nahe, dass der LMO-Anteil dieses Blends die charakteristische Ausprägung im hohen Ladezustand der Zelle begründet. Die verwendete Ruhespannungskennlinie stellt aber eine NMC-Elektrode dar. Zur Veranschaulichung ist im Anhang der Abgleich von gemessener und simulierter Ruhespannungskennlinie zu sehen (siehe Abbildung D.1). Diese offenbart die charakteristische Abweichung, bedingt durch die verwendeten Profile.

Der Modellansatz zeigt sich als valide und anpassungsfähig an unbekannte, kommerzielle Zellen, sofern ein Mindestmaß an Parametern vorhanden ist. Dazu zählen die geometrischen Abmessungen der Elektroden und deren Schichtdicken bzw. Anzahl der Lagen. Idealerweise liegen Halbzellmessungen der Ruhespannungspotenziale vor, sodass systematische Fehler im elektrischen Zellverhalten minimiert werden können. Je nach Anwendungsfall eines solchen Modells, kann allerdings ein Fehler dieses Ausmaßes als vernachlässigbar charakterisiert werden, da zumeist Designanalysen oder die Modellierung lokaler Effekte im

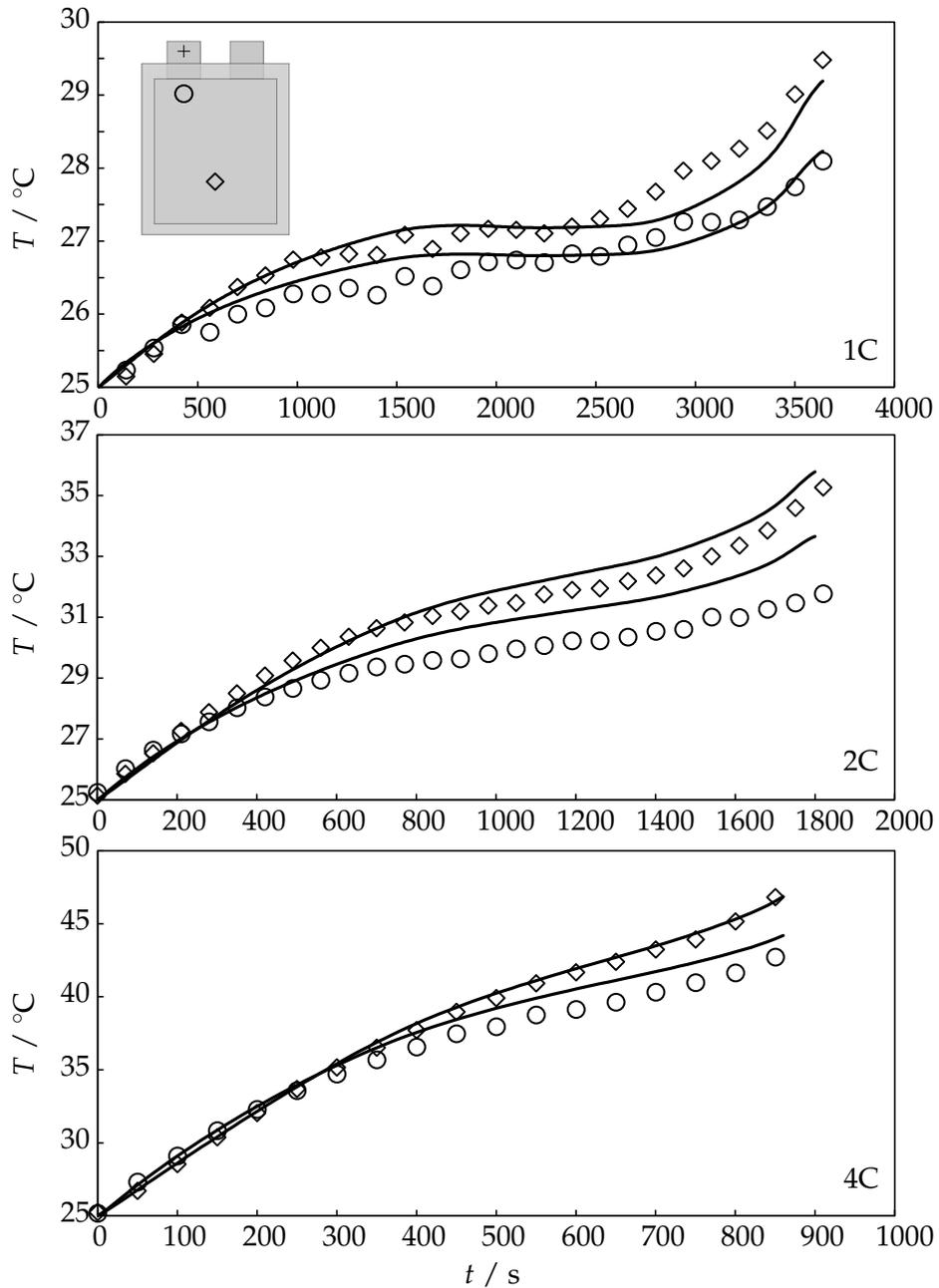


Abbildung 6.12 – Vergleich von Messung (\diamond , \circ) und Simulation (—) der Temperatur der Enertech-Zelle für die Entladeraten 1C, 2C und 4C bei 25 $^\circ\text{C}$ Umgebungstemperatur sowie 1 m s^{-1} Luftgeschwindigkeit.

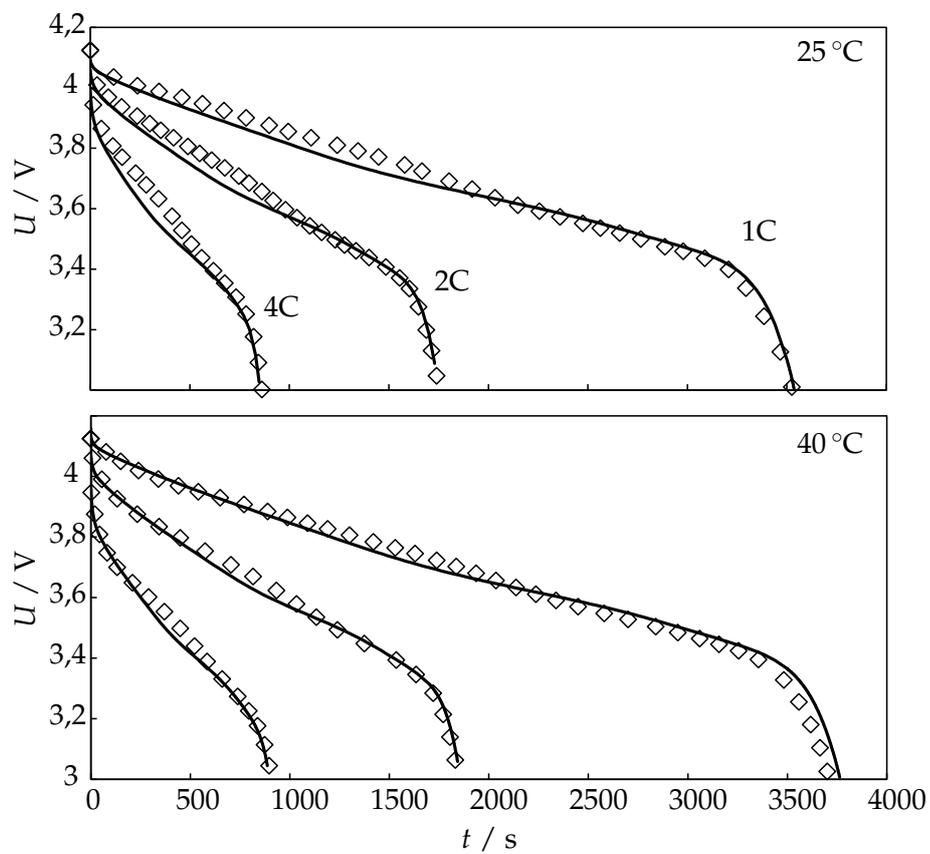


Abbildung 6.13 – Vergleich von Messung (\diamond) und Simulation (—) der Zellspannung der Enertech-Zelle für die Entladeraten 1C, 2C und 4C bei 25 °C und 40 °C Umgebungstemperatur sowie 1 m s^{-1} Luftgeschwindigkeit.

Vordergrund stehen, nicht aber die präzise Auflösung im Hinblick auf Zelldiagnose und -überwachung. Gänzlich unbekannt verbleiben die Informationen innerhalb der Zelle, da nur die Zellspannung am Terminal als Messgröße verwendet wird.

Kernaussagen zur Modellvalidierung an kommerziellen Zellen

- Das Modell kann Zellspannung und Oberflächentemperatur präzise nachbilden, obwohl viele interne Parameter (OCV) aus der Literatur entnommen wurden.
- Der Einfluss der Umgebungstemperatur wird ebenfalls adäquat abgebildet, das geht auf die kontrollierten thermischen Randbedingungen zurück.
- Ein systematischer Fehler verbleibt, bedingt durch die OCV. Es leitet sich ab, dass zumindest Halbzellmessungen für eine präzise Nachbildung unerlässlich sind.
- Ferner sind geometrische Parameter wie die Elektrodendicken und -abmessungen unerlässlich bei der adäquaten Modellierung von kommerziellen Zellen.
- Die Information über die interne Stromdichteverteilung kann nur simulativ abgebildet werden.

6.4 Modifizierte kommerzielle Rundzellen

In diesem Abschnitt wird die Validierung an modifizierten kommerziellen Zellen diskutiert. Die dahinterstehende Idee fokussierte eine sehr lang ausgedehnte einlagige Pouchzelle, an der viele Tabs herausgeführt sind, die als zusätzliche Potenzialmessstellen fungieren. Somit kann der Potenzialabfall entlang der Elektroden einer Zellschicht als direkter Indikator für die Stromdichteverteilung herangezogen werden. In regen Diskussionen mit Kollegen über die Umsetzbarkeit dieser Idee hat sich dann die Idee entwickelt, eine kommerzielle Zelle für diesen Zweck zu modifizieren, die ein geeignetes Tabmuster aufweist und zudem leicht verfügbar ist. Dabei handelt es sich um die LFP/Graphit-Zelle ANR26650M1-B [215] der Firma A123 Systems Inc. Diese Zelle wird industriell gefertigt, ist in der Literatur relativ gut analysiert und ein umfangreicher Parametersatz ist verfügbar.

Die nachfolgenden Kapitel gehen auf die Publikation von Osswald und Erhard [196] zurück. Details zur Modifikation sowie weitere Messungen können dort nachgelesen werden.

6.4.1 Lokale Potenziale als Validierungsbasis

Wie gezeigt wurde, stellt die Validierung großflächiger oder gewickelter Zellen an der Terminalspannung oder Oberflächentemperatur eine Herausforderung dar. Zum einen ist die Terminalspannung nur eine einzige lokale Größe und zum anderen ist die Oberflächentemperatur deutlich von den thermischen Randbedingungen abhängig.

Um genau dieses Problem zu umgehen, sind mehrere Messstellen des Potentials notwendig. Idealerweise würden auch noch Referenzelektroden zwischen den Elektroden in den Elektrolyten eingebracht, um dort lokale Potenziale aufzugreifen. Allerdings erweist sich diese Methodik als diffizil und anspruchsvoll, da einerseits die Stabilität der Elektroden kritisch ist und zum anderen die Belastbarkeit der Messdaten aufgrund lokaler Aktivitätseinflüsse begrenzt wird.

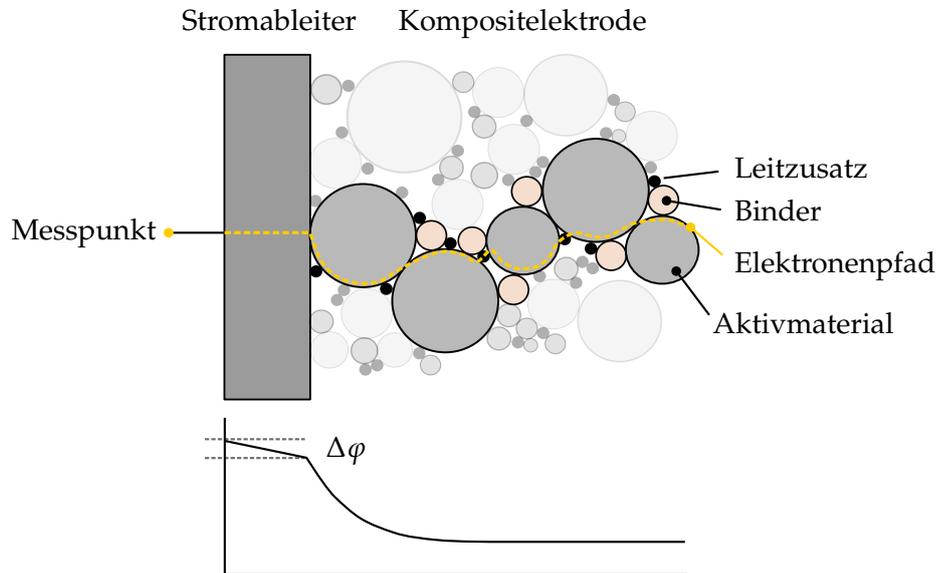


Abbildung 6.14 – Schematische Darstellung des Potenzialabfalls über den Ableiter.

Fokussiert man sich hingegen auf das Potenzial der Stromableiter, steht eine messbare Größe zur Verfügung, deren Signal robust und reproduzierbar, vor allem aber unabhängig von der Stromrate abgegriffen werden kann. Unter der Annahme, dass über die extrem dünnen Stromableiter ($5\ \mu\text{m}$ bis zu $30\ \mu\text{m}$) in senkrechter Richtung kein nennenswerter Potenzialabfall vorhanden ist, kann das lokale Elektrodenpotential direkt an den Stellen der zusätzlichen Tabs gemessen werden (siehe Abbildung 6.14). Zahlenwerte belegen diese Annahme für eine $10\ \mu\text{m}$ dicke Kupferschicht bei einer Stromdichte von $2\ \text{mA cm}^{-2}$

$$\Delta\varphi = -\frac{i}{\sigma} = \frac{2\ \text{mA cm}^{-2}}{5,8 \cdot 10^7\ \text{S m}^{-1}} = 3,4 \cdot 10^{-7}\ \text{V m}^{-1}$$

$$\Delta\varphi \cdot t = 3,4 \cdot 10^{-7}\ \text{V m}^{-1} \cdot 10\ \mu\text{m} = 3,4 \cdot 10^{-12}\ \text{V} \quad (6.1)$$

Daraus ergibt sich ein Potenzialabfall im pV-Bereich, der getrost vernachlässigt werden kann. Natürlich muss beachtet werden, dass insbesondere die laterale Stromverteilung in der Elektrode relevant ist und dabei weitaus größere Distanzen betrachtet werden müssen. Diese liegen im Bereich von mm bzw. cm. Damit ändert sich die Größenordnung des Potenzialverlusts entsprechend. Diesen Umstand kann man allerdings durch Verringerung der Distanz zwischen zwei Tabs umgehen. Die Aussagekraft des lokal gemessenen Potentials bleibt für den Elektrodenbereich bei Tabposition erhalten.

6.4.2 Modifikationsprozedur

In Kooperation mit P.J. Osswald konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Methode gefunden werden, bei der die kommerzielle Rundzelle geöffnet, modifiziert und wiederverschlossen werden kann [196]. Eine Polymerkappe wird dabei derart auf die oben und unten geöffnete Zelle aufgesetzt, dass die Dichtfläche an der Zylinderseite ist und das elektrochemische Verhalten nicht beeinflusst. Abbildung 6.15 zeigt die geöffnete Zelle an Ober- und Unterseite.

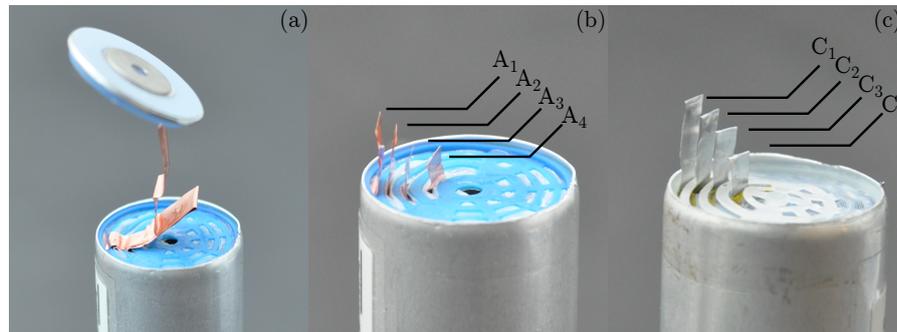


Abbildung 6.15 – Darstellung der geöffneten Zelle (a) sowie die Anodenseite (b) und die Kathodenseite (c). Bei der Zelle handelt es sich um eine LFP/Graphit-Zelle ANR26650 von A123 Systems Inc. [196]

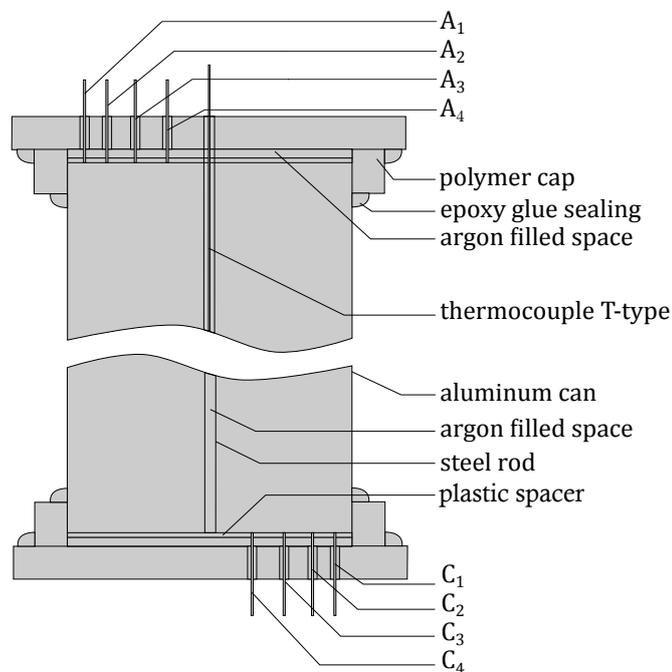


Abbildung 6.16 – Schematische Darstellung der Modifikation der Zelle. Zu erkennen sind die vier einzeln herausgeführten Tabs auf Anoden- und Kathodenseite, die zweiteiligen Polymerkappen sowie das Thermocouple, das in den Hohlzylinder (*steel rod*) in der Zellmitte eingebracht ist. [196]

Entsprechend sind vier Tabs zu erkennen, die vom Pol der Zelle entfernt wurden. Anschließend werden die Tabs einzeln durch diese Polymerkappe hindurchgeführt und mit neuen Hilumin-Tabs verschweißt (siehe Abbildung 6.16). Sämtliche Tabs können nach der Modifikation einzeln kontaktiert werden und stehen zur Applikation jedwedem Anschlussmusters zur Verfügung.

In der Abbildung 6.17 wird ersichtlich, warum sich genau diese Zelle für den Validierungszweck eignet. Beide Elektroden weisen aufgrund des Hochleistungsdesigns vier Tabs auf. Diese sind in etwa symmetrisch zueinander angebracht und nahezu äquidistant verteilt. Das entspricht nach der Modifikation dem eigentlichen Wunsch nach einer langen Pouchzelle, über deren Länge ausreichend Signal zu vermessen ist.

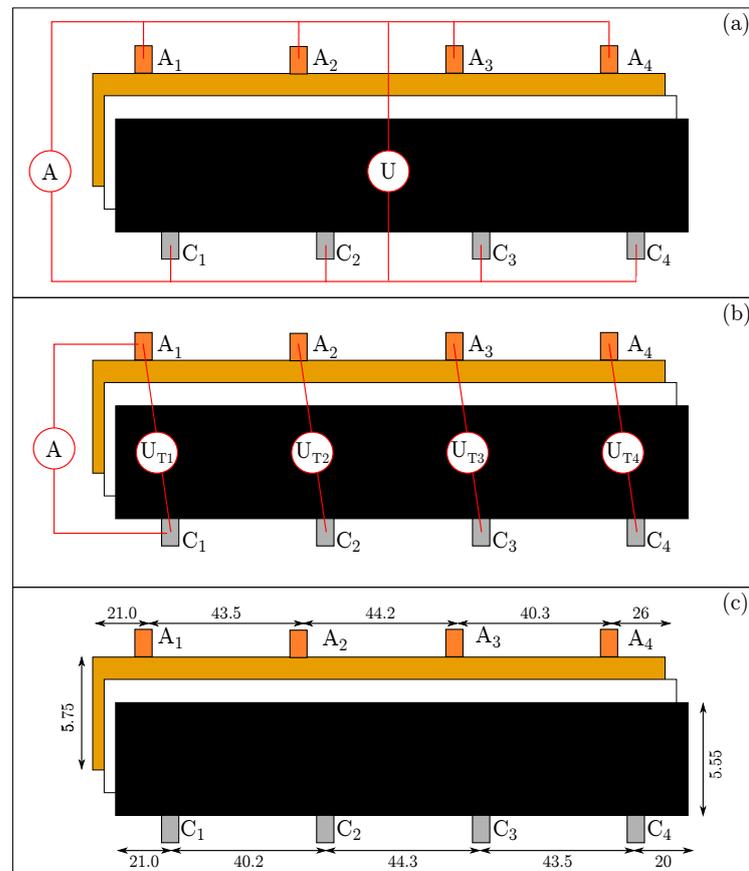


Abbildung 6.17 – Schematische Darstellung der Tabanordnung der Zelle. Es sind der ursprüngliche Zustand (a) sowie ein möglicher Betriebsfall (b) dargestellt. Die Dimensionen in cm sind im unteren Teil (c) gezeigt. [196]

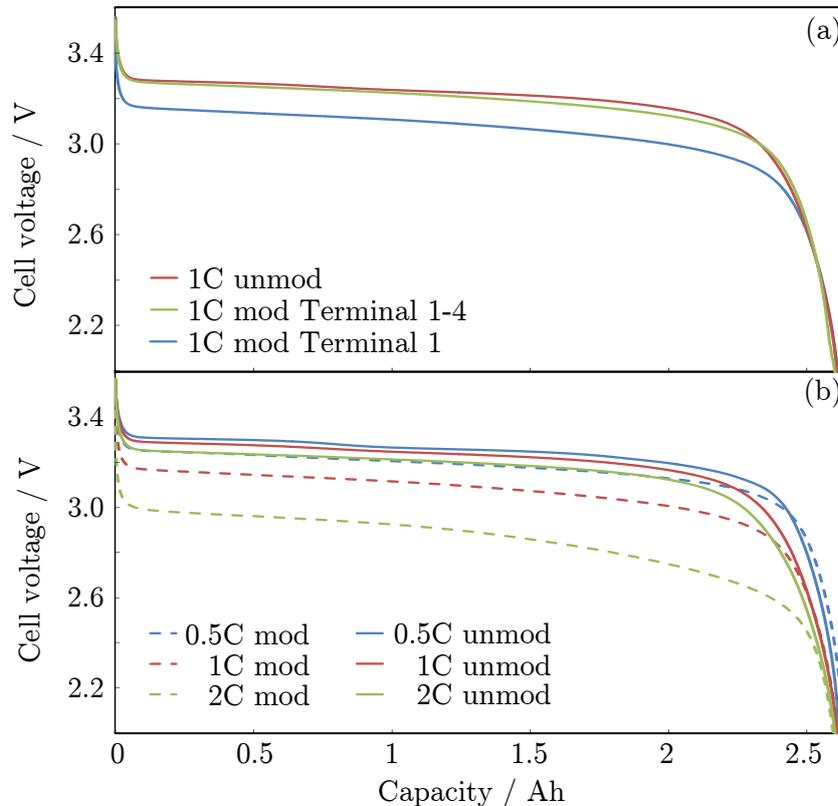


Abbildung 6.18 – Vergleichsmessung von ursprünglicher und modifizierter Zelle (a) mit zwei verschiedenen Tabmustern, bei dem nur ein Tab (Terminal 1) oder alle vier verwendet werden (Terminal 1-4). Zusätzlich ist ein Vergleich bei variierenden C-Raten gezeigt (b), dabei wurde nur ein Tab verwendet. [196]

Um die Robustheit der Zelle nach der Modifikation zu belegen, wurden einzelne Zyklen sowie ein länger dauernder Alterungstest vollzogen. In Abbildung 6.18 sind die Ergebnisse der Einzelzyklen zu sehen. Im oberen Teil des Diagramms (a) ist der Vergleich einer 1C-Entladung von der ursprünglichen und der modifizierten Zelle zu sehen. Dabei wurden zum einen alle vier Tabs verbunden (Terminal 1-4) und zum anderen nur das Tab 1 (Terminal 1) verwendet. Dies ist ein Vorausschritt auf die nachfolgenden Validierungsmessungen, bei denen stets nur ein Tab verwendet wurde, um möglichst großen Potenzialabfall zu provozieren. In Summe zeigt sich, dass bei Verwendung aller vier Tabs kein Unterschied zur modifizierten Zelle besteht.

In Abbildung 6.19 ist der Alterungsvergleich zu sehen. Es ist deutlich erkennbar, dass das Alterungsverhalten bei 1C-Zyklen bei Raumtemperatur für die ersten 200 Zyklen vergleichbar ist. Erst in den nachfolgenden Zyklen zweigen die Verläufe ab und die modifizierte Zelle weist einen höheren Kapazitätsverlust auf. Das ist vermutlich auf die abnehmende Dichtigkeit zurückzuführen, die mit einem Verlust an Lösungsmittel im Elektrolyten sowie dem Eindringen von Wasser und Umgebungsluft einhergeht.

Auch das thermische Verhalten der modifizierten Zelle wurde auf Vergleichbarkeit zur ursprünglichen Zelle analysiert. In Abbildung 6.20 ist der Vergleich bei den drei C-Raten 0,5, 1 und 2 (mit künstlichem Temperaturoffset zueinander) zu sehen. Es ist sowohl die Oberflächentemperatur als auch die interne Zelltemperatur dargestellt. Bei der Modifikation wurde zusätzlich ein Thermocouple in die Mitte der Zelle eingebracht. Auch hier zeigt sich, dass

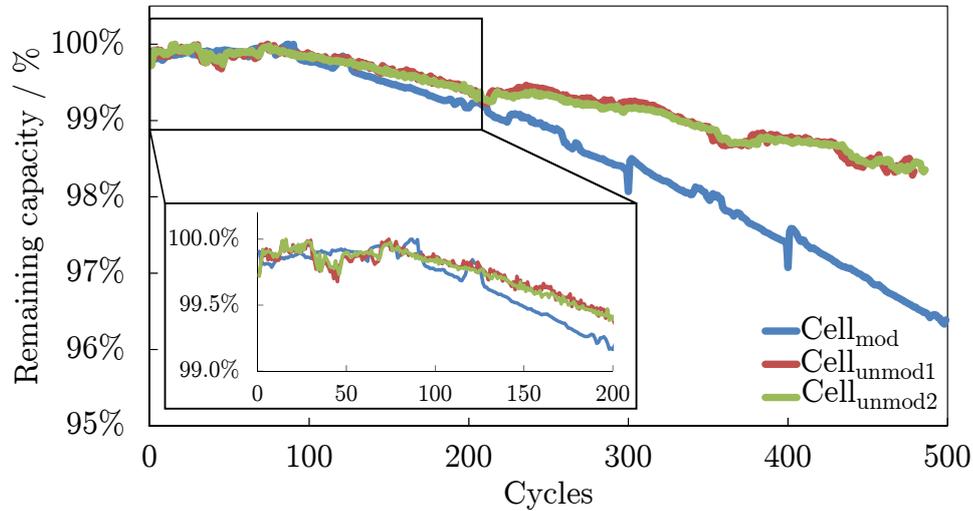


Abbildung 6.19 – Vergleich des Alterungsverhaltens der modifizierten und zweier unmodifizierter Zellen bei Vollzyklen mit einer Stromrate von 1C und Raumtemperatur. Gezeigt ist die verbleibende Kapazität der Zellen über die Zyklenzahl. Der Bereich bis 200 Zyklen ist für eine bessere Lesbarkeit zusätzlich vergrößert dargestellt. [196]

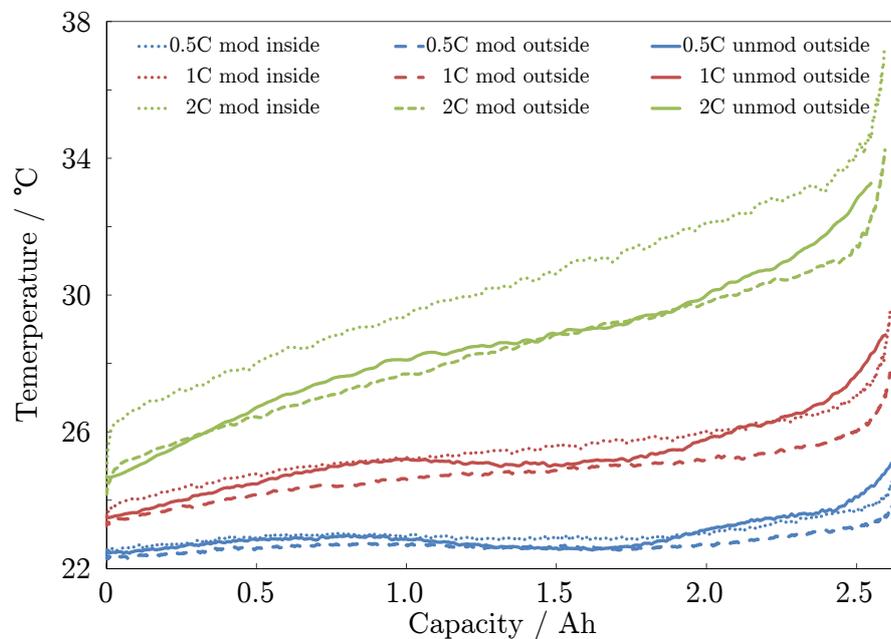


Abbildung 6.20 – Vergleich des thermischen Verhaltens von modifizierten und originalen Zellen bei 1C-Zyklen und Raumtemperatur. Es ist zu beachten, dass die Temperaturverläufe jeweils um einen Offset versetzt wurden, um die Anschaulichkeit zu erhöhen. Die Ausgangstemperatur bei allen Kurven beträgt 22 °C. [196]

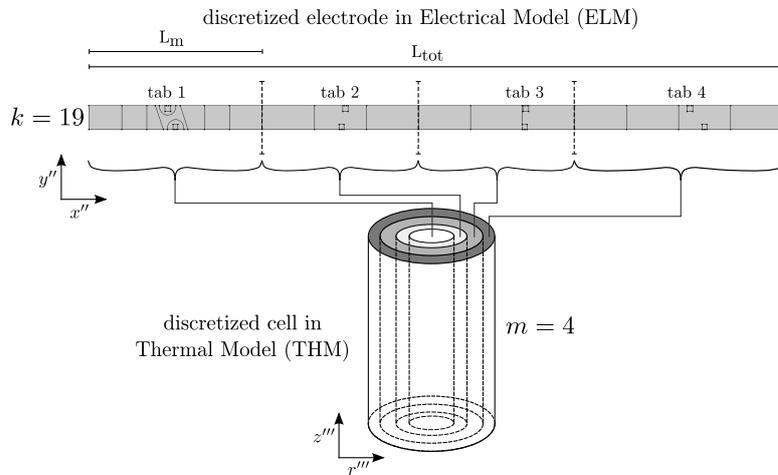


Abbildung 6.21 – Schematische Darstellung der Diskretisierung des Modells mit $k = 19$ Elementen in der Stromableiterdomäne sowie $m = 4$ Elementen im thermischen Modell. [169]

die Performance der modifizierten Zelle mit der Originalzelle vergleichbar ist. Bei Stromraten unter 2C zeigt sich, dass der Unterschied zwischen den beiden Zellen vernachlässigbar ist. Bei 2C hingegen tritt ein minimaler Fehler zutage, der im Bereich von maximal $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Dieser Fehler ist aber nur an der Oberflächentemperatur messbar, da die unmodifizierte Zelle keine interne Temperaturmessstelle besitzt.

6.4.3 Verwendetes Modell

Zur Modellierung dieser modifizierten Zelle wird das Modell verwendet, wie es in Kapitel 5 beschrieben wird. Die Rundzellegeometrie wird im thermischen Modell vereinfacht angenommen zu einer Superposition von konzentrischen Hohlzylindern mit einer Diskretisierungsstufe von $m = 4$. Für die Stromableiterdomäne werden $k = 19$ Elemente verwendet, wobei direkt an den stromführenden Tabs zwei den erwarteten Äquipotenziallinien entsprechende Diskretisierungselemente verwendet wurden.

Die Parameter sind stellenweise aus der Literatur sowie aus eigenen Messungen erhoben. So wurden beispielsweise geometrische Daten wie Elektrodengeometrie und Schichtdicken selbst bestimmt, Partikelradien hingegen stammen aus der Literatur. Als besonders kritisch erweisen sich die Diffusionskonstanten sowie die Reaktionsratenkonstanten. Deren Ladezustands- und Temperaturabhängigkeit ist vergleichsweise schwierig zu implementieren, da zum einen die Literaturbasis dafür widersprüchlich und nicht umfassend ist. Somit wurde weitestgehend auf Schätzwerte aus der Literatur zurückgegriffen. In Tabelle D.2 sind die wesentlichen Modellparameter hinterlegt.

Abbildung 6.21 zeigt die schematische Darstellung der Diskretisierung der Stromableiter und Zelldomäne. Entsprechend der vorherigen Kapitel sind auch hier die Bezeichnungen der Koordinatensysteme erhalten. In Abbildung 6.22 ist zudem noch die entsprechende Modellimplementierung der modifizierten Zelle gezeigt. Das Modell wurde als rotationssymmetrisches zweidimensionales Modell aufgebaut, da so die Rechenperformance deutlich gegenüber einer vollständigen dreidimensionalen Darstellung erhöht werden kann.

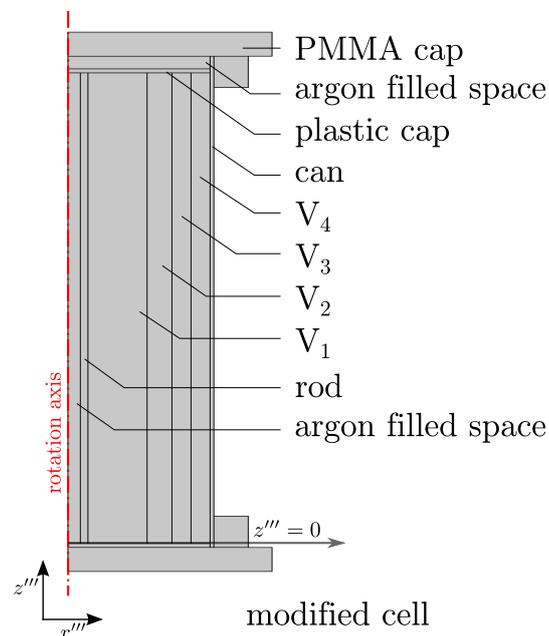


Abbildung 6.22 – Schematische Darstellung des rotationssymmetrischen thermischen Modells. Sichtbar sind die entsprechenden vier diskretisierten Volumina V_1 bis V_4 . [169]

Die Randbedingungen sind etwas vereinfachter angesetzt, da nur das innerste Tab (1) bestrahlt wird. Die anderen drei Tabs dienen jeweils als Potentialmessstellen. Entsprechend wird auf der positiven Elektroden-seite eine Neumann-Randbedingung am innersten Tab angesetzt, während das Potential am innersten negativen Tab auf Null gesetzt wird. Somit ist die Differenz aus diesen beiden Tabs als Zellspannung zu betrachten.

Zusätzlich wurden die thermischen Randbedingungen insofern adaptiert, dass am oberen und unteren Rand des Volumens V_1 eine lokale Wärmequelle angenommen wurde. Dieser Term soll den Kontaktwiderstand repräsentieren, der durch die neu gesetzten Schweißpunkte der Hilumin-Tabs eingebracht wurde. Aus Impedanzmessungen [196] konnten die Anteile der Kontaktwiderstände isoliert werden und als Parameter für die ohmsche Verlustleistung an diesem Punkt angenommen werden.

Die Modellperformance ist im Bereich unterhalb der realen Messdauer anzusiedeln. Im spezifischen Fall lag die Berechnungsdauer bei etwa 30 min auf einem gewöhnlichen Desktoprechner mit i7-Prozessoren und 8 GB RAM.

6.4.4 Vergleich von Simulation und Messung

Da die Messungen in den Laboren von TUM CREATE in Singapur stattgefunden haben, war der Zugriff auf den Thermoprüfstand nicht möglich. Somit ist der Wärmeübergangskoeffizient an der Oberfläche nicht direkt definiert und muss als Fittingparameter geschätzt werden. Die Zelle ist in einer temperaturkontrollierten Umgebung von 22 °C vermessen worden [196].

In Abbildung 6.23 ist der Vergleich von gemessenen und simulierten Spannungen gezeigt. Nur an Tab 1 ist der gesamte Strom eingepreßt, die anderen Tabs dienen als Potentialmessstelle. Insbesondere bei geringeren Stromraten (a,b) von 0,5C und 1C zeigt das Modell eine

sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen. Bei der höheren 2C-Rate (c) zeigen sich Abweichungen. Das identifiziert die Herausforderung, die an die Parametrierung dieses Modellansatzes gestellt wird, da eine Überlagerung von elektrochemischen und thermischen Effekten entlang Elektroden mit 1,7 m abgebildet werden soll.

Abbildung 6.24 zeigt die gleichen Daten, wobei eine veränderte Darstellung gewählt wurde. Es wurden die Differenzen der Potentiale zwischen den Tabs angetragen. Das heißt, es wurden die Spannungen an beispielsweise Tabpaar 4 (C_4 und A_4) von dem ersten Tabpaar (C_1 und A_1) subtrahiert. Hier zeigt sich ebenfalls, dass das Modell in der Lage ist, qualitativ den Messwerten für alle C-Raten zu folgen. Das heißt, dass die internen potenzialabhängigen Prozesse adäquat beschrieben werden. Erst bei einer erhöhten Rate von 2C (siehe Abbildung 6.24, c) zeigen sich deutlichere Abweichungen. Diese treten als Offset in Erscheinung, was ein Indikator für eine Fehlanpassung in ohmschen Zusammenhängen sein kann. Insbesondere im Kontext der Reaktionsratenkonstante wird der komplexe Parametrierungsaufwand ersichtlich, da diese Größe ladezustandsabhängig und über einen Temperaturbereich von etwa 20 °C bestimmt werden muss. In der Literatur ergibt sich allerdings ein anderes Bild, nämlich dass diese Größe als rekursiver Fittingparameter verwendet wird und somit einer deutlichen Streuung unterliegt. Die Parameterstudie im Anhang (siehe Tabelle B.1) verdeutlicht das.

Interessanterweise zeigen die differenziellen Spannungen einen deutlich gewellten Verlauf (siehe Abbildung 6.24). Gerade bei der geringsten C-Rate sind diese am deutlichsten ausgeprägt. Diese können den Stufen der Ruhespannungskennlinie des Graphits zugeordnet werden, da das LFP im weitesten Bereich eine konstante Ruhespannung hat. Ändert ein Bereich in der Zelle seinen Ladezustand, vergrößert sich das lokale Potenzial zwischen den Messstellen. Da in diesem Fall eine ungewöhnlich lange Elektrodenkonfiguration gewählt wurde, ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt. Mit steigender C-Rate verliert das Signal an Welligkeit, was der Dominanz des ohmschen Verlustes in den Ableiterfolien zugeschrieben werden kann [216,217]. Der Vergleich von Temperaturmessung und -simulation ist in Abbildung 6.25 zu sehen. Wie in den vorherigen Darstellungen sind hier ebenfalls dieselben drei C-Raten bei identischer Umgebungstemperatur zu sehen. Zusätzlich zur Oberflächentemperatur der Zelle ist die interne Zelltemperatur zu sehen, die über das eingebrachte Thermocouple vermessen wird. Es zeigt sich, dass das Modell in der Lage ist, den charakteristischen Verlauf der Temperatur nachzubilden. Die Oberflächenwerte werden in allen drei Fällen präzise abgebildet. Im Zellinneren hingegen treten insbesondere beim höchsten Stromfluss Abweichungen auf, die nicht nur einen Offset, sondern einen anderen Verlauf darstellen. In Korrespondenz zu den elektrischen Messdaten wird vermutet, dass die Temperaturabhängigkeit der entstehenden Verlustleistung nicht korrekt abgebildet wird. Das kann ebenfalls mit der Reaktionsratenkonstante zusammenhängen, da diese maßgeblich die Elektrodenkinetik beeinflusst.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen der Temperatur im Zellinneren könnte die fehlerhafte Beschreibung des Wärmeübergangs des Zellwickels zum Hohlzylinder sein. Generell ist die Literaturbasis zur Vermessung thermischer Parameter wie Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit gering und häufig in sich widersprüchlich [73]. Der spezifische Einfluss der Geometrie bei Rundzellen ist dabei nur makroskopisch abgebildet [193,199]. Welchen Effekt geometrische Designkriterien oder der Wärmeübergang haben, ist noch nicht ausreichend erarbeitet. Möglicherweise divergieren Messung und Simulation aber auch, da die Messung durch das interne Thermocouple entweder eine gewisse Trägheit aufweist oder möglicherweise nicht ideal am Hohlzylinder anliegt. Insbesondere bei einer hohen C-Rate und dementsprechend kurzer Messdauer kann dieser Effekt die Messkurven entsprechend verändern.

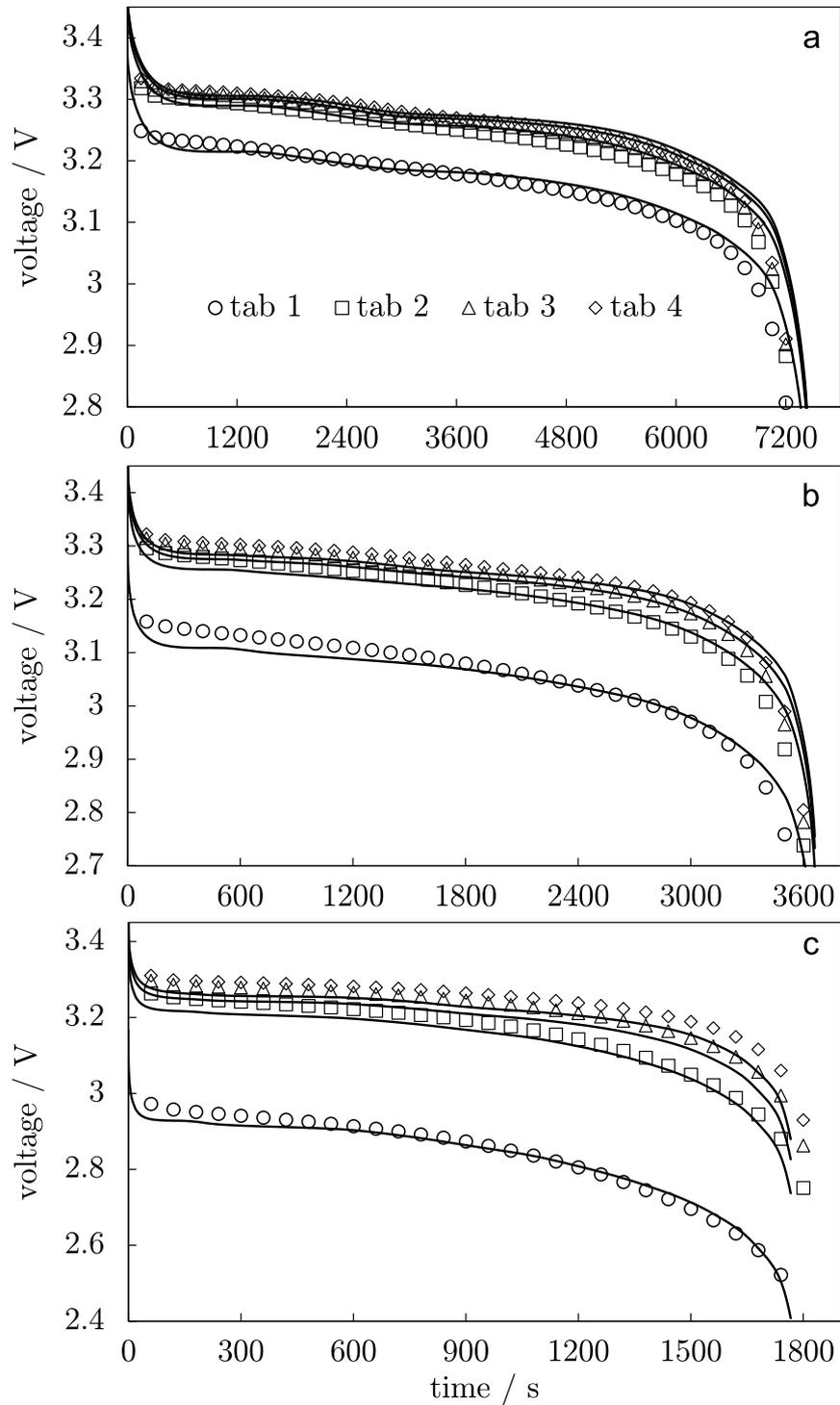


Abbildung 6.23 – Vergleich von Simulation (—) und Messung (○, □, ◇, △) für die C-Raten von 0,5 (a), 1 (b) und 2 (c) bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C. [169]

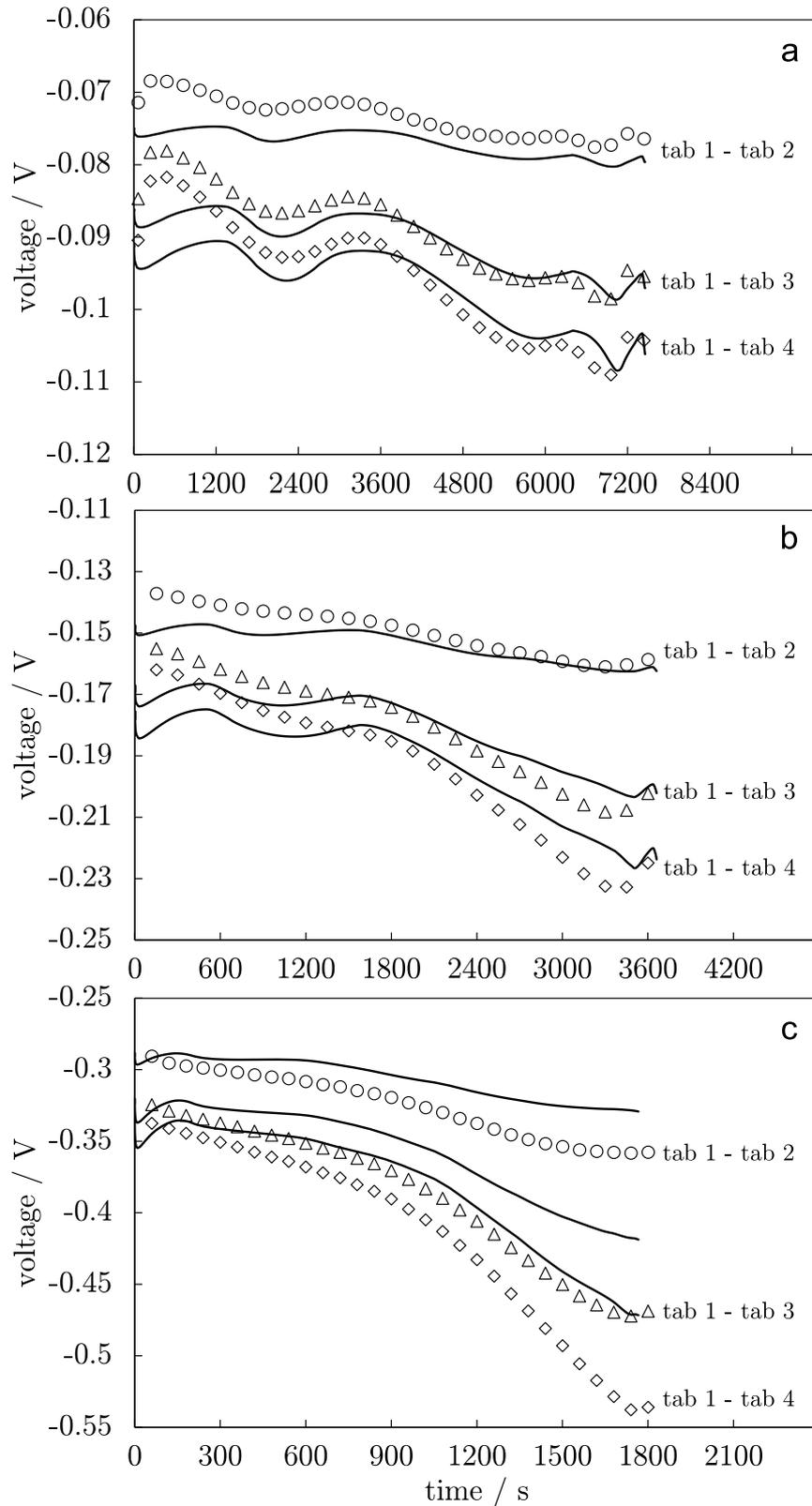


Abbildung 6.24 – Vergleich von Simulation (—) und Messung (\circ , \triangle , \diamond) für die C-Raten von 0,5 (a), 1 (b) und 2 (c) bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C. Dargestellt sind die Differenzen der Tabpaarspannungen. [169]

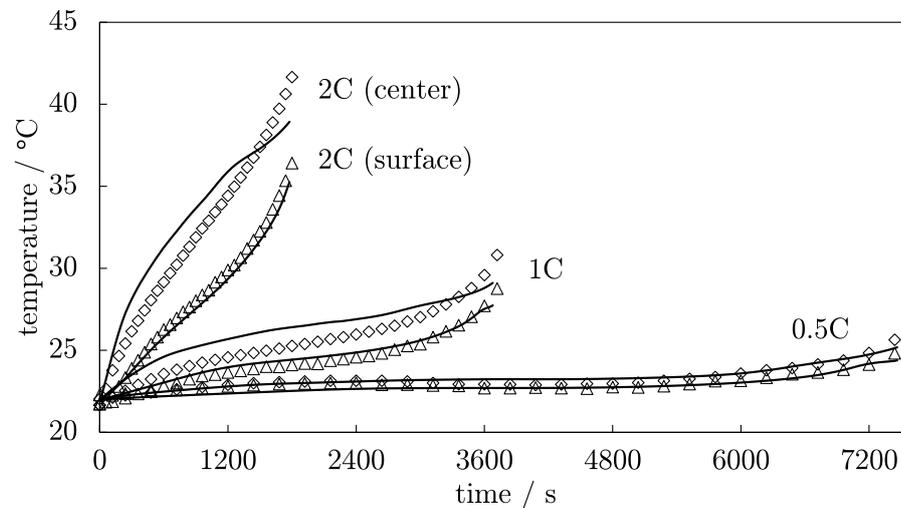


Abbildung 6.25 – Vergleich von Simulation (—) und Messung (\diamond , \triangle) für die C-Raten von 0,5 (a), 1 (b) und 2 (c) bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C. Dargestellt sind die Temperaturen an der Zelloberfläche (*surface*) sowie im Inneren der Zelle (*center*). [169]

6.4.5 Betrachtung simulierter Variablen

Ausgehend von der erfolgreichen Modellvalidierung können interne Variablen wie Stromdichten oder Ladezustände örtlich aufgelöst dargestellt werden. An dieser Stelle sei exemplarisch die Stromdichteverteilung dieser Zelle dargestellt. Die Randbedingungen entsprechen den vorhergehenden Analysen.

In Abbildung 6.26 sind die internen Stromdichten an den vier Tabpositionen entlang des Elektrodenwickels über die Zeit dargestellt. Dabei handelt es sich um die Stromdichte senkrecht durch die Elektroden an der jeweiligen Position. Während der Teil der Elektrode nahe an Tab 1 eine deutlich überhöhte Stromdichte aufweist, zeigt der restliche Teil der Elektroden eine relativ homogene Stromdichte bei einem Wert nahe der Gesamtstromrate. In etwa bei der Hälfte der Entladedauer sinkt die Stromdichte am stromführenden Tab deutlich ab und der äußere Teil der Elektrode liefert den höheren Beitrag zum Gesamtstrom.

Diese Stromdichteverteilung ist nur ein Einzelbeispiel für die internen Zellvariablen, die mittels validiertem Modell dargestellt werden können. Es ergeben sich vielfältige Analyse- und Optimierungsfragestellungen, die damit bearbeitet werden können.

Kernaussagen zur Modellvalidierung an modifizierten kommerziellen Zellen

- Lokale Potenziale bieten Einblick in Lithium-Ionen-Zellen und können als direkte Indikatoren für den lokalen Zustand verwendet werden – ganz im Kontrast zur Oberflächentemperatur.
- Über die Messung lokaler Potenziale können interne Stromflüsse indirekt gemessen werden.
- Das aufgebaute Modell ist in der Lage, die charakteristischen Messverläufe nachzubilden.
- Als zentrale Herausforderung kristallisiert sich die präzise Bestimmung temperaturabhängiger Parameter wie Reaktionsratenkonstanten und Diffusionskonstanten heraus.

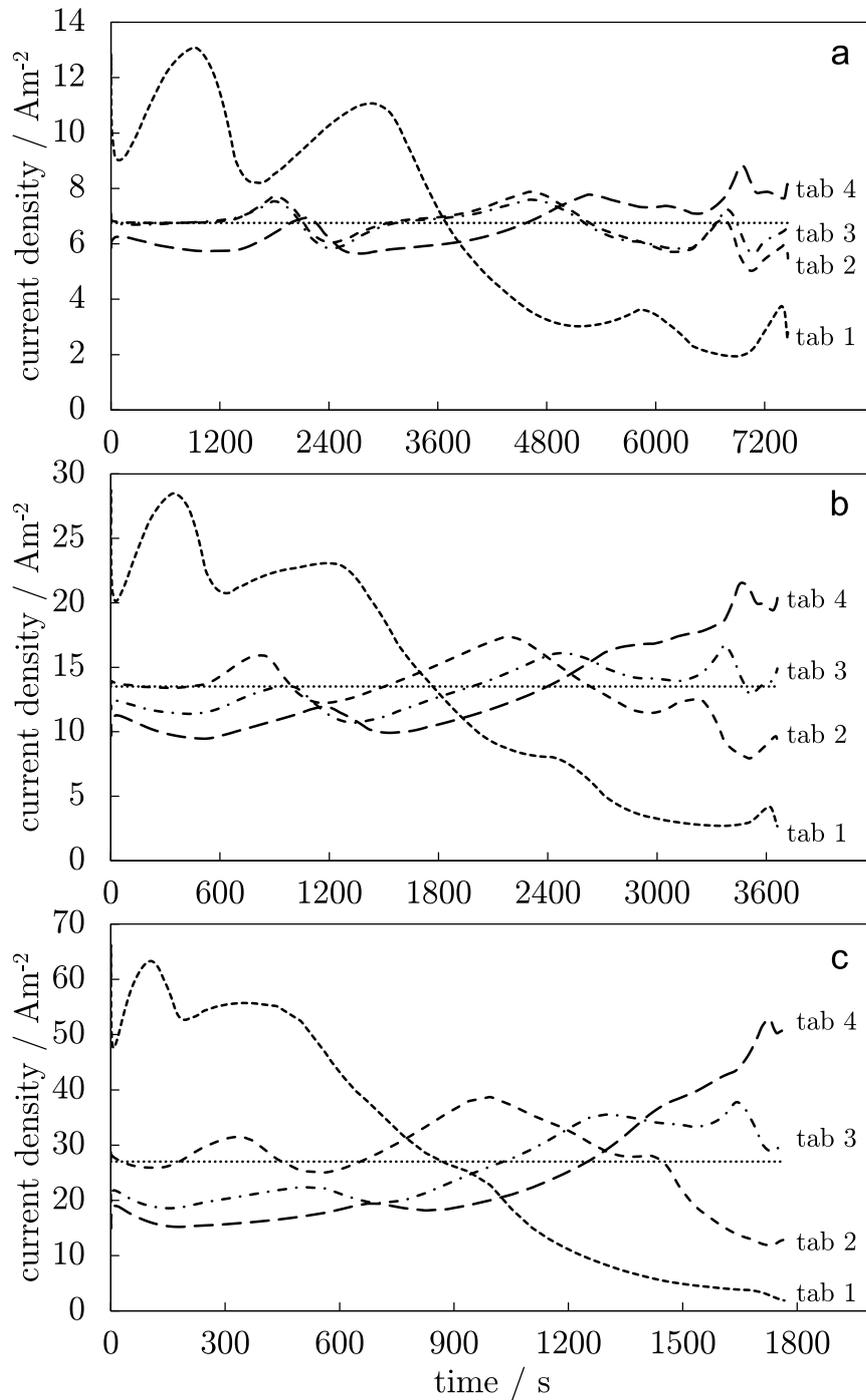


Abbildung 6.26 – Simulierte Stromdichteverteilung für die C-Raten von 0,5 (a), 1 (b) und 2 (c) bei einer Umgebungstemperatur von 22 °C. Dargestellt sind die Verläufe an den vier Tabpositionen, zudem ist die korrespondierende C-Rate der gesamten Zelle eingetragen. [169]

6.5 Diskussion zur Modellvalidierung

Die vorangestellten Abschnitte zeigen, dass es möglich ist, den qualitativen Verlauf verschiedener Zellformate unter verschiedenen Belastungs- und Randbedingungen nachzubilden. Es konnte aber ebenfalls gezeigt werden, dass die Oberflächentemperatur der Zelle nicht unweigerlich ein direkter Indikator für eine Stromdichteverteilung sein kann, wenn bei verschiedenen Temperaturverteilungen identische Entladeprofile der Zellspannung resultieren. Ferner hat die Validierung der modifizierten kommerziellen Zelle dargelegt, dass zwar der generelle Trend der Spannungen nachgebildet werden kann, allerdings mit zunehmender C-Rate ein Fehler in interner Spannung und Temperatur vorliegt.

In beiden Validierungsfällen verbleibt die Problematik, dass viele Eingangsparameter einen kleinen Messvariablenraum bestimmen. Da zudem viele Parameter zusätzlich noch abhängig von Konzentration und Temperatur sind, ergeben sich komplexe Kennfelder und die einfache Zuordnung von Messwert zu Parameter verschwindet. Abbildung 6.27 versucht, diesen Zusammenhang sinnbildlich darzustellen. Den vielen Eingangsparametern des Modells stehen drei messbare Variablen, Zellstrom, Zellspannung und Temperatur gegenüber. In der linken Spalte zu sehen sind die Eingangsparameter nach der korrespondierenden Längenskala sortiert. Hier könnte man ansetzen, dass je weiter der Parameter auf der Längenskala unten steht, desto schwieriger ist dessen direkte Messung, wohingegen dessen Einfluss auf das Zellverhalten tendenziell steigt. Natürlich ist eine solche Pauschalaussage kritisch zu betrachten, allerdings wirft sie die richtige Fragestellung für eine optimale Modellvalidierung auf: Wie können die unbekanntenen Größen und vor allem der Einfluss der Randbedingungen auf ein Minimum reduziert werden?

In dieser Arbeit wurde bereits ein erster Ansatz vorgestellt, der dazu verhelfen kann. Zu erkennen ist in Abbildung 6.27 auf der rechten Seite eine Spalte, die die erweiterten Messvariablen darstellt. Diese entsprechen den in dieser Arbeit vorgestellten neuen Möglichkeiten. Dazu gehören wie im bisherigen Stand der Technik Strom und Spannung sowie die Temperatur. Allerdings wurde diese Größe um eine örtliche Abhängigkeit erweitert, indem sie mittels IR-Thermographie orts aufgelöst in jedem Zeitpunkt abgetastet wird. Viel wichtiger ist dabei allerdings, dass der Wärmefluss an den Tabs mittels definierter Kupferschienen analysiert werden kann. Eine solche Methodik ist bis dato noch nicht angewandt und birgt großes Potenzial für die fortgeschrittene Modellvalidierung und Zellcharakterisierung. Zudem wurde eine weitere Variable kontrolliert, die Konvektion an der Batterieoberfläche. Hierfür wurde ein spezifischer Aufbau vorgestellt, der eben diese als annehmbar laminar bei bekannter Geschwindigkeit auf die Zelle appliziert. Auch dieser Ansatz stellt ein Novum zum Stand der Technik dar und sollte bei keiner thermischen Betrachtung von Batterien ausbleiben. Gewöhnliche Klimaschränke bieten dabei ein großes Potenzial für nicht vergleichbare Messungen und sind gänzlich ungeeignet, thermische Performance von großflächigen Batterien zu charakterisieren.

Der Kern der Weiterentwicklung der Modellvalidierungsmethodik liegt allerdings in der Idee der lokalen Potenziale. Wie gezeigt wurde, stellt die Messung dieser eine Optimierung der Auflösung des Zellpotenzials und damit einen direkten Indikator für die Stromdichteverteilung in den Ableiterfolien dar. Zwar sind in der gezeigten Applikation nur vier Messstellen verwendet worden, aber bereits hier wurde ersichtlich, dass die abgebildeten Effekte noch weiterer Untersuchungen bedürfen und bis dato noch zu gering in der Literatur betrachtet wurden. Allerdings kristallisiert sich als zentrales Manko die Überlagerung der Messdaten

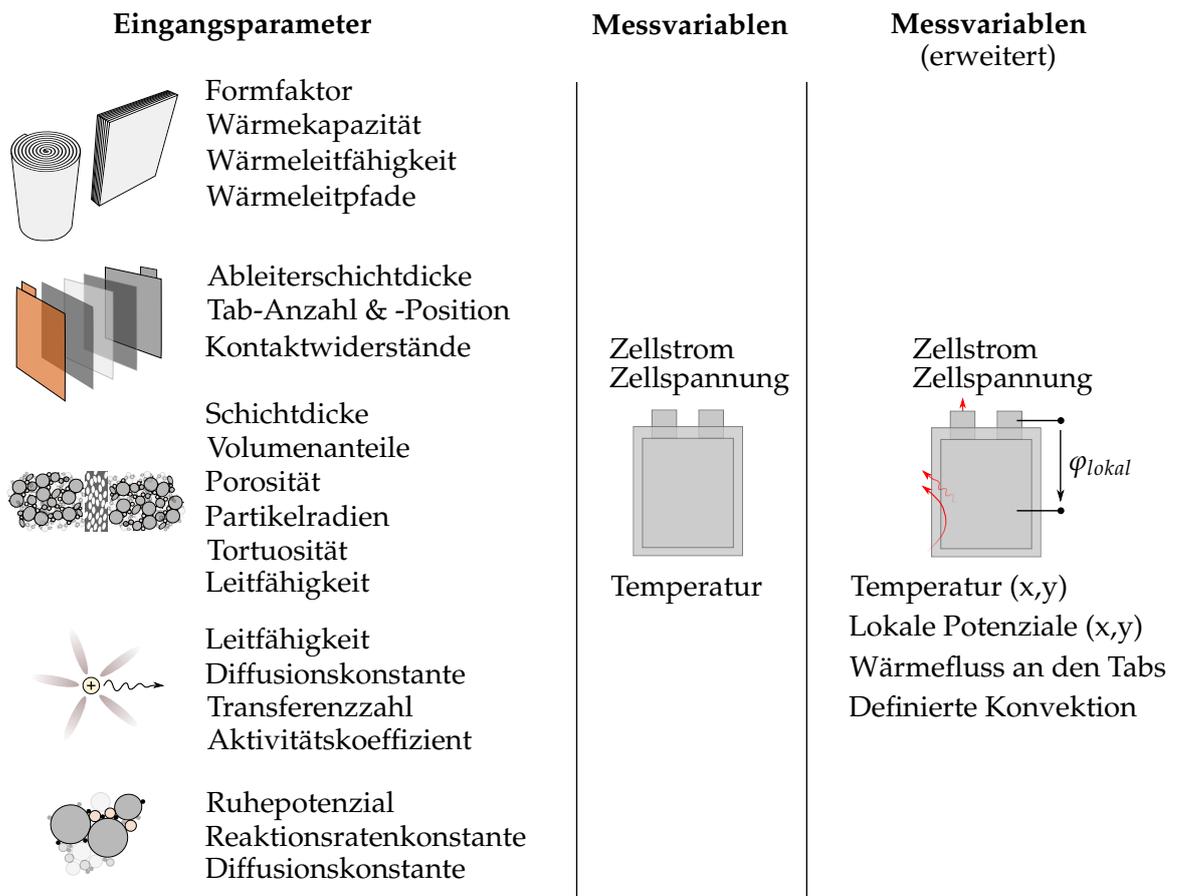


Abbildung 6.27 – Darstellung der nach Längenskala sortierten, notwendigen Eingangsparameter (linke Spalte) für das Modell gegenüber den messbaren Variablen nach Stand der Technik (mittlere Spalte) und durch Erkenntnisse dieser Arbeit (rechte Spalte).

durch die Temperatur heraus. Es ist ohnehin anspruchsvoll, hinsichtlich der großen Bandbreite von Literaturwerten die Reaktionsratenkonstante einzuschränken. Allerdings wird im Zusammenspiel mit deren Temperaturabhängigkeit ein zu großes Parameterkennfeld eröffnet, das zu wenigen messbaren Größen gegenüber steht.

Hierbei leitet sich die Idee einer spezifischen Prototypenzelle ab, die nicht nur für den Validierungszweck gebraucht werden kann, sondern zudem interne Prozesse in einer Zellschicht besser nachvollziehen lässt. Hinsichtlich der thermischen Randbedingungen sollte bei einer solchen Zelle exakt das appliziert werden, was in dieser Arbeit vorgestellt wurde: Definierte Konvektion bei bekanntem Wärmeübergang an die Umgebung und orts aufgelöste Messung der Oberflächentemperatur. Gestaltet man das Zelldesign einer solchen Prototypenzelle aber derart, dass die Verlustleistung so gering ausfällt, dass keine sichtliche Temperaturveränderung in der Batterie auftritt, lassen sich die elektrochemischen Effekte einfach von den thermischen Überlagerungen trennen. In einer weiteren Überlegung könnte sogar das gezielte Aufprägen von thermischen Gradienten betrachtet werden, mit dem sich gezielt die elektrochemisch-thermische Kopplung charakterisieren ließe. Damit wäre zusätzlich ein mächtiges Tool zur Analyse von Kühlungstopologien erschaffen.

Führt man diese Überlegungen in einer konkretes Design über, sollte dieses einer einlagigen Zelle mit einer Ausdehnung von mehreren 10 cm in eine Richtung, allerdings nur wenige cm in die andere Richtung entsprechen. So viele lokale Messstellen für das Ableiterpotential wie möglich sollten eingebracht werden, um maximale Auflösung dessen zu erhalten. Die Annahme ist, dass die geringe Masse der Zelle im Verhältnis zu deren Oberfläche derart wenig Verlustleistung erzeugt, dass keine nennenswerte Temperaturveränderung durch Eigenerwärmung zu erwarten ist. Die Auslegung und Umsetzung einer solchen Multi-Tab-Zelle leitet sich als direkte Fortführung zu den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit ab.

6.6 Multi-Tab-Zelle

Wie aus dem vorherigen Abschnitt hergeleitet, wäre eine Zelle mit möglichst vielen Messstellen zur Aufnahme lokaler Potenziale wünschenswert. Zudem müsst diese Zelle idealerweise keinen thermischen Gradienten ausbilden, sodass die Überlagerung des Temperatureinflusses auf das elektrochemische Verhalten ausgeschlossen werden kann.

Für diesen Zweck wurde in Kooperation mit der Custom Cells Itzehoe GmbH eine Prototypenzelle entworfen. Abbildung 6.28 zeigt den Aufbau dieser einlagigen NMC/Graphit-Zelle im länglichen Pouchformat mit Abmessungen von 500 mm und 100 mm. In der Publikation von Erhard et al. [218] sind sämtliche Details zu dieser Zelle, deren Vermessung und der anschließenden Simulation gegeben. Dementsprechend wird hier nur selektiv auf den Validierungsteil und dessen Analyse eingegangen. Kurz erwähnt sei, dass das grundlegende Prinzip der lokalen Potentialmessung bei dieser Zelle angewandt wird, wobei über 30 Spannungssignale vermessen werden, während die Zelle in einer gewöhnlichen Pouchzellenkonfiguration betrieben wird. Das heißt, dass die beiden Referenztabs zur Stromentnahme verwendet werden. Dieses Messprinzip wird in Abbildung 6.29 verdeutlicht. In vorhergehenden Messungen konnte gezeigt werden, dass die Zelle aufgrund ihres einlagigen Zelldesigns eine derart geringe Verlustleistung generiert, dass an der Oberfläche bei einer Rate von 2C und einer Umgebungstemperatur von 5 °C nur 0,2 K Temperaturerhöhung gemessen werden. Damit kann

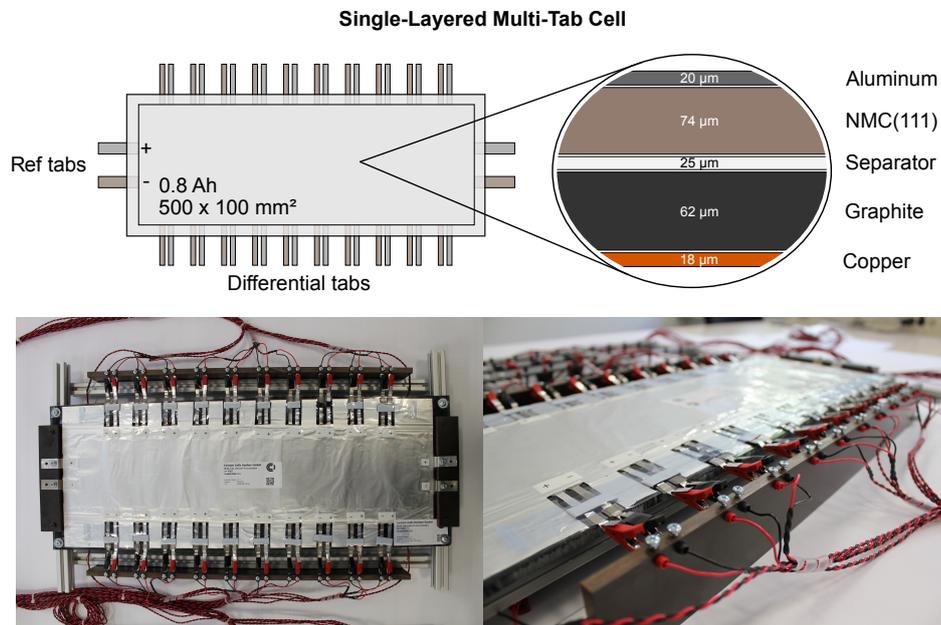


Abbildung 6.28 – Aufbau der Multi-Tab-Zelle: Oben links ist der schematische Überblick dieser Zelle gegeben, rechts davon die korrespondierenden Schichtdicken des einlagigen Designs. Unten sind zwei Bilder der Zelle in der Halterung sowie die zugehörigen Kontaktierungen zu sehen. [218]

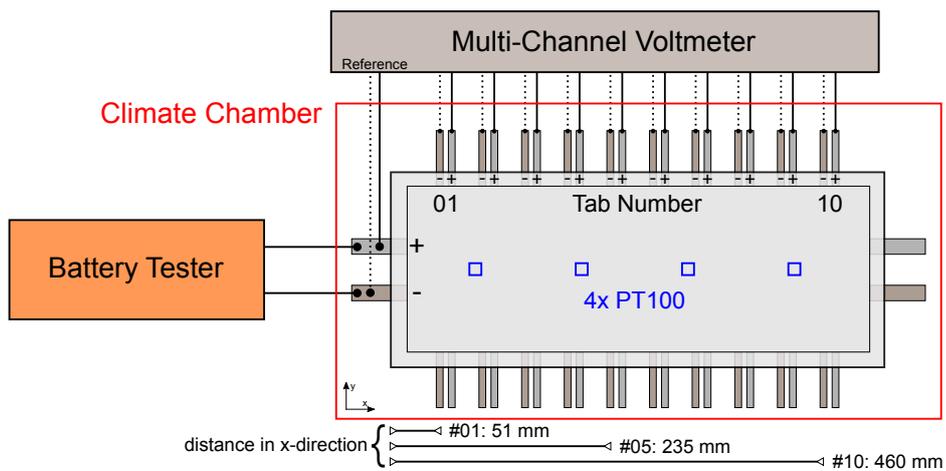


Abbildung 6.29 – Messprinzip der Multi-Tab-Zelle. Gezeigt sind sämtliche Messstellen sowie die zusätzlichen PT100-Sensoren an der Zelloberfläche. [218]

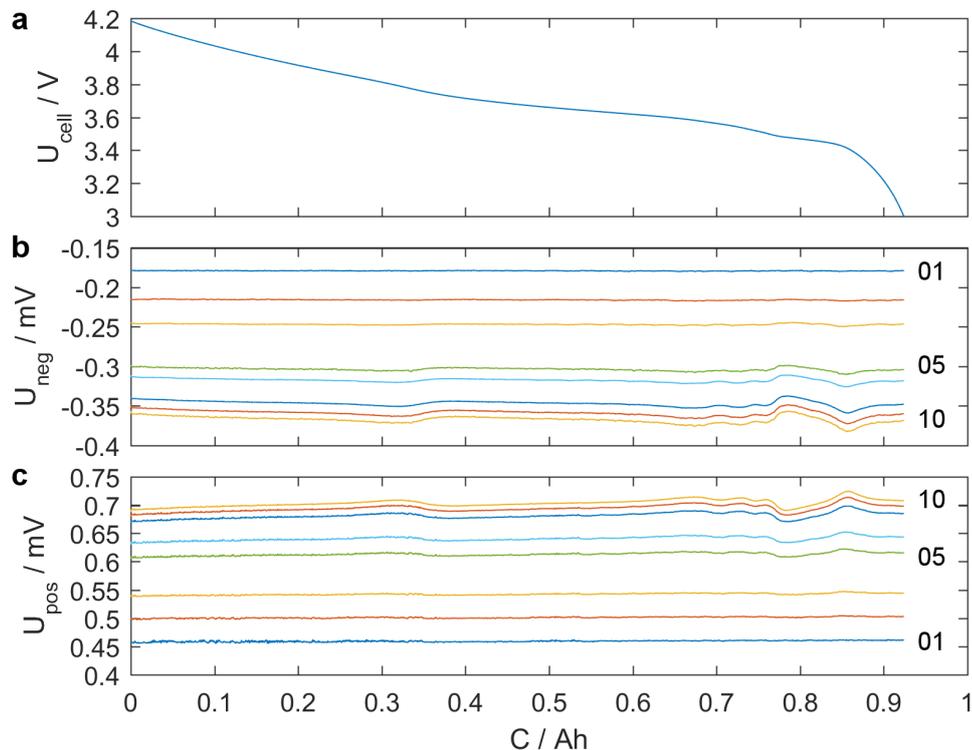


Abbildung 6.30 – Beispielhafte Messung der Multi-Tab-Zelle unter Stromfluss an den Referenztabs (a) und gleichzeitiger Messung der lokalen Potentiale entlang der beiden Elektroden. Zu sehen sind die negativen (b) sowie positiven (c) Ableiterpotenziale bei einer Entladung mit 0,1C bei 25 °C bei den entsprechenden Tabpositionen (01, 05 und 10). [218]

der Temperatureinfluss entlang der Elektroden ausgeschlossen werden, was die Analyse und das Parameterfitting um ein Vielfaches erleichtert.

Im Anschluss an die Vermessung der Zelle wurde der MuDiMod-Modellansatz auf diese Zelle appliziert, um von dem validierten Modell auf die interne Verteilung von Stromdichte und Ladezustand schließen zu können. Um die Parametrierung zu erleichtern, wurden aus dem identischen Elektrodenmaterial Halbzellen gefertigt. Die wesentlichen Parameter sind in der Publikation [218] sowie in gekürzter Fassung in Tabelle D.3 zu finden. Die Zelle wurde anschließend bei verschiedenen C-Raten und Temperaturen vermessen. Dabei wurde Wert auf eine möglichst präzise Messung gelegt. In Abbildung 6.30 ist beispielhaft eine Entladung dieser Zelle bei 25 °C mit 0,1C gezeigt. In Teil a ist die Zellspannung an den Referenztabs zu sehen, in Teil b und c die korrespondierenden lokalen Potentiale entlang der Elektrode im positiven sowie negativen Stromableiter. Deutlich zu erkennen sind die vom Graphit hervorgerufenen Wellungen im Signal, die besonders deutlich bei größerer Entfernung zum Referenztab (10) zu messen sind.

Die Validierung des Modellansatzes anhand der Multi-Tab-Zelle ist in Abbildung 6.31 zu sehen. Die simulierten Daten (durchgezogene Linien) korrespondieren gut zu den Messdaten für verschiedene C-Raten bei der Temperatur von 25 °C. Zudem sind in Teil c der Abbildung die simulierten Stromdichten an den entsprechenden Potenzialmessstellen gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Inhomogenität in der Stromdichte zu den Potentialen korreliert. Die in der Publikation [218] diskutierten Ursachen sind im Wesentlichen die Stufen in der Ruhe-

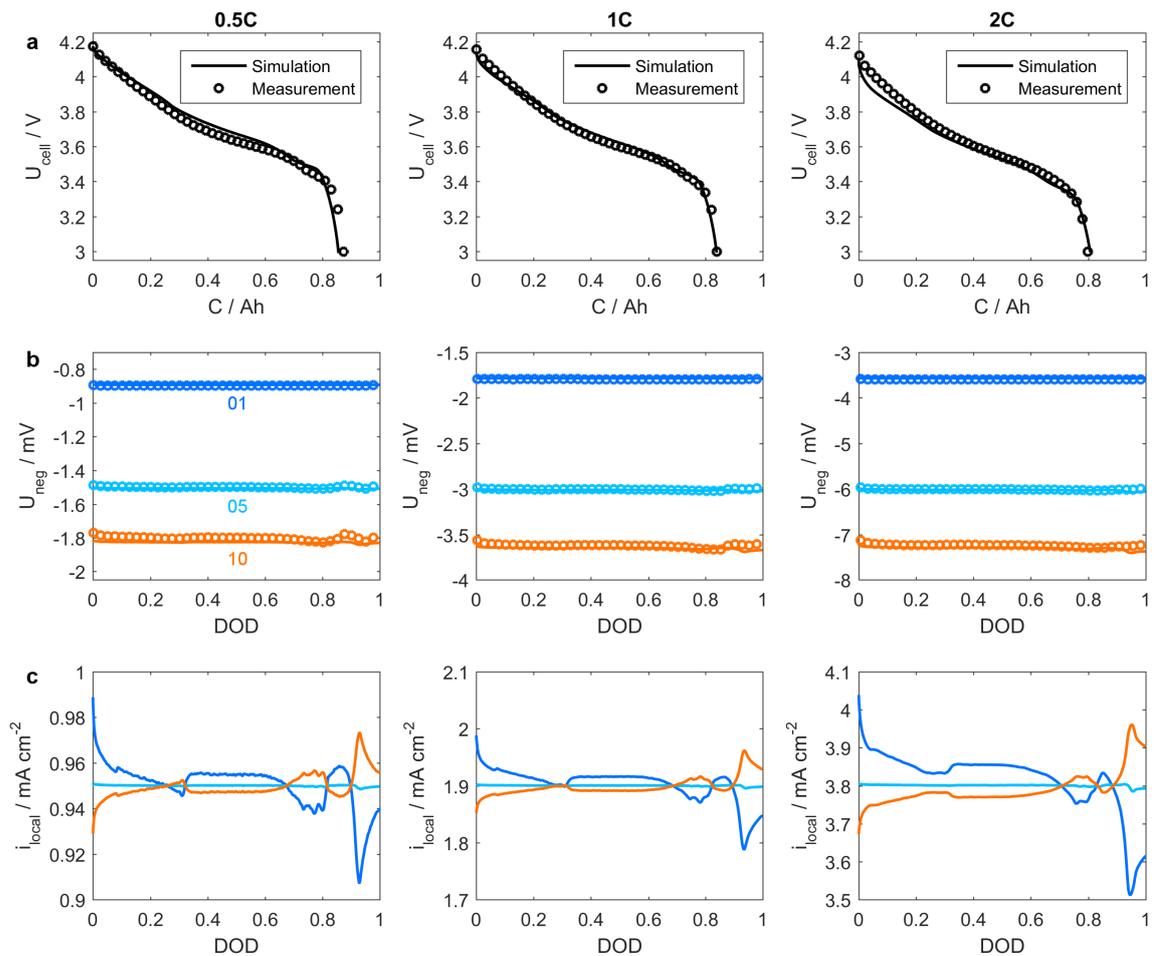


Abbildung 6.31 – Validierung des MuDiMod-Modellansatzes an der Multi-Tab-Zelle bei 25 °C und drei verschiedenen C-Raten. Zu sehen sind in das Zellpotenzial an den Referenztabs (a), die lokalen Potenziale im negativen Stromableiter (b) sowie die simulierten Stromdichten an den Messstellen (c). Die Simulationsdaten sind mit durchgezogener Linie dargestellt, die Symbole repräsentieren die Messung. [218]

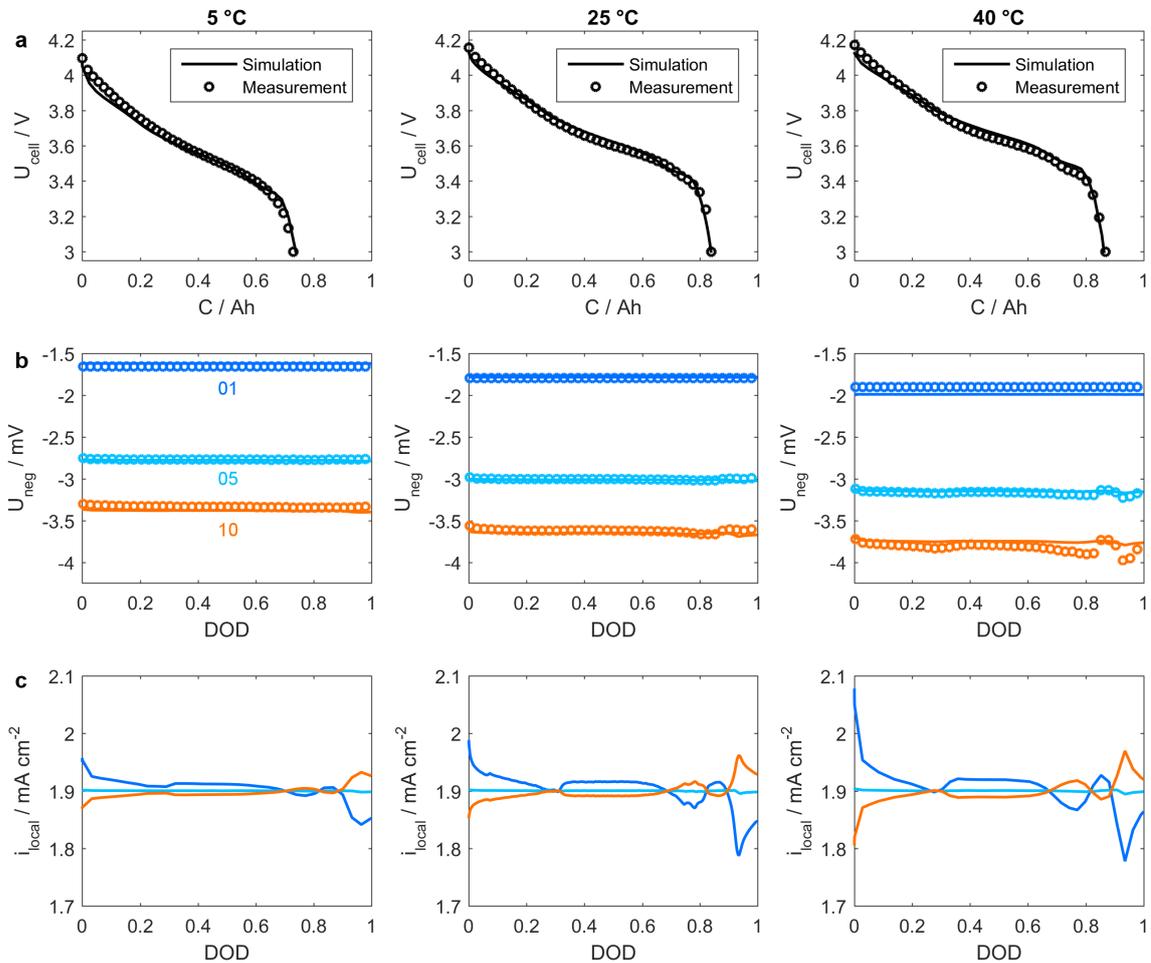


Abbildung 6.32 – Validierung des MuDiMod-Modellansatzes an der Multi-Tab-Zelle bei einer Stromrate von 1C und verschiedenen Temperaturen. Zu sehen sind in das Zellpotenzial an den Referenztabs (a), die lokalen Potenziale im negativen Stromableiter (b) sowie die simulierten Stromdichten an den Messstellen (c). Die Simulationsdaten sind mit durchgezogener Linie dargestellt, die Symbole repräsentieren die Messung. [218]

spannungskennlinie im Graphit. Im Vergleich zur modifizierten kommerziellen Zelle aus Kapitel 6.4 zeigt sich auch hier, dass bei höheren C-Raten die Welligkeit verloren geht, da der ohmsche Verlust das Verhalten dominiert.

Um die Abhängigkeit zur Temperatur zu analysieren, wird die Zelle bei 5 °C, 25 °C und 40 °C analysiert. Die Reaktionsratenkonstanten sowie die Diffusionskonstanten werden im Modell als temperaturabhängig angenommen. Sie werden als rekursiver Fittingparameter für die jeweilige Temperatur angepasst. Ferner wurde in dieser Arbeit darauf geachtet, dass eine temperaturabhängigkeit der Stromableiterwiderstände implementiert ist. Es konnte gezeigt werden, dass diese einen deutlichen Einfluss auf die Stromdichteverteilung hat [203, 218]. In Abbildung 6.32 sind die entsprechenden Ergebnisse bei den genannten Temperaturen gezeigt. Man erkennt, dass der Potenzialabfall entlang der Elektroden mit steigender Temperatur zunimmt. Auf die Stromdichte hat die Temperatur demnach einen ähnlichen Effekt. Je höher die Temperatur ist, desto inhomogener ist die entsprechende Stromdichteverteilung. Insbesondere die Schwingungen des Potentials an der Messstelle 10 sind bei 40 °C klar ausgeprägt,

wohingegen diese bei 5 °C nahezu nicht sichtbar sind. Für dieses Verhalten bei der Temperaturveränderung kann zum einen der erhöhte Stromableiterwiderstand als auch die erhöhte Reaktionsratenkonstante eine Erklärung sein. Allerdings ist das Modell nicht in der Lage, diese ausgeprägten Schwingungen bei erhöhter Temperatur adäquat nachzubilden. Das könnte darauf hinweisen, dass möglicherweise zusätzliche Kontaktwiderstände von Elektrode zu Ableiter vernachlässigt werden und somit die angenommene Reaktionsratenkonstante der Elektrodenkinetik vermindert angenommen werden. Da somit die Reaktionsratenkonstante zu niedrig angesetzt wird, sind die Oszillationen nicht ausreichend ausgeprägt. Die Sensitivität der Reaktionsratenkonstante auf die Amplitude der Schwingungen konnte allerdings in einer weiteren Analyse gezeigt werden [211].

In Abbildung 6.33 wurde zuletzt die Ladezustandsverteilung der Zelle bei den genannten Temperaturen und C-Raten verglichen. Es wird eine maximale Inhomogenität von 1,2 % bei 40 °C identifiziert. Dabei gilt es zu beachten, dass die Stromableiter in gewöhnlichen Zellen doppelseitig beschichtet sind, somit also zumindest der doppelte Potenzialabfall sowie Ladezustandsinhomogenität bei gleichbleibender Ableiterdicke zu erwarten wären. Ferner ist es interessant zu beobachten, dass die Inhomogenität im Ladezustand zum Ende der Entladung nicht wieder ausgeglichen wird. Das gilt zumindest für den Fall von 1C und 2C. Mit diesem Ansatz [218] konnte der in dieser Arbeit vorgestellte Modellansatz umfassend validiert werden. Die Genauigkeit des Modells wurde im Kontrast zur dargestellten modifizierten Zelle [169] deutlich erhöht. Das thermisch angepasste Design der Multi-Tab-Zelle, welches keine messbaren Temperaturgradienten hervorruft, stellt ein vielfältig nutzbares Tool zur Analyse von Verteilungen in Potenzial, Strom und Impedanz entlang der Elektroden dar. Ein weiterer Gedanke zur Optimierung dieses Zelltyps stellt die forcierte Temperierung der Zelle durch oben angebrachte Wärmesenken bzw. -quellen dar. Derzeit wird ein solcher Ansatz verfolgt, wobei Peltier-Elemente, montiert auf eine der Zelle aufgelegte Kupferplatte, einen nahezu linearen Temperaturgradienten in einem großen Wertebereich ermöglichen.

Kernaussagen zur Modellvalidierung an der Multi-Tab-Zelle

- Die Multi-Tab-Zelle ist eine einlagige Pouchzelle mit länglich ausgedehnter Elektrode und vielen Potentialmessstellen.
- Das Messprinzip der lokalen Potentiale kann darauf vielfältig angewendet werden.
- Kein von der Zelle verursachter Temperaturgradient tritt auf.
- Das MuDiMod-Modell ist in der Lage, die Messdaten dieser Zelle bei verschiedenen C-Raten und Temperaturen adäquat abzubilden.
- Es zeigt sich, dass die Zellen bei höherer Temperatur inhomogener wird. Das ist dem steigenden Stromableiterwiderstand und der gesteigerten Kinetik geschuldet.
- Es wird eine maximale Inhomogenität von 1,2 % entlang der 50 cm-Elektrode bei 2C und 40 °C detektiert. Dieses Ergebnis würde sich bei einer doppelseitig beschichteten Elektrode und gleichbleibenden Stromableiterdicken zumindest verdoppeln.

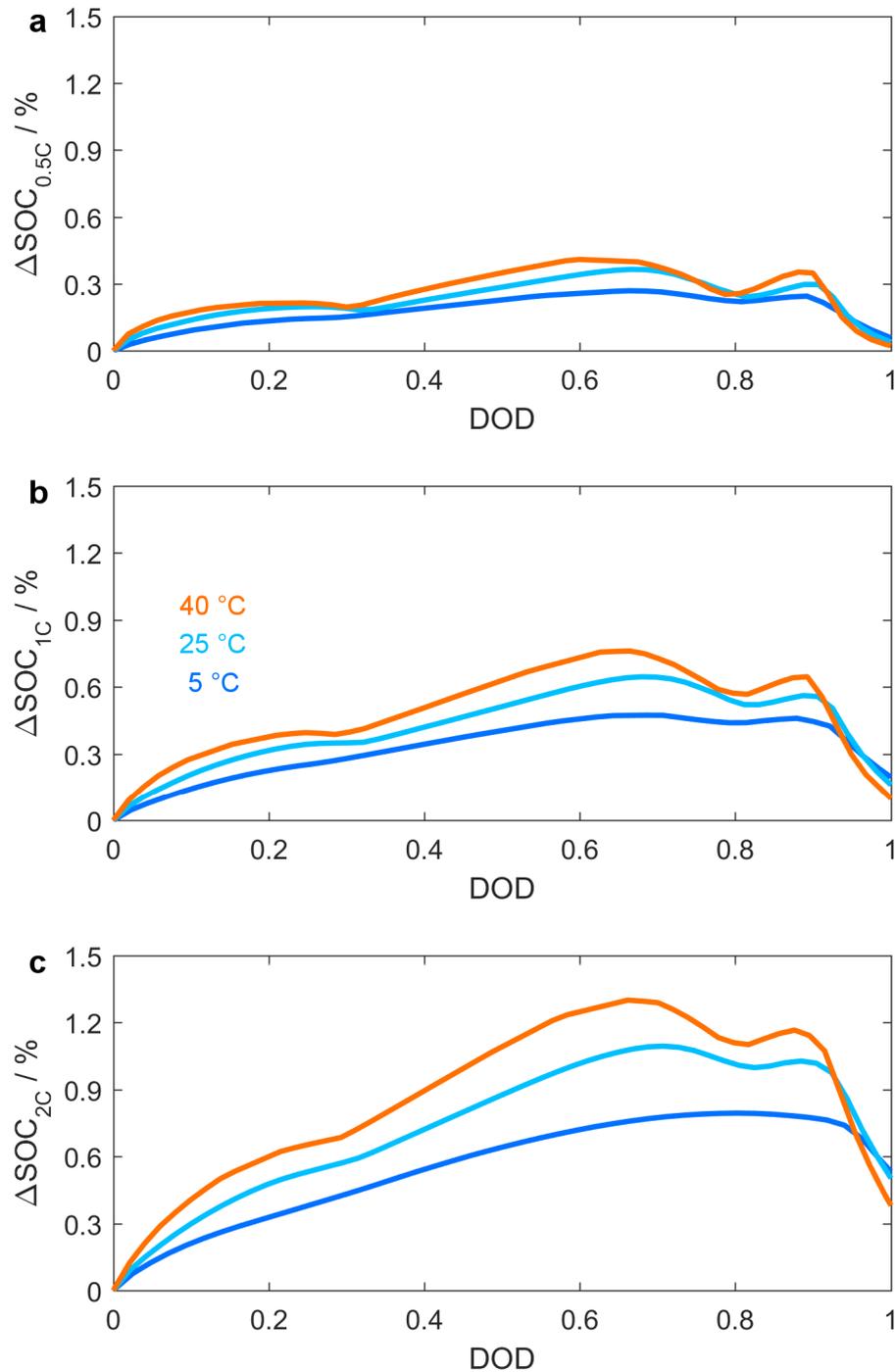


Abbildung 6.33 – Ladezustandsanalyse an der Multi-Tab-Zelle bei verschiedenen Temperaturen und den C-Raten 0,5C (a), 1C (b) und 2C (c). Zu sehen ist die Differenz des Ladezustands der Elektroden am vordersten und hintersten Abschnitt der Zelle in Bezug auf das Referenztab. Die Angaben der Differenz entsprechen absoluten Prozentpunkten. [218]

7

Weiterführende Modellbildung

Bis zu diesem Punkt der Arbeit wurden die wesentlichen Inhalte Modellentwicklung und Modellvalidierung erarbeitet. Dieses Kapitel dient dem Zweck, das Entwicklungspotenzial der vorgestellten Modellumgebung im Hinblick auf Erweiterungen aufzuzeigen. Dabei ist die Grenze zwischen dem hier erarbeiteten Stand und dem korrespondierenden Ausblick fließend.

7.1 Mikrostrukturen

In den zuvor vorgestellten Modellen wurde stets von einer Partikelgröße und einer idealisierten porösen Struktur mit über die Elektrodenschicht gleichbleibender Porosität und Tortuosität ausgegangen. In realen Mikrostrukturen können aber noch wesentliche lokale Phänomene auftreten. Die Mikrostruktursimulation ist insbesondere in den letzten Jahren extrem vorangetrieben worden [44, 45, 50, 53, 219, 220]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Untersuchungen getätigt. Dabei stand die Idee im Fokus, eine künstliche Geometrie zu nutzen. Daraus ließen sich nämlich Variationen der entscheidenden Parameter exerzieren und somit der Einfluss derer identifizieren, ganz im Kontrast zu einer gemessenen Struktur. Dort stünde die Nachbildung dieses Materials im Fokus.

Im Rahmen einer Masterarbeit [221] wurden verschiedene Zellgeometrien manuell konstruiert und anschließend simuliert (siehe Abbildung 7.1). Dabei werden die üblichen Gleichungen konzentrierter Lösungen angewandt. Nur muss dabei die poröse Domäne nicht mehr als homogenisierter Körper betrachtet werden. Es gibt zwei separate Phasen, innerhalb derer jeweils eine Massenbilanz gelöst wird. Nur an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt wird ein überpotenzialabhängiger Kinetikterm definiert, der einen entsprechenden Grenzflächenfluss von Lithium-Ionen mit sich bringt. Ziel dieser Analyse war zum einen, das Verständnis für lokale Effekte zu stärken. Zum anderen wurde die Frage behandelt, inwiefern die Näherung durch ein homogenisiertes eindimensionales Modell gerechtfertigt ist. Abbildung

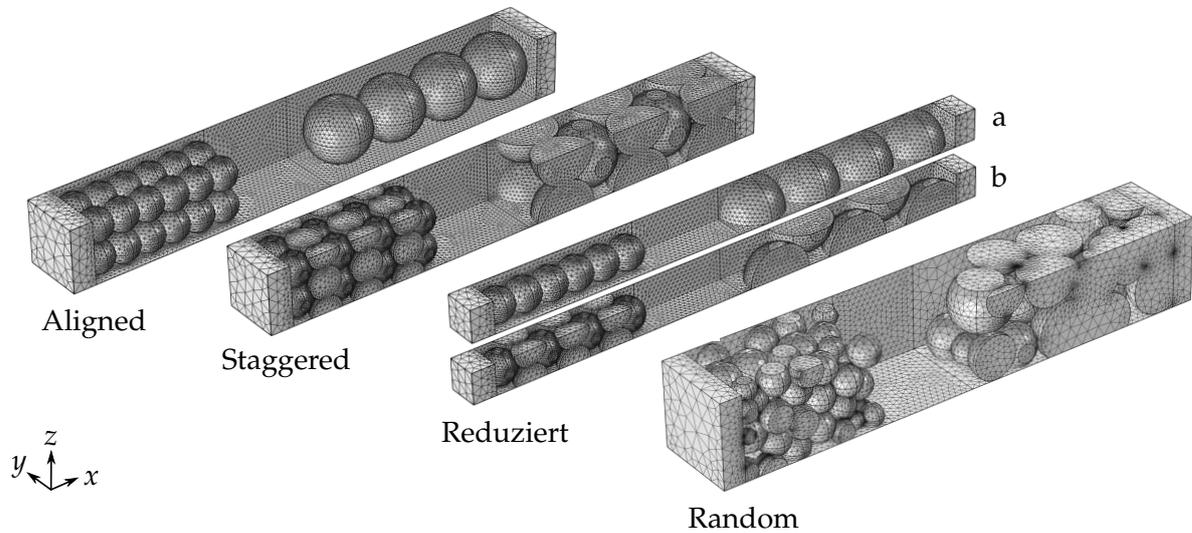


Abbildung 7.1 – Darstellung verschiedener modellierter Mikrostrukturen: *Aligned*, *Staggered*, reduzierte *Aligned* (a) und reduzierte *Staggered* (b) sowie *Random*. [221]

7.2 zeigt das Ergebnis während eines Entladepulses mit 4C ($t = 62$ s, oben) und während der anschließenden Relaxationsphase ($t = 100$ s, unten). Im Kontrast zum homogenisierten Modell sind hier deutliche lokale Effekte zu sehen. Die charakteristische Rechendauer dieses Modells liegt bei etwa 20 h für eine einstündige Entladesimulation. Im Vergleich dazu liegt die Rechendauer eines eindimensionalen Modells nach Newman im Sekundenbereich. Die laterale Ausdehnung des Elektrodenausschnitts ist $20\ \mu\text{m}$ auf $20\ \mu\text{m}$. Damit ist nur ein kleiner Ausschnitt simuliert, allerdings liegt die Berechnungsdauer im Vergleich zu üblichen Sekunden für ein homogenisiertes Modell um Größenordnungen darüber.

Ein zentraler Diskussionspunkt bei Darstellung solcher Strukturen ist die Überschneidefläche zwischen zwei Aktivmaterialpartikeln. Hier ist es diskussionswürdig, inwiefern das der Realität entspricht und ob nicht vielmehr ionisch getrennte Partikel aggregieren, die über einen leitenden Pfad an deren Oberfläche elektronische Verbindung herstellen. Es kristallisierte sich deutlich heraus, dass der eigentliche Kern einer solchen Mikrostrukturanalyse die automatisierte Erstellung der Geometrien sein muss. Nur so können spezifische Effekte, wie beispielsweise Sedimentation, Ausbildung leitender Pfade oder Einfluss der Partikelradienverteilung, quantitativ analysiert werden. Damit können Phänomene und Ursache korreliert werden, ohne dass dabei die Frage bestehen bleibt, ob der betrachtete Effekt nur bei der einen vermessenen Struktur auftritt. Für die automatisierte Erstellung von Mikrostrukturen bieten sich die Diskrete-Elemente-Methode (DEM) oder sogenanntes Particle Tracing an.

Zusätzlich wurde das Ergebnis der dreidimensionalen Struktur gegenüber einem vereinfachten eindimensionalen Modell mit homogenisierter Struktur bei einer transienten Pulsbelastung analysiert. Abbildung 7.3 zeigt den Vergleich der beiden Modelle. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde nicht weiter darauf eingegangen, die Tortuosität der dreidimensionalen Struktur in Comsol berechnen zu können. Vielmehr wurden die Tortuositäten des 1D-Newman-Modells als Fittingparameter für die 3D-Simulation verwendet. An dieser Stelle könnte großes Potenzial für weitere Untersuchungen entstehen, sofern eine Möglichkeit gefunden wird, künstliche, aber realitätsnahe Strukturen schnell und effizient zu erstellen.

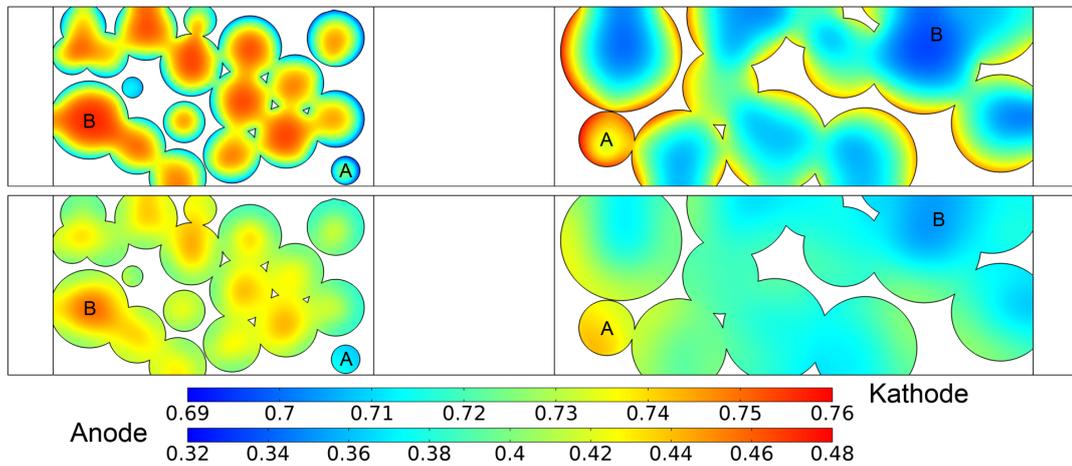


Abbildung 7.2 – Ergebnis der Mikrostruktursimulation eines künstlich erzeugten NMC/Graphit-Elektrodenausschnitts. Zu sehen sind die normierten Konzentrationen in einem Querschnitt der xz -Ebene zum Zeitpunkt $t = 62$ s (oben) während eines 4C-Entladepulses und $t = 100$ s (unten) während der anschließenden Relaxationsphase. [221]

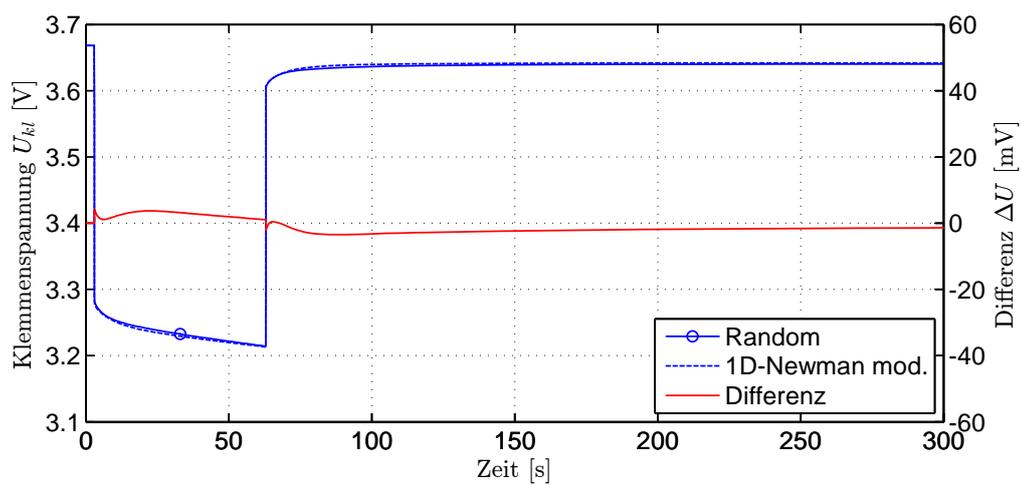


Abbildung 7.3 – Vergleich von Mikrostruktur und homogenisiertem Modell bei transienter Entladestrombelastung mit 4C. [221]

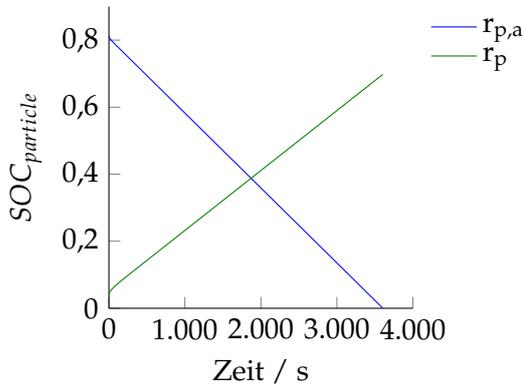


Abbildung 7.4 – SOC-Verlauf des klassischen Newman-Modells bei 1C mit jeweils einem Partikel in der Anode $r_{p,a}$ und in der Kathode r_p . [222]

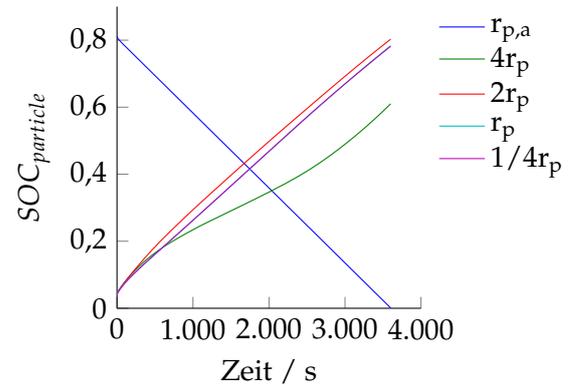


Abbildung 7.5 – SOC-Verlauf des erweiterten Newman-Modells bei 1C mit einem Partikel in der Anode $r_{p,a}$ und vier Partikeln unterschiedlicher Radien in der Kathode r_p . [222]

7.2 Partikelradienverteilungen

Aus den Erfahrungen beim Anwenden des Newman-Modells hat sich gezeigt, dass insbesondere längerdauernde Relaxationsprozesse nicht adäquat dargestellt werden können, wenn nur eine Partikeldomäne gewählt wird. Durch die Erweiterung um zwei oder mehrere Partikeldomänen mit abweichenden Radien können die Relaxationsprozesse zwischen den Partikeln dargestellt werden. Ferner kann so der Einfluss der Partikelradienverteilung abgebildet werden, der im normalen Modell der Idealisierung zum Opfer fällt. Dieser Ansatz kann problemlos in die MuDiMod-Umgebung eingepflegt werden, da er nur geringen Programmieraufwand darstellt. In Abbildung 7.4 ist das Ergebnis einer LFP/Graphit-Zelle bei einer Entladung mit 1C zu sehen. Im Vergleich dazu zeigt 7.5 das gleiche Modell nur bei einer Implementierung einer Partikelradienverteilung mit vier Stufen in der positiven Elektrode. Es ist deutlich erkennbar, dass die einzelnen Ladezustände divergieren und somit deutlich das Entlade- als auch das Relaxationsverhalten beeinflussen. Der relative Zuwachs an Rechendauer ist im Vergleich zu anderen Methoden der Mikrostrukturabbildung, beispielsweise mehrdimensionalen Modellen, nicht erwähnenswert. Die Lösung eines eindimensionalen Modells mit zwei Partikeldomänen dauert nur wenige Sekunden länger und verbleibt dennoch im Bereich von weniger als einer Minute zur Lösung einer 1C-Entladung. Wie man im Vergleich von 7.4 und 7.5 schön erkennen kann, führt die Annahme eines homogenen Partikelradius zu einer stark vereinfachten Berechnung des Ladezustands in den Elektroden. Im Kontrast dazu können mehrere Domänen den Effekt abbilden, dass kleinere Partikel die nutzbare Kapazität früher begrenzen, während größere Partikel dazu tendieren, die Leistungsfähigkeit bei höheren C-Raten zu limitieren.

Wie zuvor in Abbildung 7.3 gezeigt, ist das eindimensionale Modell durchaus in der Lage, das Verhalten der komplexeren Mikrostruktur abzubilden. Mit Hilfe der Implementierung einer Partikelradienverteilung könnten zudem die Prozesse korrelierend zur Festkörperdiffusion insbesondere bei dynamischen Lasten und hohen C-Raten sowie der Relaxation deutlich präziser dargestellt werden. Im Vergleich zum erhöhten Rechenaufwand ist eine solche Erweiterung noch Größenordnungen von der Mikrostruktursimulation entfernt, sodass sich diese Methodik klar als vielversprechend herauskristallisiert.

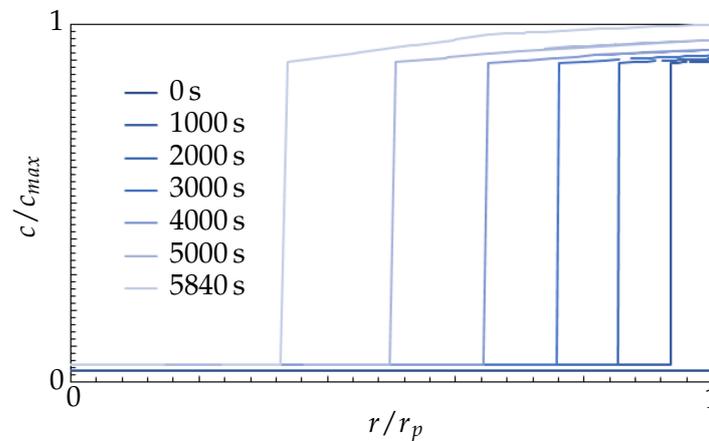


Abbildung 7.6 – Simulierte Phasenwandbewegung in LFP während eines Entladevorgangs gegenüber Lithium, was einer Interkalation von Lithium in das LFP entspricht.

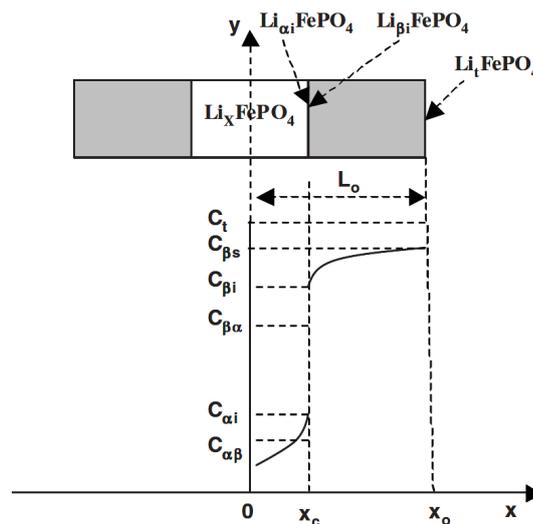


Abbildung 7.7 – Schematische Darstellung der Phasenwandbewegung in LFP. [223]

7.3 Phasenwandbewegungen in LFP

Phasentrennende Aktivmaterialien, wie beispielsweise Graphit oder LFP, bedürfen eigentlich einer detaillierteren Abbildung als derer durch das Ficksche Gesetz mit kontinuierlichen Konzentrationsverläufen. Vielmehr bilden sich hier diskrete lithiumreiche oder -arme Domänen im Aktivmaterial aus, sodass sich makroskopisch betrachtet die Phasenwand zwischen diesen beiden Domänen bewegt. Die numerische Abbildung solcher Phasenwandbewegungen ist möglich, aber mit gewissem Aufwand und Anpassung verbunden. Die zentrale Gleichung eines solchen Phasenwandmodells ist durch die veränderliche Position bzw. der Geschwindigkeit der Phasenwand definiert [223]. Dabei wird in eine lithiumarmen (α) und lithiumreichen (β) Domäne unterschieden. In Abbildung 7.7 ist der schematische Verlauf dieser Phasenwand aus der Arbeit von Kasavajjula et al. [223] gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde

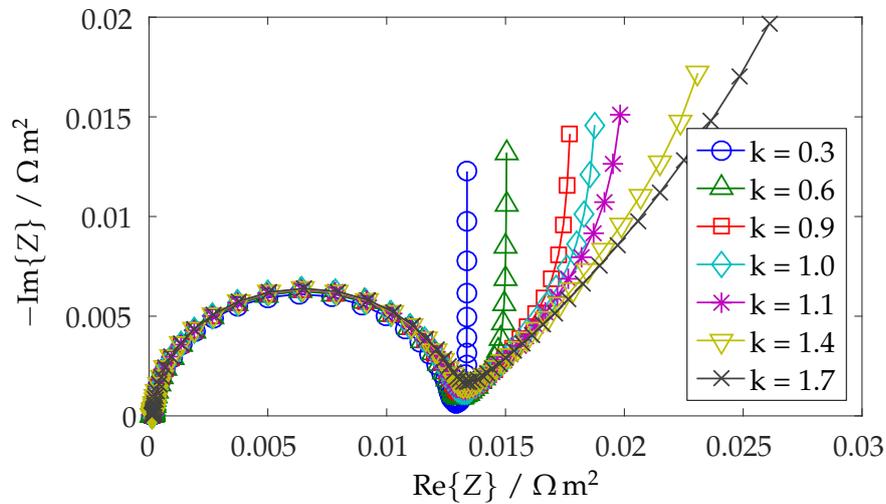


Abbildung 7.8 – Simuliertes Impedanzspektrum einer LFP/Graphit-Rundzelle unter Variation des positiven Partikelradius anhand des Vorfaktors k [200]. Die Einheit der Impedanz bezieht sich auf die laterale Elektrodenfläche.

exemplarisch das Verhalten einer LFP-Elektrode mittels des genannten Phasenwandmodells simuliert. Es zeigt sich, dass insbesondere im Bereich höherer C-Raten die Messungen mit einem solchen Modell besser nachgebildet werden können. Allerdings stellt es eine größere Herausforderung dar, ein solches Modell in eine mehrdimensionale Modellumgebung zu integrieren. Nichtsdestoweniger wäre es unerlässlich für das Verständnis lokaler Verteilungen in LFP-Zellen. Exemplarisch ist in Abbildung 7.6 der Verlauf der Phasenwand während einer Entladung des LFP gegenüber Lithium dargestellt. In diesem Fall wird Lithium in LFP-Elektrode interkaliert und entsprechend wandert die Phasenwand in den Kern des Partikels. Der Kern des Modells ist in Kasavajjula et al. [223] enthalten. Sehr aussagekräftige Literatur zu Simulation, Messung und Theorie zu diesem LFP-Verhalten findet sich in den Referenzen [113,224–231]. Das umfassende Review von Gerbrand Ceders Gruppe am MIT [64] ist ein guter Startpunkt für dieses Thema.

7.4 Impedanzmodellierung

Da die Impedanzspektroskopie eine beliebte Methode zur Zellcharakterisierung ist, liegt der Schritt nahe, das Newman-Modell auch im Frequenzbereich zu analysieren. Die zentrale Stärke, die hierbei zutage tritt, ist die klare Korrelation von Wirkmechanismus zu Phänomen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Parameterstudie an dem Parametersatz einer ANR26650 der Firma A123 Systems Inc. durchgeführt [200]. Dabei wird das gewöhnliche Newman-Modell verwendet und dahingehend angepasst, dass komplexe Randbedingungen zur Abbildung der wechselförmigen Belastung appliziert werden können. Im Wesentlichen ist nur eine Anpassung der Solver-Konfiguration sowie die Veränderung der Randbedingung notwendig, um die wechselförmige Antwort des Newman-Modells auf eine sinusförmige Anregung zu erhalten. Dafür bietet die Software-Umgebung Comsol aber vordefinierte Einstel-

lungen an, sodass innerhalb kurzer Zeit von der Lösung im Zeitbereich auf die Lösung im Frequenzbereich gewechselt werden kann. Diese können ebenfalls sequenziell miteinander verknüpft werden, sodass beispielsweise Analysen, wie in Abschnitt 7.5 dargestellt, durchgeführt werden können. Natürlich muss dabei beachtet werden, dass eine Doppelschicht im Modell implementiert ist, andernfalls kann das charakteristische Elektrodenverhalten nicht nachgebildet werden.

In Abbildung 7.8 ist gezeigt, welchen Einfluss der Partikelradius der positiven Elektrode auf die Variation um den Faktor k hat. Der Basisparametersatz ist der Zelle ANR26650 der Firma A123 Systems Inc. nachempfunden. Hier ist der große Vorteil einer solchen Impedanzanalyse ersichtlich. Einzelne Beiträge im Impedanzspektrum können den verursachenden Parameterschwankungen zugeordnet werden, ohne dass mehrdeutige Überschneidungen verbleiben, wie sie meist bei reiner Interpretation anhand von ersatzschaltbildbasierten Modellen entstehen. Zudem sei angemerkt, dass in dieser Darstellung der ohmsche Beitrag so gering ausfällt, da flächenbezogene Werte dargestellt sind. Das geht auf die Modelldefinition zurück, in der ja unendlich ausgedehnte Elektroden in lateraler Richtung angenommen werden und nur die Information senkrecht zur Schicht relevant ist.

Bis jetzt wurde noch nicht evaluiert, ob der MuDiMod-Ansatz auf eine Impedanzberechnung adaptiert werden kann. Gerade im Hinblick auf die geometrischen Eigenschaften der Impedanz innerhalb von größeren Zellen [203] wäre dieser Punkt allerdings ungeheuer interessant. Vorweg wurde dieser Ansatz aber bereits verwendet, um Relaxationsprozesse bei der Aufnahme von Impedanzspektren nachzuempfinden. Das ist im nachfolgenden Abschnitt gezeigt.

7.5 Relaxationsmodellierung

In der Literatur sind hinsichtlich Relaxationsmodellierung bis heute nur wenige Referenzen zu finden. Während bei experimentellen Untersuchungen exakt diese Themen adressiert wurden [131, 232, 233], zeigt sich in der Modellbildung bis dato nur eine systematische Abhandlung und Charakterisierung von Relaxationseffekten in Lithium-Ionen-Zellen [131]. Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Modell entstanden, das es ermöglicht, das Impedanzspektrum einer Zelle nach einer vorangehenden Konditionierung über die Zeit darzustellen. In Kindermann et al. [131] wird dieses Modell verwendet, um eine Mindestwartezeit abzuleiten, die nach einer Belastung eingehalten werden muss, um reproduzierbare Impedanzdaten zu erhalten. Abbildung 7.9 zeigt den gemessenen (a) und den simulierten Verlauf der Impedanz (b). Ferner wird eine Klassifikation von Relaxationsmechanismen vollzogen, die in intra- und interpartikuläre Pfade unterscheidet (c). Es zeigt sich, dass diese Thema eine große Herausforderung in vielerlei Hinsicht darstellt. Nicht nur im experimentellen Kontext ist das Verständnis der Relaxation unerlässlich, sondern auch im Anwendungsfall für beispielsweise Zustandschätzer ist die Kenntnis der Ausgleichsprozesse unabdingbar. Eine interessante Vorgehensweise könnte die Adaption der lokalen Potenzialmessung auf das Thema der zellinternen Relaxation sein.

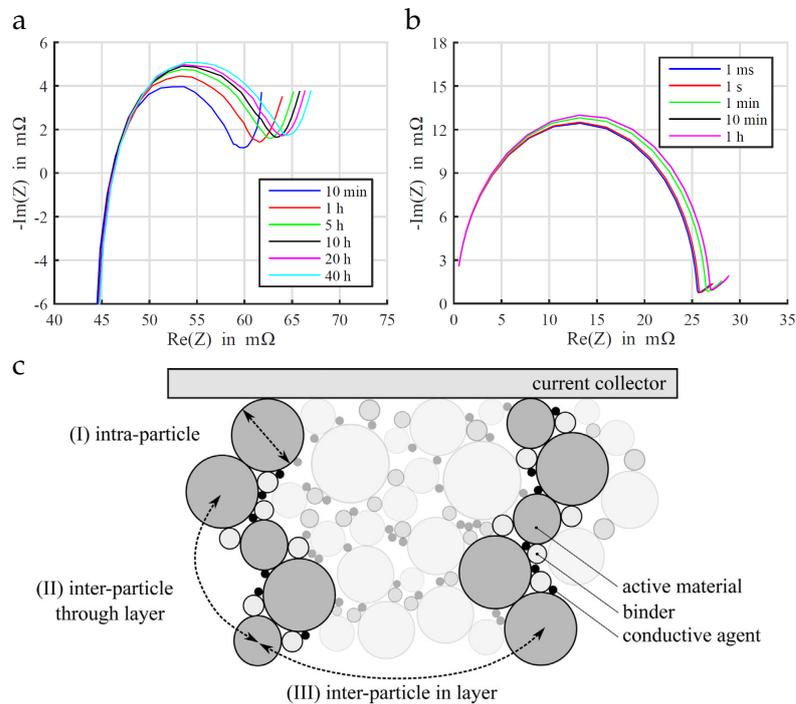


Abbildung 7.9 – Darstellung von Messung (a), Simulation (b) und entwickeltem Gedankenmodell (c) der Impedanzrelaxation [131]. Der ohmsche Widerstand, bedingt durch Tabs, Zuleitung und Stromableiterfolien ist im gezeigten Modell nicht enthalten.

7.6 Einfluss der Ruhespannungskennlinie

Im Kontext der Relaxationsanalyse hat sich schnell gezeigt, dass für den interpartikulären Ausgleichsprozess die Ruhespannungskennlinie entscheidend ist. Diese bestimmt, ob und wie schnell Konzentrationsgefälle von Partikel zu Partikel angeglichen werden. In dieser Arbeit wurde im Rahmen der MuDiMod-Veröffentlichung [169, 196] noch eine Studie der Ruhespannungskennlinien durchgeführt. Es wurden künstliche Profile im Modell der Validierungszelle [169] hinterlegt, um eine Korrelation von Stromdichteverteilung und Steigung in der OCV zu erhalten. Es zeigte sich, dass flache Kennlinien eine besonders hohe Inhomogenität in der Stromdichteverteilung erzeugen und somit die Zelle nicht ideal genutzt wird.

Abbildung 7.10 zeigt die angenommenen Ruhespannungskennlinien, Abbildung 7.11 zeigt die resultierenden Stromdichten entlang der Elektrode. Wie man erkennt, ist im Fall einer konstanten OCV auf der Kathodenseite bei der Hälfte der Entladung die Hälfte des Elektrodenwickels leer, der Rest allerdings noch nahezu voll. Genau diese Effekte sind in Analogie auf das Relaxationsverhalten zu übertragen. Dementsprechend ergibt sich eine Implikation zur Studie OCV-Abhängigkeit von Stromdichteverteilungen sowie Relaxationspfaden.

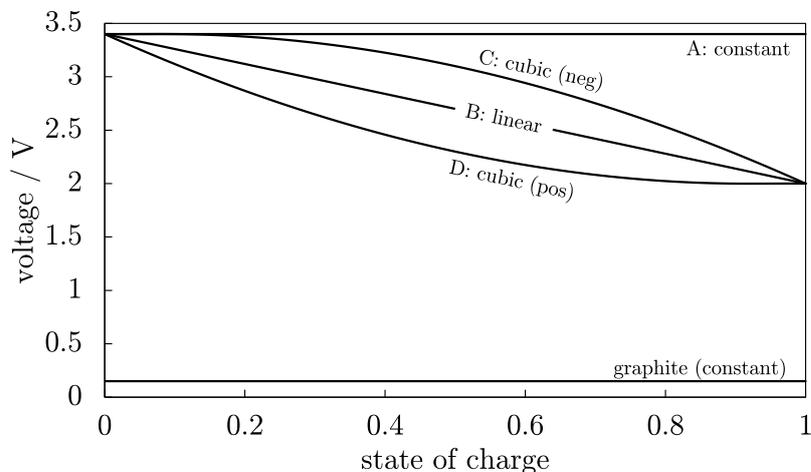


Abbildung 7.10 – Erklärung der künstlichen OCV-Profile, die im Modell [169] hinterlegt werden.

7.7 Alterungsmodellierung

Die Alterungsmodellierung stellt generell eine herausfordernde Thematik dar, da äußerst viele Betriebs- sowie Materialparameter interagieren und eine Prädiktion nahezu unmöglich wird. Der heutige Standard ist: Beschleunigte Alterungsexperimente und Ableitung entsprechend empirischer Alterungskorrelation, häufig auch mittels ersatzschaltbildbasiertem Modell. Auch physikochemische Modelle werden häufiger verwendet, um Alterung zu beschreiben [234–237]. Die damit steigende Anzahl an zu bestimmenden Parametern erleichtert die Darstellung zwar nicht, aber das fundamentale Verständnis der Alterung kann besser analysiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Alterungsmodellierung basierend auf dem eindimensionalen Newman-Modell entstanden [238]. Es wurden verschiedene Alterungsmechanismen implementiert, wobei die Elektrolytzersetzung und Deckschichtbildung bzw. SEI-Bildung als dominante Effekte behandelt wurden. Um ein Gefühl für die Validierbarkeit dieses Modells zu erhalten, wurden die Simulationsdaten gegenüber Messdaten verglichen. Es zeigt sich, dass das Modell in der Lage ist, den Kapazitätsverlust sowie den Anstieg des Zellinnenwiderstands präzise zu beschreiben. Abbildung 7.12 zeigt den entsprechenden Verlauf sowie das Anwachsen der Deckschicht auf der Anode sowie den korrespondierenden Verlust an Porosität. Die Messdaten gehen auf die beschleunigte Alterungsmessung einer NMC/Graphit-Zelle (Molicel IHR18650A) zurück, wobei pro Messprozedur drei Zellen zur statistischen Absicherung verwendet wurden. Das markante Abknicken der gemessenen Verläufe geht auf Lithium Plating im Zellwickel [239, 240] zurück, der von der Simulation nicht abgebildet werden kann. Bis zu diesem zellspezifischen Knick stellt das Modell die Alterung allerdings präzise dar.

In Tabelle 7.1 sind die wesentlichen Gleichungen enthalten, die das Schichtwachstum auf der Anode beschreiben. Grundlegend wird angenommen, dass ein Nebenreaktionsstrom $i_{SEI,neg}$ zur Ladungsbilanz an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt beiträgt. Damit verbunden sind ein Schichtwachstum der SEI sowie ein entsprechender Verlust an Porosität. Im Kontext zur Alterung sind ortsaufgelöste Modelle eine interessante Forschungsthema-

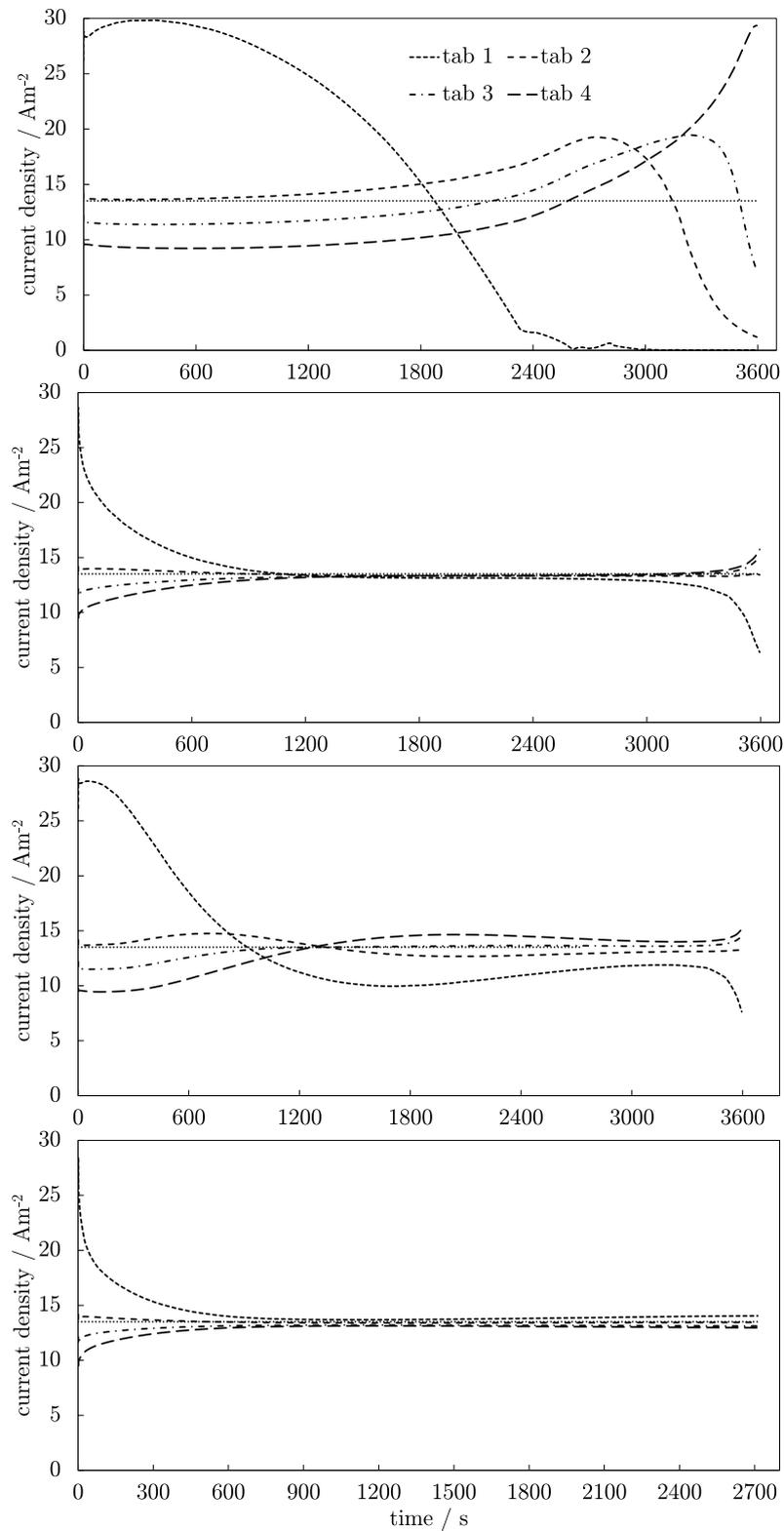


Abbildung 7.11 – Resultierende Stromdichteverteilung der OCV-Analyse, von oben nach unten: Konstant, linear, negativ kubisch, positiv kubisch (siehe Abbildung 7.10). Die Zelle wurde mit einer C-Rate von 1 ($13,45 \text{ A m}^{-2}$) bei 25°C entladen. Gezeigt sind die Stromdichten, die senkrecht zu den Elektroden an den besagten Stellen der Tabs resultieren.

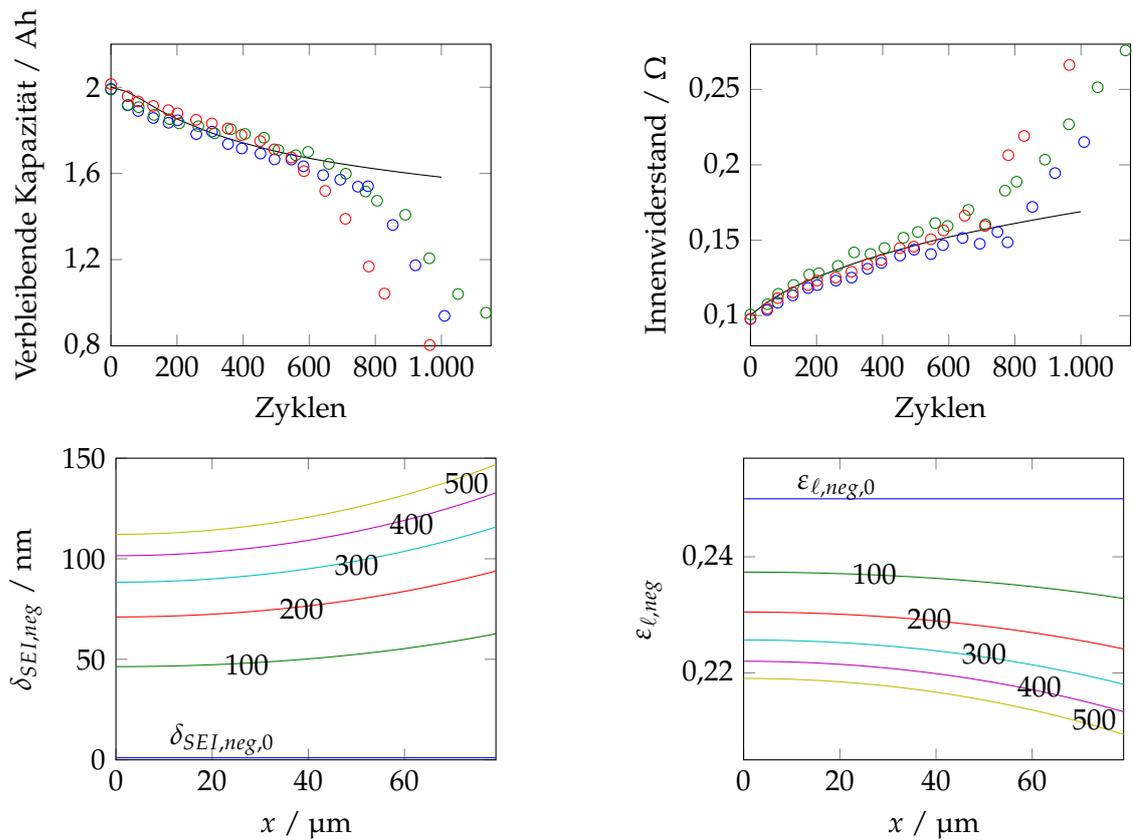


Abbildung 7.12 – Vergleich von Simulation (—) und Messung (○) der verbleibenden Kapazität (links oben) und des Innenwiderstands (rechts oben) einer NMC/Graphit-Zelle mit 2 Ah [238]. Um die Aussagekraft zu erhöhen, wurden stets drei Zellen in jedem Messpunkt verwendet. Das Belastungsmuster sind Vollzyklen mit 1C bei 25 °C. Die verwendete Zelle ist eine Molicel IHR18650A [240]. In den unteren beiden Diagrammen ist links die Simulation der Schichtdicke der SEI und rechts die der Porosität über die Schichtdicke der Graphit-Anode angetragen. Der Parameter entspricht der Zyklenzahl.

Tabelle 7.1 – Modellgleichungen zur Beschreibung des SEI-Wachstums. [238]

Beeinflusste Parameter	Ausdruck
Nebenreaktionsstrom	$i_{SEI,neg} = Fk_{SEI,neg}c_{ref} \left(\frac{c_{s,neg,surf}}{c_{ref}} \right)^{\zeta_{SEI,neg}} \times \exp \left(-\frac{\delta_{SEI,neg}}{\delta_{SEI,neg,ref}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_{SEI,neg}F\eta_{SEI,neg}}{RT} \right)$
Schichtdicke	$\frac{\partial \delta_{SEI,neg}}{\partial t} = \frac{i_{SEI,neg}}{F} V_{m,SEI,neg}$ $\delta_{SEI,neg}(t=0) = \delta_{SEI,neg,0}$
Porosität	$\frac{\partial \varepsilon_{\ell,neg}}{\partial t} = -a_{neg} \frac{\partial \delta_{SEI,neg}}{\partial t}$
Filmwiderstand	$R_{SEI,neg} = \frac{\delta_{SEI,neg}}{\sigma_{SEI,neg}}$
Überpotenzial	$\eta_{neg} = \varphi_{s,neg} - \varphi_{\ell} - E_{eq,neg} - (i_{n,neg} + i_{SEI,neg})R_{SEI,neg}$ $\eta_{SEI,neg} = \varphi_{s,neg} - \varphi_{\ell} - E_{eq,SEI,neg} - (i_{n,neg} + i_{SEI,neg})R_{SEI,neg}$
Verlust an Lithium	$(R_{\ell})_{SEI,neg} = -\frac{a_{neg}i_{SEI,neg}}{F} - c_{\ell} \frac{\partial \varepsilon_{\ell,neg}}{\partial t}$ $(\nabla \mathbf{i}_{\ell})_{SEI,neg} = -a_{neg}i_{SEI,neg}$

tik. Insbesondere in Rundzellen, wo Wickellängen von über einen Meter auftreten können, sind potenzial- und temperaturabhängige Effekte in der Zelle besonders relevant für deren Betrieb über mehrere hundert Zyklen. Das zuvor genannte eindimensionale Alterungsmodell kann 500 Zyklen im Zeitraum von wenigen Stunden berechnen. Aufgrund der Berechnungszeit stellt der MuDiMod-Ansatz dementsprechend keine Alternative als direktes Alterungstool dar. Allerdings bestünde die Möglichkeit, eine spezifische Kopplung von 1D-Alterungsmodell und 3D-MuDiMod-Ansatz zu wählen. Würde man mittels des 3D-Modells die Stromdichteverteilung in der Zelle berechnen, könnten entsprechend der Diskretisierung des MuDiMod in etwa gleich viele 1D-Alterungsmodelle mit den lokalen Betriebsvariablen versehen und berechnet werden. Im 1D-Modell wird eine Alterung für etwa 10 Zyklen berechnet, anschließend werden diese Daten für einen Zyklus in das MuDiMod-Modell übergeben und die resultierende Stromdichteverteilung berechnet. Somit ließen sich lokale Alterungseffekte und deren Entwicklungsprozess mit akzeptablen Rechenaufwand abbilden.

Kernaussagen zur weiterführenden Modellbildung

- Mikrostruktursimulationen sind sinnvoll, wenn automatisiert Geometrie und Anordnung erzeugt werden können – nur so lassen sich systematisch Effekte untersuchen.
- Die Implementierung von Partikelradienverteilungen in das Newman-Modell erlauben präzisere Abbildungen, insbesondere von Relaxationsprozessen – diese Weiterentwicklung ist einfach umzusetzen.
- Phasenwandbewegungen sind schwierig zu modellieren, können aber spezifische Effekte besser nachbilden. Für eine Implementierung in einem orts aufgelösten Ansatz sind Modifikationen notwendig.
- Die Impedanzmodellierung kann insbesondere im Hinblick auf die Relaxation ein mächtiges Tool zur Analyse sein, die auftretenden Effekte sind noch nicht vollständig begriffen.
- Physikochemische Alterungsmodellierung ist anwendbar und in einen orts aufgelösten Ansatz integrierbar – diese Darstellung ist insbesondere für Rundzellen mit langen Elektroden spannend.

8

Zusammenfassung

Den Kern dieser Arbeit stellt die Modellentwicklung eines mehrdimensionalen elektrochemisch-thermischen Modells dar, das in der Lage ist, die wesentlichen Transport- und Reaktionsprozesse einer Lithium-Ionen-Batterie auf mehreren Längenskalen abzubilden.

Die Studie zum Stand der Technik macht eines offensichtlich: Zwar gibt es Ansätze in der Literatur zu mehrdimensionalen Modellen, allerdings haben diese Ansätze zwei zentrale Fragestellungen noch nicht beantwortet. Sind die getätigten Modellannahmen gerechtfertigt? Und wie lassen sich solche Modelle adäquat validieren?

In diesem Kontext wurde in Kapitel 5 die Modellentwicklung beschrieben. Für diesen Zweck wird das Zellkontinuum in mehrere Sub-Modelle diversifiziert, die anschließend wieder gekoppelt werden. Dazu gehören eindimensionale Newman-Modelle zur Beschreibung der Zellschicht, ein zweidimensionales Modell zur Berechnung der Stromdichteverteilung in der Ableiterdomäne sowie ein wahlweise zwei- oder dreidimensionales Modell zur Berechnung der Temperaturverteilung. Basierend auf Ansätzen aus der Gruppe von Newman und Tiedemann sowie Gerver et al. wurde eine Fortentwicklung bezüglich der Kopplung zum thermischen Modell entworfen. Die Skalierungsmethode SVAM ermöglicht die geometrische Entkopplung der Längenskalen und somit eine einfachere Modellimplementierung in der verwendeten FEM-Umgebung. Um dabei die notwendigen Diskretisierungsstufen einzuhalten, wurde eine Analyse der Auswirkungen der Diskretisierung sowohl für die elektrochemisch-elektrische Kopplung als auch für elektro-thermische Kopplung vollzogen. Es zeigt sich, dass die Idee hinter der Modellkopplung, Ableiterpotenziale als Eingangsgröße für die Newman-Modelle zu wählen, ideal ist, da so nur kleine Fehler aufgrund der geringen Potenzienschwankung auftreten. Hierfür wurde die Polarisationskennlinie als Kern der Kopplung identifiziert und charakterisiert. Generell liegen die Genauigkeit und Effizienz des Modells im gewünschten Bereich, das heißt, es wird deutlich weniger Zeit für die Simulation als für die Messung benötigt.

Um den Anwendungsbezug des Modells darzustellen, ist eine Modellvalidierung notwendig (siehe Kapitel 6). Dafür wurde in dieser Arbeit die Methodik der gängigen Modellvalidierung in der Literatur kritisch beleuchtet und entsprechend optimiert. Als Kern zeigt sich hierbei die Kontrolle bzw. Messung thermischer Größen der Batterie, nämlich der Wärmefluss durch die Kontaktierung sowie die Konvektion an der Zelloberfläche. Eine für diesen Zweck entworfene Messumgebung wurde aufgebaut und charakterisiert. Es zeigt sich, dass das thermische Verhalten der Zelle maßgeblich von den Wärmeleitungseigenschaften der Beschaltung abhängt und nicht direkt in der elektrischen Messantwort nachzuvollziehen ist. Daraus ergibt sich eine klare Implikation hinsichtlich der Vergleichbarkeit unabhängiger Messdaten in unbekanntem thermischen Umgebungen – diese können nicht verglichen werden und stellen keine Referenz für die Modellvalidierung dar.

Die Idee der lokalen Potenziale wurde in dieser Arbeit diskutiert. Dabei geht es darum, durch zusätzlich eingebrachte Potenzialmessstellen an den Stromableiterfolien die Auflösung der Messvariable *Zellspannung* zu erhöhen und somit bessere Aussagen über die Stromdichteverteilung entlang der Elektroden treffen zu können. Mittels modifizierter kommerzieller Zellen konnte die Idee umgesetzt und die entwickelte Modellumgebung validiert werden. Zwar ist die dortige Auflösung von vier Messstellen noch gering, stellt allerdings im Kontrast zu üblichen Messmethoden eine deutliche Verbesserung dar. Es zeigt sich, dass das Modell in der Lage ist, den charakteristischen Potenzialverlauf der Messung nachzubilden. Gerade bei höheren C-Raten können aber noch Abweichungen auftreten. Hierbei konnte im Rahmen der Diskussion identifiziert werden, dass die Überlagerung der Parameterabhängigkeiten zum Ladezustand und zur Temperatur eindeutige Zuweisungen unerkennbar machen und somit Fehlinterpretationen für Parameterkennfelder resultieren.

Um diesem Missstand entgegenzuwirken, wurde abschließend zum Thema Modellvalidierung der Entwurf einer spezifischen Prototypzelle diskutiert. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um eine einlagige Zelle, die möglichst viele Potenzialmessstellen enthält und wegen ihrer geringen Masse im Verhältnis zur Oberfläche kaum Eigenerwärmung erfährt. Damit könnte die irreführende Temperaturabhängigkeit kontrolliert werden, um die Anpassung stark in der Literatur variierender Parameter, wie beispielsweise die Reaktionsratenkonstante, präziser zu gestalten. Die Ergebnisse dieser Multi-Tab-Zelle zeigen, dass der Modellansatz in der Lage ist, bei verschiedenen C-Raten und Temperaturen die Spannungsverläufe genau nachzubilden. Die daraus errechnete Stromdichteverteilung gibt Aufschluss über die Inhomogenität und den Verlust nicht genutzten Aktivmaterials während einer Entladung. Als charakteristische Größe wurde für diese Zelle eine Inhomogenität im Ladezustand von 1,2 % identifiziert. Das gilt für eine Entladung bei 2C und bei 40 °C sowie bei einseitig beschichteten Elektroden mit einer Länge von 50 cm. Ferner ist als zentrales Ergebnis zu vermerken, dass Zellen bei höherer Temperatur inhomogener entladen werden, wobei die Inhomogenität am Ende der Entladung teilweise bestehen bleibt.

Abgeschlossen wird der inhaltliche Teil mit Kapitel 7, das Möglichkeiten darstellt, wie die Modellumgebung um spezifische Fähigkeiten erweitert werden könnte. Dazu gehören Impedanzsimulationen, Mehrpartikeldarstellungen oder Phasenwandbewegungen. Ferner sind Relaxations- und Alterungsuntersuchungen sowie die Nachbildung einer Mikrostruktur dargestellt.

Für weiterführende Arbeiten könnten folgende Punkte diskutiert werden:

- Die Parameterstudie hat identifiziert, dass wesentliche Parameter wie die Reaktionsratenkonstante oder die Festkörper-Diffusionskonstante in Literaturangaben stark schwanken. Hier kristallisiert sich ein deutlicher Messbedarf heraus, der insbesondere die Elektrodenkinetik sowie den Massentransport in den Partikeln beinhaltet.
- Die Relaxationsprozesse innerhalb einer Lithium-Ionen-Zelle können mit der MuDiMod-Umgebung nur bedingt abgebildet werden, da keine Massenflüsse in lateraler Richtung zu den Elektroden angenommen werden. Hier könnten fortführende Arbeiten anschließen und das Thema Massenbilanz ergänzen, was ferner einen Effekt auf die Relaxationsabbildung hat.
- Hinsichtlich der Kopplungsmethodik wäre es denkbar, interpolierte Werte anstelle von gemittelten Werten für die elektrochemisch-elektrische Kopplung zu verwenden. Das würde nicht nur die Darstellungsform, sondern vermutlich auch die Modellstabilität für Grenzbereiche ausweiten.
- Bei der Modellvalidierung zeigte sich, dass es scheinbar einen nicht-linearen Effekt bei der Erwärmung des positiven Tabs gibt, der hingegen nicht beim negativen Tab zu sehen ist. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um materialspezifische Effekte oberflächlicher Oxide handelt. Eine genauere Untersuchung ist sehr wichtig, da dieser Effekt größere Implikationen für die Materialauswahl von Tab und Kontaktierung mit sich bringen kann.
- Der konsequente Schritt zur Analyse der Stromdichteverteilung ist, einen Temperaturgradienten auf die Multi-Tab-Zelle aufzuprägen. Anhand dessen könnte gezielt analysiert werden, inwiefern Kühlungstopologien der gleichmäßigen Nutzung zuspielden oder entgegenwirken.
- Die Analyse der Multi-Tab-Zelle könnte auf den Frequenzbereich ausgedehnt werden, sodass genauer verstanden werden kann, welche Beiträge zum Impedanzspektrum von der Geometrie der Elektroden ausgehen.

Referenzen

- [1] Reiner Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [2] Thomas B. Reddy und David Linden. *Linden's Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, New York, 4. Auflage, 2011.
- [3] Bruno Scrosati und Jürgen Garche. *Lithium batteries: Status, prospects and future*. Journal of Power Sources, 195(9):2419–2430, 2010.
- [4] Claus Daniel und Jürgen O. Besenhard. *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2. Auflage, 2011.
- [5] Robert A. Huggins. *Advanced batteries: Materials science aspects*. Springer, New York and London, 2009.
- [6] J. M. Tarascon und M. Armand. *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 414(6861):359–367, 2001.
- [7] Sheng Shui Zhang. *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. Special issue including selected papers from the International Power Sources Symposium 2005 together with regular papers, 162(2):1379–1394, 2006.
- [8] AUVAC. <http://auvac.org/newsitems/view/1082> (aufgerufen am 26.09.2016).
- [9] P. W. Atkins und Julio de Paula. *Atkins' Physical chemistry*. Oxford University Press, Oxford and New York, 9. Auflage, 2010.
- [10] Vladimir Sergeevich Bagotsky. *Fundamentals of electrochemistry*. The Electrochemical Society series. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2. Auflage, 2006.
- [11] Carl H. Hamann und Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2005.
- [12] Allen J. Bard, György Inzelt und F. Scholz. *Electrochemical dictionary*. Springer, Berlin, 2008.
- [13] John S. Newman und Karen E. Thomas-Alyea. *Electrochemical systems*. J. Wiley, Hoboken, NJ, 3. Auflage, 2004.
- [14] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee und Gleb Yushin. *Li-ion battery materials: Present and future*. Materials Today, 18(5):252–264, 2015.
- [15] John B. Goodenough und Youngsik Kim. *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials, 22(3):587–603, 2010.

- [16] Jaephil Cho, Young-Woon Kim, Byoungsoo Kim, Joon-Gon Lee und Byungwoo Park. *A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with $AlPO_4$ nanoparticles*. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 42(14):1618–1621, 2003.
- [17] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder und Kristin A. Persson. *Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*. *APL Materials*, 1(1):11002, 2013.
- [18] Feng Lin, Isaac M. Markus, Dennis Nordlund, Tsu-Chien Weng, Mark D. Asta, Huolin L. Xin und Marca M. Doeff. *Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries*. *Nature communications*, 5:3529, 2014.
- [19] Surendra K. Martha, Ortal Haik, Ella Zinigrad, Ivan Exnar, Thierry Drezen, James H. Miners und Doron Aurbach. *On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(10):A1115, 2011.
- [20] Chong S. Yoon, Moon Ho Choi, Byung-Beom Lim, Eung-Ju Lee und Yang-Kook Sun. *Review—High-Capacity $Li[Ni_{1-x}Co_{x/2}Mn_{x/2}]O_2$ ($x = 0.1, 0.05, 0$) Cathodes for Next-Generation Li-Ion Battery*. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14):A2483–A2489, 2015.
- [21] Wolfgang Polifke und Jan Kopitz. *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson Studium, 2. Auflage, 2009.
- [22] Christian Grossmann, Hans-Gorg Roos und Martin Stynes. *Numerical Treatment of Partial Differential Equations: Translated and revised by Martin Stynes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [23] Singiresu S. Rao. *The finite element method in engineering*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 5. Auflage, 2011.
- [24] Junuthula Narasimha Reddy. *An introduction to the finite element method*. McGraw-Hill series in mechanical engineering. Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [25] Lawrence C. Evans. *Partial differential equations*. American Mathematical Society, 2. Auflage, 2010.
- [26] ANSYS Inc.: Ansys Workbench. <http://www.ansys.com/> (aufgerufen am 21.11.2016).
- [27] CD-Adapco: STAR-CCM+. <http://www.cd-adapco.com/products/star-ccm%20AE> (aufgerufen am 21.11.2016).
- [28] COMSOL AB: COMSOL Multiphysics. <https://www.comsol.de/> (aufgerufen am 21.11.2016).
- [29] Mathworks Inc.: Matlab. <http://de.mathworks.com/products/matlab/> (aufgerufen am 21.11.2016).
- [30] Georg Bauer. *A Coupled Finite Element Approach for Electrochemical Systems*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Numerische Mechanik, 2012.

- [31] Madeleine F. Dupont und Scott W. Donne. *Separating Faradaic and Non-Faradaic Charge Storage Contributions in Activated Carbon Electrochemical Capacitors Using Electrochemical Methods: I. Step Potential Electrochemical Spectroscopy*. Journal of The Electrochemical Society, 162(7):A1246–A1254, 2015.
- [32] Cynthia G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam and Boston, 1. Auflage, 2007.
- [33] Marc Doyle, Thomas F. Fuller und John Newman. *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 140(6):1526–1533, 1993.
- [34] Thomas F. Fuller, Marc Doyle und John Newman. *Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 141(1):1–10, 1994.
- [35] M. Safari und C. Delacourt. *Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 158(5):A562–A571, 2011.
- [36] Athinthra Krishnaswamy Sethurajan, Sergey A. Krachkovskiy, Ion C. Halalay, Gillian R. Goward und Bartosz Protas. *Accurate Characterization of Ion Transport Properties in Binary Symmetric Electrolytes Using In Situ NMR Imaging and Inverse Modeling*. The Journal of Physical Chemistry B, 119(37):12238–12248, 2015.
- [37] P. Debye und E. Hückel. *Physikalische Zeitschrift*, 24:185–206, 1923.
- [38] F. Scholz und A. M. Bond. *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*. Springer, Heidelberg and New York, 2. Auflage, 2010.
- [39] Edmund J. F. Dickinson, Juan G. Limon-Petersen und Richard G. Compton. *The electroneutrality approximation in electrochemistry*. Journal of Solid State Electrochemistry, 15(7):1335–1345, 2011.
- [40] Lars Ole Valoen und Jan N. Reimers. *Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 152(5):A882–A891, 2005.
- [41] Johannes Landesfeind, Andreas Ehrl, Maximilian Graf, Wolfgang A. Wall und Hubert A. Gasteiger. *Direct Electrochemical Determination of Thermodynamic Factors in Aprotic Binary Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 163(7):A1254–A1264, 2016.
- [42] Antonio Doménech-Carbó. *Electrochemistry of porous materials*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- [43] Lihua Shen und Zhangxin Chen. *Critical review of the impact of tortuosity on diffusion*. Chemical Engineering Science, 62(14):3748–3755, 2007.
- [44] S. J. Cooper, D. S. Eastwood, J. Gelb, G. Damblanc, D.J.L. Brett, R. S. Bradley, P. J. Withers, P. D. Lee, A. J. Marquis, N. P. Brandon und P. R. Shearing. *Image based modelling of microstructural heterogeneity in LiFePO₄ electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 247:1033–1039, 2014.
- [45] Ding-Wen Chung, Paul R. Shearing, Nigel P. Brandon, Stephen J. Harris und García, R. Edwin. *Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 161(3):A422–A430, 2014.

- [46] Maira Indrikova, Stephan Grunwald, Frederik Golks, Andreas Netz, Bastian Westphal und Arno Kwade. *The Morphology of Battery Electrodes with the Focus of the Conductive Additives Paths*. Journal of The Electrochemical Society, 162(10):A2021–A2025, 2015.
- [47] Koji Kitada, Haruno Murayama, Katsutoshi Fukuda, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi und Eiichiro Matsubara. *Factors determining the packing-limitation of active materials in the composite electrode of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 301:11–17, 2016.
- [48] Seongkoo Cho, Chien-Fan Chen und Partha P. Mukherjee. *Influence of Microstructure on Impedance Response in Intercalation Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 162(7):A1202–A1214, 2015.
- [49] Madeleine Smith, García, R. Edwin und Quinn C. Horn. *The Effect of Microstructure on the Galvanostatic Discharge of Graphite Anode Electrodes in LiCoO₂-Based Rocking-Chair Rechargeable Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 156(11):A896–A904, 2009.
- [50] S. Lueth, U. S. Sauter und W. G. Bessler. *An Agglomerate Model of Lithium-Ion Battery Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 163(2):A210–A222, 2015.
- [51] M. Ender, J. Joos, T. Carraro und E. Ivers-Tiffée. *Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography*. Journal of The Electrochemical Society, 159(7):A972–A980, 2012.
- [52] Martin Ebner und Vanessa Wood. *Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 162(2):A3064–A3070, 2015.
- [53] J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou und N. Wu. *An Analytical Three-Scale Impedance Model for Porous Electrode with Agglomerates in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 162(4):A585–A595, 2015.
- [54] D. Miranda, C. M. Costa, A. M. Almeida und S. Lanceros-Méndez. *Modeling separator membranes physical characteristics for optimized lithium ion battery performance*. Solid State Ionics, 278(0):78–84, 2015.
- [55] Rue, Robert E. De La und Charles W. Tobias. *On the Conductivity of Dispersions*. Journal of The Electrochemical Society, 106(9):827–833, 1959.
- [56] Bruggeman, D. A. G. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Annalen der Physik, 416(7):636–664, 1935.
- [57] Lihua Shen und Zhangxin Chen. *Critical review of the impact of tortuosity on diffusion*. Chemical Engineering Science, 62:3748–3755, 2007.
- [58] Indrajeet V. Thorat, David E. Stephenson, Nathan A. Zacharias, Karim Zaghbi, John N. Harb und Dean R. Wheeler. *Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials*. Journal of Power Sources, 188:592–600, 2009.
- [59] Johannes Landesfeind, Johannes Hattendorff, Andreas Ehrl, Wolfgang A. Wall und Hubert A. Gasteiger. *Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy*. Journal of The Electrochemical Society, 163(7):A1373–A1387, 2016.

- [60] D.A.G. Bruggeman. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. *Annalen der Physik*, 24:636, 1935.
- [61] Michael J. Martínez, Sirivatch Shimpalee und J. W. van Zee. *Measurement of MacMullin Numbers for PEMFC Gas-Diffusion Media*. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1):B80, 2009.
- [62] Michael J. Martínez-Rodríguez, Tong Cui, Sirivatch Shimpalee, Supapan Seraphin, Binh Duong und J. W. van Zee. *Effect of microporous layer on MacMullin number of carbon paper gas diffusion layer*. *Journal of Power Sources*, 207:91–100, 2012.
- [63] A. Latz und J. Zausch. *Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 196(6):3296–3302, 2011.
- [64] R. Malik, A. Abdellahi und G. Ceder. *A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(5):A3179–A3197, 2013.
- [65] D. Bernardi, E. Pawlikowski und J. Newman. *A General Energy Balance for Battery Systems*. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(1):5–12, 1985.
- [66] Lin Rao und John Newman. *Heat-Generation Rate and General Energy Balance for Insertion Battery Systems*. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8):2697–2704, 1997.
- [67] Todd Bandhauer, Srinivas Garimella und Thomas F. Fuller. *Electrochemical-Thermal Modeling to Evaluate Battery Thermal Management Strategies: I. Side Cooling*. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1):A125–A136, 2015.
- [68] Todd Bandhauer, Srinivas Garimella und Thomas F. Fuller. *Electrochemical-Thermal Modeling to Evaluate Battery Thermal Management Strategies: II. Edge and Internal Cooling*. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1):A137–A148, 2015.
- [69] Bin Wu, Zhe Li und Jianbo Zhang. *Thermal Design for the Pouch-Type Large-Format Lithium-Ion Batteries: I. Thermo-Electrical Modeling and Origins of Temperature Non-Uniformity*. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1):A181–A191, 2015.
- [70] S. J. Drake, M. Martin, D. A. Wetz, J. K. Ostanek, S. P. Miller, J. M. Heinzl und A. Jain. *Heat generation rate measurement in a Li-ion cell at large C-rates through temperature and heat flux measurements*. *Journal of Power Sources*, 2015.
- [71] Todd M. Bandhauer, Srinivas Garimella und Thomas F. Fuller. *Temperature-dependent electrochemical heat generation in a commercial lithium-ion battery*. *Journal of Power Sources*, 247(0):618–628, 2014.
- [72] Rui Zhao, Sijie Zhang, Jie Liu und Junjie Gu. *A review of thermal performance improving methods of lithium ion battery: Electrode modification and thermal management system*. *Journal of Power Sources*, 299:557–577, 2015.
- [73] Todd M. Bandhauer, Srinivas Garimella und Thomas F. Fuller. *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(3):R1, 2011.

- [74] K. Shah, S. J. Drake, D. A. Wetz, J. K. Ostanek, S. P. Miller, J. M. Heinzl und A. Jain. *An experimentally validated transient thermal model for cylindrical Li-ion cells*. Journal of Power Sources, 271:262–268, 2014.
- [75] G. Vertiz, M. Oyarbide, H. Macicior, O. Miguel, I. Cantero, Fernandez de Arroiabe, P. und I. Ulacia. *Thermal characterization of large size lithium-ion pouch cell based on 1d electro-thermal model*. Journal of Power Sources, 272:476–484, 2014.
- [76] C. Veth, D. Dragicevic und C. Merten. *Thermal characterizations of a large-format lithium ion cell focused on high current discharges*. Journal of Power Sources, 267:760–769, 2014.
- [77] Meng Xiao und Song-Yul Choe. *Theoretical and experimental analysis of heat generations of a pouch type LiMn₂O₄/carbon high power Li-polymer battery*. Journal of Power Sources, 241:46–55, 2013.
- [78] Jingzhi Xun, Rui Liu und Kui Jiao. *Numerical and analytical modeling of lithium ion battery thermal behaviors with different cooling designs*. Journal of Power Sources, 233:47–61, 2013.
- [79] Meng Guo, Godfrey Sikha und Ralph E. White. *Single-Particle Model for a Lithium-Ion Cell: Thermal Behavior*. Journal of The Electrochemical Society, 158(2):A122–A132, 2011.
- [80] Meng Guo und Ralph E. White. *Thermal Model for Lithium Ion Battery Pack with Mixed Parallel and Series Configuration*. Journal of The Electrochemical Society, 158(10):A1166–A1176, 2011.
- [81] Christophe Forgez, Dinh Vinh Do, Guy Friedrich, Mathieu Morcrette und Charles Delacourt. *Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery*. Journal of Power Sources, 195(9):2961–2968, 2010.
- [82] Karthikeyan Kumaresan, Godfrey Sikha und Ralph E. White. *Thermal Model for a Li-Ion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 155(2):A164, 2008.
- [83] Shin-Chih Chen, Yung-Yun Wang und Chi-Chao Wan. *Thermal Analysis of Spirally Wound Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 153(4):A637–A648, 2006.
- [84] Kazuo Onda, Takamasa Ohshima, Masato Nakayama, Kenichi Fukuda und Takuto Araki. *Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles*. Journal of Power Sources, 158(1):535–542, 2006.
- [85] K. Smith und C.Y. Wang. *Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles*. Journal of Power Sources, 160(1):662–673, 2006.
- [86] Jianfeng Wang, James K. Carson, Mike F. North und Donald J. Cleland. *A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 49(17-18):3075–3083, 2006.
- [87] S.C. Chen, C.C. Wan und Y.Y. Wang. *Thermal analysis of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 140(1):111–124, 2005.
- [88] Andrew Mills und Said Al-Hallaj. *Simulation of passive thermal management system for lithium-ion battery packs*. Journal of Power Sources, 141(2):307–315, 2005.

- [89] John Newman, Karen E. Thomas, Hooman Hafezi und Dean R. Wheeler. *Modeling of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 119-121:838–843, 2003.
- [90] Venkat Srinivasan und C. Y. Wang. *Analysis of Electrochemical and Thermal Behavior of Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 150(1):A98–A106, 2003.
- [91] Mao-Sung Wu, K.H Liu, Yung-Yun Wang und Chi-Chao Wan. *Heat dissipation design for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 109(1):160–166, 2002.
- [92] Noboru Sato. *Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles*. Journal of Power Sources, 99(1-2):70–77, 2001.
- [93] Li Song und James W. Evans. *Electrochemical-Thermal Model of Lithium Polymer Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 147(6):2086–2095, 2000.
- [94] S. Al Hallaj, H. Maleki, J. S. Hong und J. R. Selmán. *Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 83(1-2):1–8, 1999.
- [95] Gerardine G. Botte, Bradley A. Johnson und Ralph E. White. *Influence of Some Design Variables on the Thermal Behavior of a Lithium-Ion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 146(3):914–923, 1999.
- [96] Carolyn R. Pals und John Newman. *Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery: I. Discharge Behavior of a Single Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 142(10):3274–3281, 1995.
- [97] Carolyn R. Pals und John Newman. *Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery: II. Temperature Profiles in a Cell Stack*. Journal of The Electrochemical Society, 142(10):3282–3288, 1995.
- [98] Yufei Chen und James W. Evans. *Thermal analysis of lithium polymer electrolyte batteries by a two dimensional model—thermal behaviour and design optimization*. Electrochimica Acta, 39(4):517–526, 1994.
- [99] Yufei Chen und James W. Evans. *Three-Dimensional Thermal Modeling of Lithium-Polymer Batteries under Galvanostatic Discharge and Dynamic Power Profile*. Journal of The Electrochemical Society, 141(11):2947–2955, 1994.
- [100] Yufei Chen und James W. Evans. *Heat Transfer Phenomena in Lithium/Polymer-Electrolyte Batteries for Electric Vehicle Application*. Journal of The Electrochemical Society, 140(7):1833–1838, 1993.
- [101] Peter Stephan. *Wärme und verschiedene Arten der Wärmeübertragung*. In VDI-Wärmeatlas, Kapitel B1, Seiten 17–22. Springer Berlin Heidelberg, 11. Auflage, 2013.
- [102] Volker Gnielinski. *Längsumströmte ebene Wände*. In VDI-Wärmeatlas, Kapitel G4, Seiten 805–808. Springer Berlin Heidelberg, 11. Auflage, 2013.
- [103] Peter von Böckh. *Wärmeübertragung*. Springer Berlin Heidelberg, 5. Auflage, 2014.
- [104] W. B. Gu und C. Y. Wang. *Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems*. Journal of The Electrochemical Society, 147(8):2910–2922, 2000.

- [105] Kyu-Jin Lee, Kandler Smith, Ahmad Pesaran und Gi-Heon Kim. *Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 241(0):20–32, 2013.
- [106] Gi-Heon Kim, Kandler Smith, Kyu-Jin Lee, Shriram Santhanagopalan und Ahmad Pesaran. *Multi-Domain Modeling of Lithium-Ion Batteries Encompassing Multi-Physics in Varied Length Scales*. Journal of The Electrochemical Society, 158(8):A955–A969, 2011.
- [107] John S. Newman und Charles W. Tobias. *Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 109(12):1183–1191, 1962.
- [108] John Newman und William Tiedemann. *Porous-electrode theory with battery applications*. AIChE Journal, 21(1):25–41, 1975.
- [109] Ramin Masoudi, Thomas Uchida und John McPhee. *Parameter estimation of an electrochemistry-based lithium-ion battery model*. Journal of Power Sources, 291(0):215–224, 2015.
- [110] A. Salvadori, D. Grazioli, Geers, M. G. D., D. Danilov und P. H. L. Notten. *A multiscale-compatible approach in modeling ionic transport in the electrolyte of Lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 293:892–911, 2015.
- [111] A. Salvadori, D. Grazioli, M. Magri, Geers, M. G. D., D. Danilov und P. H. L. Notten. *On the role of saturation in modeling ionic transport in the electrolyte of Lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 294:696–710, 2015.
- [112] Rajeswari Chandrasekaran. *Quantification of contributions to the cell overpotential during galvanostatic discharge of a lithium-ion cell*. Journal of Power Sources, 262:501–513, 2014.
- [113] M. Farkhondeh, M. Safari, M. Pritzker, M. Fowler, Taeyoung Han, Jasmine Wang und C. Delacourt. *Full-Range Simulation of a Commercial LiFePO₄ Electrode Accounting for Bulk and Surface Effects: A Comparative Analysis*. Journal of The Electrochemical Society, 161(3):A201–A212, 2014.
- [114] Shao-Ling Wu, Anna E. Javier, Didier Devaux, Nitash P. Balsara und Venkat Srinivasan. *Discharge Characteristics of Lithium Battery Electrodes with a Semiconducting Polymer Studied by Continuum Modeling and Experiment*. Journal of The Electrochemical Society, 161(12):A1836–A1843, 2014.
- [115] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee und X. He. *Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery*. Journal of Power Sources, 199(1):227–238, 2012.
- [116] Saeed Khaleghi Rahimian, Sean Rayman und Ralph E. White. *Comparison of single particle and equivalent circuit analog models for a lithium-ion cell*. Journal of Power Sources, 196(20):8450–8462, 2011.
- [117] Dennis Dees, Evren Gunen, Daniel Abraham, Andrew Jansen und Jai Prakash. *Electrochemical Modeling of Lithium-Ion Positive Electrodes during Hybrid Pulse Power Characterization Tests*. Journal of The Electrochemical Society, 155(8):A603–A613, 2008.
- [118] Parthasarathy M. Gomadam, John W. Weidner, Roger A. Dougal und Ralph E. White. *Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems*. Journal of Power Sources, 110(2):267–284, 2002.

- [119] Rajeswari Chandrasekaran. *Quantification of bottlenecks to fast charging of lithium-ion-insertion cells for electric vehicles*. *Journal of Power Sources*, 271:622–632.
- [120] Long Cai und Ralph E. White. *Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software*. *Journal of Power Sources*, 196(14):5985–5989, 2011.
- [121] John Newman. *FORTTRAN Programs for the Simulation of Electrochemical Systems (Dualfoil)* <http://www.cchem.berkeley.edu/jsngrp/fortran.html> (aufgerufen am 21.11.2016).
- [122] Marc C. Doyle. *Design and Simulation of Lithium Rechargeable Batteries*. Dissertation, University of California, Berkeley, 1995.
- [123] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz und J.-M. Tarascon. *Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1):1890–1903, 1996.
- [124] Thomas F. Fuller, Marc Doyle und John Newman. *Relaxation Phenomena in Lithium-Ion-Insertion Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(4):982–990, 1994.
- [125] Yufei Chen und James W. Evans. *Thermal Analysis of Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(9):2708–2712, 1996.
- [126] Godfrey Sikha und Ralph E. White. *Analytical Expression for the Impedance Response for a Lithium-Ion Cell*. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(12):A893–A902, 2008.
- [127] Niklas Mellgren, Shelley Brown, Michael Vynnycky und Göran Lindbergh. *Impedance as a Tool for Investigating Aging in Lithium-Ion Porous Electrodes: I. Physically Based Electrochemical Model*. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(4):A304–A319, 2008.
- [128] Shelley Brown, Niklas Mellgren, Michael Vynnycky und Göran Lindbergh. *Impedance as a Tool for Investigating Aging in Lithium-Ion Porous Electrodes: II. Positive Electrode Examination*. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(4):A320–A338, 2008.
- [129] Kevin G. Gallagher, Paul A. Nelson und Dennis W. Dees. *Simplified calculation of the area specific impedance for battery design*. *Journal of Power Sources*, 196(4):2289–2297, 2011.
- [130] Simon Tippmann, Daniel Walper, Luis Balboa, Bernd Spier und Wolfgang G. Bessler. *Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior*. *Journal of Power Sources*, 252:305–316, 2014.
- [131] Frank M. Kindermann, Andreas Noel, Simon V. Erhard und Andreas Jossen. *Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements*. *Electrochimica Acta*, 185:107–116, 2015.
- [132] Jun Huang, Zhe Li, Hao Ge und Jianbo Zhang. *Analytical Solution to the Impedance of Electrode/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(13):A7037–A7048, 2015.
- [133] Jun Huang, Hao Ge, Zhe Li und Jianbo Zhang. *Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Three-Electrode Lithium-Ion Battery during Pulse Charge and Discharge*. *Electrochimica Acta*, 176:311–320, 2015.

- [134] Yoshinao Hoshi, Yuki Narita, Keiichiro Honda, Tomomi Ohtaki, Isao Shitanda und Masayuki Itagaki. *Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method*. Journal of Power Sources, 288(0):168–175, 2015.
- [135] J. Wu, Venkat Srinivasan, J. Xu und C. Y. Wang. *Newton-Krylov-Multigrid Algorithms for Battery Simulation*. Journal of The Electrochemical Society, 149(10):A1342–A1348, 2002.
- [136] Sarah G. Stewart, Venkat Srinivasan und John Newman. *Modeling the Performance of Lithium-Ion Batteries and Capacitors during Hybrid-Electric-Vehicle Operation*. Journal of The Electrochemical Society, 155(9):A664–A671, 2008.
- [137] Cai Long und E. White Ralph. *An Efficient Electrochemical–Thermal Model for a Lithium-Ion Cell by Using the Proper Orthogonal Decomposition Method*. Journal of The Electrochemical Society, 157(11):A1188–A1195, 2010.
- [138] Meng Guo und Ralph E. White. *An approximate solution for solid-phase diffusion in a spherical particle in physics-based Li-ion cell models*. Journal of Power Sources, 2011.
- [139] V. Senthil Kumar. *Reduced order model for a lithium ion cell with uniform reaction rate approximation*. Journal of Power Sources, 222:426–441, 2013.
- [140] Xueyan Li, Meng Xiao und Song-Yul Choe. *Reduced order model (ROM) of a pouch type lithium polymer battery based on electrochemical thermal principles for real time applications*. Electrochimica Acta, 97:66–78, 2013.
- [141] Jocelyn Sabatier, Mathieu Merveillaut, Junior Mbala Francisco, Franck Guillemard und Denis Porcelatto. *Lithium-ion batteries modeling involving fractional differentiation*. Journal of Power Sources, 262:36–43, 2014.
- [142] Jürgen Remmlinger, Simon Tippmann, Michael Buchholz und Klaus Dietmayer. *Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: Model reduction and application*. Journal of Power Sources, 254:268–276, 2014.
- [143] Wenbo Du, Nansi Xue, Wei Shyy und Martins, Joaquim R. R. A. *A Surrogate-Based Multi-Scale Model for Mass Transport and Electrochemical Kinetics in Lithium-Ion Battery Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 161(8):E3086–E3096, 2014.
- [144] Wei Lai und Francesco Ciucci. *Mathematical modeling of porous battery electrodes—Revisit of Newman’s model*. Electrochimica Acta, 56(11):4369–4377, 2011.
- [145] Andrew M. Colclasure und Robert J. Kee. *Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 55(28):8960–8973, 2010.
- [146] Moses Ender. *An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes*. Journal of Power Sources, 282:572–580, 2015.
- [147] Seunghun Jung. *Mathematical model of lithium-ion batteries with blended-electrode system*. Journal of Power Sources, 264(0):184–194, 2014.
- [148] M. Safari und C. Delacourt. *Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence*. Journal of The Electrochemical Society, 158(2):A63–A73, 2011.

- [149] Paul Albertus, Jake Christensen und John Newman. *Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 156(7):A606–A618, 2009.
- [150] Wolfgang Dreyer, Janko Jamnik, Clemens Gohlke, Robert Huth, Jože Moškon und Miran Gaberšček. *The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries*. Nature Materials, 9(5):448–453, 2010.
- [151] William Tiedemann und John Newman. *Potential and Current Distribution in Electrochemical Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 140(7):1961–1968, 1993.
- [152] H. Gu. *Mathematical Analysis of a Zn/NiOOH Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 130(7):1459–1464, 1983.
- [153] Ki Hyun Kwon, Chee Burm Shin, Tae Hyuk Kang und Chi-Su Kim. *A two-dimensional modeling of a lithium-polymer battery*. Journal of Power Sources, 163(1):151–157, 2006.
- [154] Ui Seong Kim, Chee Burm Shin und Chi-Su Kim. *Effect of electrode configuration on the thermal behavior of a lithium-polymer battery*. Journal of Power Sources, 180(2):909–916, 2008.
- [155] Ui Seong Kim, Chee Burm Shin und Chi-Su Kim. *Modeling for the scale-up of a lithium-ion polymer battery: Selected Papers presented at the 14th INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES (IMLB-2008)*. Journal of Power Sources, 189(1):841–846, 2009.
- [156] Ui Seong Kim, Jaeshin Yi, Chee Burm Shin, Taeyoung Han und Seongyong Park. *Modeling the thermal behaviour of a lithium-ion battery during charge*. Journal of Power Sources, 196(11):5115–5121, 2011.
- [157] Jaeshin Yi, Ui Seong Kim, Chee Burm Shin, Taeyoung Han und Seongyong Park. *Modeling the temperature dependence of the discharge behavior of a lithium-ion battery in low environmental temperature*. 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), 244:143–148, 2013.
- [158] U. S. Kim, J. Yi, C. B. Shin, T. Han und S. Park. *Modeling the Thermal Behaviors of a Lithium-Ion Battery during Constant-Power Discharge and Charge Operations*. Journal of The Electrochemical Society, 160(6):A990–A995, 2013.
- [159] Yonghuang Ye, Lip Huat Saw, Yixiang Shi, Karthik Somasundaram und Andrew A.O. Tay. *Effect of thermal contact resistances on fast charging of large format lithium ion batteries*. Electrochimica Acta, 134:327–337, 2014.
- [160] Maryam Yazdanpour, Peyman Taheri, Abraham Mansouri und Majid Bahrami. *A Distributed Analytical Electro-Thermal Model for Pouch-Type Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 161(14):A1953–A1963, 2014.
- [161] Peyman Taheri, Abraham Mansouri, Maryam Yazdanpour und Majid Bahrami. *Theoretical Analysis of Potential and Current Distributions in Planar Electrodes of Lithium-ion Batteries*. Electrochimica Acta, 133:197–208, 2014.
- [162] Mingliang Wang und Han-Xiong Li. *Spatiotemporal modeling of internal states distribution for lithium-ion battery*. Journal of Power Sources, 301:261–270, 2016.

- [163] Rachel E. Gerver und Jeremy P. Meyers. *Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Lithium-Ion Batteries in Tabbed Planar Configurations*. Journal of The Electrochemical Society, 158(7):A835–A843, 2011.
- [164] Daniel R. Baker und Mark W. Verbrugge. *Temperature and Current Distribution in Thin-Film Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 146(7):2413–2424, 1999.
- [165] Anthony Ferrese und John Newman. *Modeling Lithium Movement over Multiple Cycles in a Lithium-Metal Battery*. Journal of The Electrochemical Society, 161(6):A948–A954, 2014.
- [166] Northrop, P. W. C., M. Pathak, D. Rife, S. De, S. Santhanagopalan und V. R. Subramanian. *Efficient Simulation and Model Reformulation of Two-Dimensional Electrochemical Thermal Behavior of Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 162(6):A940–A951, 2015.
- [167] McCleary, D.A.H., J.P. Meyers und B. Kim. *Three-Dimensional Modeling of Electrochemical Performance and Heat Generation of Spirally and Prismatically Wound Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 160(11):A1931–A1943, 2013.
- [168] Meng Guo, Gi-Heon Kim und Ralph E. White. *A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery*. Journal of Power Sources, 240(0):80–94, 2013.
- [169] S.V. Erhard, P.J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch und A. Jossen. *Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells: II: Multi-Dimensional Modeling and Validation*. Journal of The Electrochemical Society, 162(14):A2707–A2719, 2015.
- [170] Ali Awarke, Stefan Pischinger und Jürgen Ogrzewalla. *Pseudo 3D Modeling and Analysis of the SEI Growth Distribution in Large Format Li-Ion Polymer Pouch Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 160(1):A172–A181, 2013.
- [171] Seunghun Jung und Dalmo Kang. *Multi-dimensional modeling of large-scale lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 248(0):498–509, 2014.
- [172] Yonghuang Ye, Yixiang Shi, Lip Huat Saw und Tay, Andrew A. O. *An electro-thermal model and its application on a spiral-wound lithium ion battery with porous current collectors*. Electrochimica Acta, 121:143–153, 2014.
- [173] Jan N. Reimers. *Accurate and Efficient Treatment of Foil Currents in a Spiral Wound Li-Ion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 161(1):A118–A127, 2014.
- [174] Meng Guo und Ralph E. White. *Mathematical model for a spirally-wound lithium-ion cell*. Journal of Power Sources, 250(0):220–235, 2014.
- [175] Madeleine Smith, R. E. García und Quinn C. Horn. *The Effect of Microstructure on the Galvanostatic Discharge of Graphite Anode Electrodes in LiCoO₂-Based Rocking-Chair Rechargeable Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 156:A896–A904, 2009.
- [176] R. E. García und Yet-Ming Chiang. *Spatially Resolved Modeling of Microstructurally Complex Battery Architectures*. Journal of the Electrochemical Society, 154:A856–A864, 2007.

- [177] Shaltiel Elul, Yair Cohen und Doron Aurbach. *The influence of geometry in 2D simulation on the charge/discharge processes in Li-ion batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 682:53–65, 2012.
- [178] S. J. Cooper, D. S. Eastwood, J. Geld, G. Damblanc, D. J. L. Brett, R. S. Bradley, P. J. Withers, P. D. Lee, A. J. Marquis, N. P. Brandon und P. R. Shearing. *Image based modelling of microstructural heterogeneity in LiFePO₄ electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 247:1033–1039, 2014.
- [179] M. D. Chung, J. H. Seo, X. C. Zhang und A. M. Sastry. *Implementing Realistic Geometry and Measured Diffusion Coefficients into Single Particle Electrode Modeling Based on Experiments with Single LiMn₂O₄ Spinel Particles*. Journal of the Electrochemical Society, 158:A371–A378, 2011.
- [180] Andreas H. Wiedemann, G. M. Goldin, Scott A. Barnett, Huayang Zhu und R. J. Kee. *Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes*. Electrochimica Acta, 88:580–588, 2013.
- [181] Yu-Chen Karen Chen-Wiegart, Ross DeMike, Can Erdonmez, Katsuyo Thornton, S. A. Barnett und Jun Wang. *Tortuosity Characterization of 3D Microstructure at Nano-scale for Energy Storage and Conversion Materials*. Journal of Power Sources, 249:349–356, 2014.
- [182] T. Hutzenlaub, S. Thiele, R. Paust, R. Spotnitz, R. Zengerle und C. Walchshofer. *Three-dimensional electrochemical Li-ion battery modelling featuring a focused ion-beam/scanning electron microscopy based three-phase reconstruction of a LiCoO₂ cathode*. Electrochi, 115:131–139, 2014.
- [183] Bharath Vijayaraghavan, David R. Ely, Y.-M. Chiang, Ramiro García-García und R. E. García. *An Analytical Method to Determine Tortuosity in Rechargeable Battery Electrodes*. Journal of the Electrochemical Society, 159:A548–A552, 2012.
- [184] Ding-Wen Chung, Martin Ebner, David R. Ely, Vanessa Wood und R. Edwin García. *Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 21, 2013.
- [185] G. B. Less, J. H. Seo, S. Han, A. M. Sastry, J. Zausch, A. Latz, S. Schmidt, C. Wieser, D. Kehrwald und S. Fell. *Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation*. Journal of the Electrochemical Society, 159:A697–A704, 2012.
- [186] A. Awarke, Michael Wittler, S. Pischinger und Jens Bockstette. *A 3D Mesoscale Model of the Collector-Electrode Interface in Li-Ion Batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 159:A798–A808, 2012.
- [187] Graham M. Goldin, Andrew M. Colclasure, Andreas H. Wiedemann und Robert J. Kee. *Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models*. Electrochimica Acta, 64:118–129, 2012.
- [188] Chia-Wei Wang und A. M. Sastry. *Mesoscale Modeling of a Li-Ion Polymer Cell*. Journal of the Electrochemical Society, 154:A1035–A1047, 2007.
- [189] D. E. Stephenson, Bryce C. Walker, C. B. Skelton, Edward P. Gorzkowski, David J. Rowenhorst und D. R. Wheeler. *Modeling 3D Microstructure and Ion Transport in Porous Li-Ion Battery Electrodes*. Journal of the E, 158:A781–A789, 2011.

- [190] Amit Gupta, Jeong Hun Seo, Xiangchun Zhang, Wenbo Du, Ann Marie Sastry und Wei Shyy. *Effective Transport Properties of LiMn_2O_4 Electrode via Particle-Scale Modeling*. Journal of the Electrochemical Society, 158:A487–A497, 2011.
- [191] E. A. Wargo, T. Kotaka, Y. Tabuchi und E. C. Kumbur. *Comparison of focused ion beam versus nano-scale X-ray computed tomography for resolving 3-D microstructures of porous fuel cell materials*. Journal of Power Sources, 241:608–618, 2013.
- [192] David E. Stephenson, Bryce C. Walker, Cole B. Skelton, Edward P. Gorzkowski, David J. Rowenhorst und Dean R. Wheeler. *Modeling 3D Microstructure and Ion Transport in Porous Li-Ion Battery Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 158(7):A781–A789, 2011.
- [193] S. J. Drake, D. A. Wetz, J. K. Ostanek, S. P. Miller, J. M. Heinzl und A. Jain. *Measurement of anisotropic thermophysical properties of cylindrical Li-ion cells*. Journal of Power Sources, 252:298–304, 2014.
- [194] T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, S. Stumpp, M. A. Danzer, M. Kasper, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens. *Influence of Cell Design on Temperatures and Temperature Gradients in Lithium-Ion Cells: An In Operando Study*. Journal of The Electrochemical Society, 162(6):A921–A927, 2015.
- [195] Thomas Waldmann und Margret Wohlfahrt-Mehrens. *In-Operando Measurement of Temperature Gradients in Cylindrical Lithium-Ion Cells during High-Current Discharge*. ECS Electrochemistry Letters, 4(1):A1–A3, 2015.
- [196] P.J. Osswald, S.V. Erhard, J. Wilhelm, H.E. Hoster und A. Jossen. *Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells: I. Cell Preparation and Measurements*. Journal of The Electrochemical Society, 162(10):A2099–A2105, 2015.
- [197] Tao Wang, K. J. Tseng, Jiyun Zhao und Zhongbao Wei. *Thermal investigation of lithium-ion battery module with different cell arrangement structures and forced air-cooling strategies*. Applied Energy, 134:229–238, 2014.
- [198] Peyman Taheri, Scott Hsieh und Majid Bahrami. *Investigating electrical contact resistance losses in lithium-ion battery assemblies for hybrid and electric vehicles*. Journal of Power Sources, 196(15):6525–6533, 2011.
- [199] Guangsheng Zhang, Lei Cao, Shanhai Ge, Chao-Yang Wang, Christian E. Shaffer und Christopher D. Rahn. *In Situ Measurement of Radial Temperature Distributions in Cylindrical Li-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 161(10):A1499–A1507, 2014.
- [200] Simon Erhard, Franz Spingler, Alexander Rheinfeld, Stephan Kosch, Katharina Rumpf und Andreas Jossen. *Lecture notes on impedance spectroscopy: Physico-chemical modelling of Li-ion batteries: Parameter analysis in the frequency domain*. CRC Press, 2015.
- [201] Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less und Ann Marie Sastry. *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 195(24):7904–7929, 2010.
- [202] Enertech International Inc. *Product Specification - Rechargeable Li-Ion Polymer Battery, Model: SPB90210260V1 (40Ah)*, 2012.

- [203] P.J. Osswald, S.V. Erhard, A. Noel, P. Keil, F.M. Kindermann, H. Hoster und A. Jossen. *Current density distribution in cylindrical Li-ion cells during impedance measurements*. Journal of Power Sources, 314:93–101, 2016.
- [204] Philipp Schmidt. *Laserstrahlschweißen elektrischer Kontakte von Lithium-Ionen-Batterien in Elektro- und Hybridfahrzeugen*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften, 2015.
- [205] Martin J. Brand, Philipp A. Schmidt, Michael F. Zaeh und Andreas Jossen. *Welding techniques for battery cells and resulting electrical contact resistances*. Journal of Energy Storage, 1:7–14, 2015.
- [206] Hossein Maleki, Said Al Hallaj, J. Robert Selman, Ralph B. Dinwiddie und H. Wang. *Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components*. Journal of The Electrochemical Society, 146(3):947–954, 1999.
- [207] V. Vishwakarma und A. Jain. *Measurement of in-plane thermal conductivity and heat capacity of separator in Li-ion cells using a transient DC heating method*. Journal of Power Sources, 272:378–385, 2014.
- [208] COMSOL AB. *COMSOL Multiphysics Reference Manual, Version 5.2*. 2015.
- [209] Pascal Maire, Hermann Kaiser, Werner Scheifele und Petr Novák. *Colorimetric determination of lithium-ion mobility in graphite composite electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 644(2):127–131, 2010.
- [210] J. Li, Y. Cheng, M. Jia, Y. Tang, Y. Lin, Z. Zhang und Y. Liu. *An electrochemicothermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery*. Journal of Power Sources, 255(1):130–143, 2014.
- [211] Manuel Haug. *Analyse der Stromdichteverteilung in einer Multi-Tab-Zelle mittels Simulation und Experiment*. Masterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2016.
- [212] David R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics: 2005-2006 : a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press and Taylor & Francis Group, Boca Raton and New York and Washington, 86. Auflage, 2005-2006.
- [213] Eike Höffer. *Einfluss der äußeren Beschaltung auf das thermische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen*. Masterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2015.
- [214] Toby Barka. *Mehrdimensionale physikochemisch-thermische Simulation und Validierung von Lithium-Ionen-Batterien*. Masterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2015.
- [215] A123 Systems Inc.: ANR26650 Lithium Ion Cylindrical Cell. <http://www.a123systems.com/lithium-ion-cells-26650-cylindrical-cell.htm> (aufgerufen am 01.11.2016).
- [216] T. Zhang, D. Li, Z. Tao und J. Chen. *Understanding electrode materials of rechargeable lithium batteries via DFT calculations*. Progress in Natural Science: Materials International, 23(3):256–272, 2013.

- [217] Guangsheng Zhang, Christian E. Shaffer, Chao-Yang Wang und Christopher D. Rahn. *In-Situ Measurement of Current Distribution in a Li-Ion Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 160(4):A610–A615, 2013.
- [218] S.V. Erhard, P.J. Osswald, P. Keil, E. Höffer, M. Haug, A. Noel, J. Wilhelm, B. Rieger, K. Schmidt, S. Kosch, F.M. Kindermann, F. Spingler, H. Kloust, T. Thoennessen, A. Rheinfeld und Jossen A. *Simulation and Measurement of the Current Density Distribution in Lithium-Ion Batteries by a Multi-Tab Cell Approach*. Journal of The Electrochemical Society, *under review*, 2016.
- [219] Andreas H. Wiedemann, Graham M. Goldin, Scott A. Barnett, Huayang Zhu und Robert J. Kee. *Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes*. Electrochimica Acta, 88:580–588, 2013.
- [220] Ding-Wen Chung, Martin Ebner, David R. Ely, Vanessa Wood und R. Edwin García. *Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 21(7):74009, 2013.
- [221] Christoph Gass. *Dreidimensionale physikochemische FEM-Modellierung von Interkalations-elektroden auf Partikelebene*. Masterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2014.
- [222] Moritz von Jeinsen. *Physikochemische Modellbildung von Interkalationsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen*. Bachelorarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2014.
- [223] Uday S. Kasavajjula, Chunsheng Wang und Pedro E. Arce. *Discharge Model for LiFePO₄ Accounting for the Solid Solution Range*. Journal of The Electrochemical Society, 155(11):A866–A874, 2008.
- [224] Ashish Khandelwal, Krishnan S. Hariharan, Priya Gambhire, Subramanya Mayya Kolake, Taejung Yeo und Seokgwang Doo. *Thermally coupled moving boundary model for charge-discharge of LiFePO₄/C cells*. Journal of Power Sources, 279(0):180–196, 2015.
- [225] Bernardo Orvananos, Hui-Chia Yu, Rahul Malik, Aziz Abdellahi, Clare P. Grey, Gerbrand Ceder und Katsuyo Thornton. *Effect of a Size-Dependent Equilibrium Potential on Nano-LiFePO₄ Particle Interactions*. Journal of The Electrochemical Society, 162(9):A1718–A1724, 2015.
- [226] Mohammad Farkhondeh, Mark Pritzker, Michael Fowler, Mohammadhosein Safari und Charles Delacourt. *Mesosopic modeling of Li insertion in phase-separating electrode materials: application to lithium iron phosphate*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16(41):22555–22565, 2014.
- [227] Todd R. Ferguson und Martin Z. Bazant. *Phase Transformation Dynamics in Porous Battery Electrodes*. Electrochimica Acta, 146(0):89–97, 2014.
- [228] Ashish Khandelwal, Krishnan S. Hariharan, V. Senthil Kumar, Priya Gambhire, Subramanya Mayya Kolake, Dukjin Oh und Seokgwang Doo. *Generalized moving boundary model for charge-discharge of LiFePO₄/C cells*. Journal of Power Sources, 248(0):101–114, 2014.

- [229] Xueyan Li, Meng Xiao, Song-Yul Choe und Won Tae Joe. *Modeling and analysis of LiFePO₄/Carbon battery considering two-phase transition during galvanostatic charging/discharging*. *Electrochimica Acta*, 2014.
- [230] M. Safari, M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, Taeyoung Han und Shih-ken Chen. *Simulation of lithium iron phosphate lithiation/delithiation: Limitations of the core-shell model*. *Electrochimica Acta*, 115:352–357, 2014.
- [231] Indrajeet V. Thorat, Tapesh Joshi, Karim Zaghbi, John N. Harb und Dean R. Wheeler. *Understanding Rate-Limiting Mechanisms in LiFePO₄ Cathodes for Li-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(11):A1185–A1193, 2011.
- [232] D.M. Bernardi und J.-Y. Go. *Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 196(1):412–427, 2011.
- [233] Pallab Barai, Kandler Smith, Chien-Fan Chen, Gi-Heon Kim und Partha P. Mukherjee. *Reduced Order Modeling of Mechanical Degradation Induced Performance Decay in Lithium-Ion Battery Porous Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(9):A1751–A1771, 2015.
- [234] M. Safari und C. Delacourt. *Simulation-Based Analysis of Aging Phenomena in a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell*. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12):A1436–A1447, 2011.
- [235] Gang Ning, Ralph E. White und Branko N. Popov. *A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 51(10):2012–2022, 2006.
- [236] P. Ramadass, Bala Haran, Parthasarathy M. Gomadam, Ralph White und Branko N. Popov. *Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(2):A196–A203, 2004.
- [237] P. Ramadass, Bala Haran, Ralph White und Branko N. Popov. *Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells*. *Journal of Power Sources*, 123(2):230–240, 2003.
- [238] Yuhui Xiong. *Physico-chemical Modeling of Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Cells*. Masterarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2014.
- [239] Tobias C. Bach, Simon F. Schuster, Elena Fleder, Jana Müller, Martin J. Brand, Henning Lormann, Andreas Jossen und Gerhard Sxxtl. *Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression*. *Journal of Energy Storage*, 5:212–223, 2016.
- [240] Simon F. Schuster, Tobias Bach, Elena Fleder, Jana Müller, Martin Brand, Gerhard Sxxtl und Andreas Jossen. *Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions*. *Journal of Energy Storage*, 1:44–53, 2015.
- [241] M. C. Doyle, J. Newman, Antoni S. Gozdz, Caroline N. Schmutz und Jean-Marie Tarascon. *Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells*. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:1890–1903, 1996.
- [242] Nathan A. Zacharias, Douglas R. Nevers, Cole Skelton, Karey Knackstedt, D. E. Stephenson und D. R. Wheeler. *Direct Measurements of Effective Ionic Transport in Porous Li-Ion Electrodes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 160:A306–A311, 2013.

- [243] Dirk Kehrwald, P. R. Shearing, N. P. Brandon, Puneet K. Sinha und Stephen J. Harris. *Local Tortuosity Inhomogeneities in a Lithium Battery Composite Electrode*. Journal of the Electrochemical Society, 158:A1393–A1399, 2011.
- [244] Andriy Ilovaisky. *Physikochemisch-thermische Modellierung einer Lithiumeisenphosphat-Zelle*. Bachelorarbeit, Technische Universität München, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, 2014.
- [245] John Christensen und John Newman. *Stress generation and fracture in lithium insertion materials*. Journal of Solid State Electrochemistry, 10(5):293–319, 2006.
- [246] M. Doyle und Y. Fuentes. *Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs*. Journal of The Electrochemical Society, 150(1):706, 2003.
- [247] P. Arora, M. Doyle, A.S. Gozdz, R.E. White und J. Newman. *Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 88(1):219–231, 2000.
- [248] K. Persson, V.A. Sethuraman, L.J. Hardwick, Y. Hinuma, Y.S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki und G. Ceder. *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*. Journal of Physical Chemistry Letters, 1(1):1176–1180, 2010.
- [249] M.D. Levi und D. Aurbach. *The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 1. High resolution slow scan rate cyclic voltammetric studies and modeling*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 421(1):79–88, 1997.
- [250] M.D. Levi und D. Aurbach. *The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 421(1):89–97, 1997.
- [251] P. Yu, N. Popov, J.A. Ritter und R.E. White. *Determination of the lithium ion diffusion coefficient in graphite*. Journal of The Electrochemical Society, 146(1):8–14, 1999.
- [252] T. Norio, A. Satoh, M. Hara und T. Ohsaki. *Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 142(1):371–378, 1995.
- [253] M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida und J.R. Selman. *Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. graphitized carbon*. Electrochimica Acta, 47(1):885–890, 2001.
- [254] M. Nishizawa, R. Hashitani, T. Itoh, T. Matsue und I. Uchida. *Measurements of chemical diffusion coefficient of lithium ion in graphitized mesocarbon microbeads using a microelectrode*. Electrochem. Solid-State. 1998.
- [255] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra und L. Heider, U. Heider. *Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides*. Journal of The Electrochemical Society, 145(1):3024–3034, 1998.
- [256] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S. Yuasa, J. Otsuji und A. Tasaka. *Impedance study on the electrochemical lithium intercalation into natural graphite powder*. Journal of The Electrochemical Society, 145(1):172–178, 1998.

- [257] J. Smekensa, J. Paulsenb, W. Yangb, N. Omara, A. Deconincka, J. Hubina und J. Van Mierloa. *A Modified Multiphysics model for Lithium-Ion batteries with a $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ electrode*. *Electrochimica Acta*, 174(1):615–624, 2015.
- [258] P. Gambhire, N. Ganesan, S. Basu, K.S. Hariharan, S. M. Kolake, T. Song, D. Oh, T. Yeo und S. Doo. *A reduced order electrochemical thermal model for lithium ion cells*. *Journal of Power Sources*, 290(1):87–101, 2015.
- [259] E. Markevich, M.D. Levi und D. Aurbach. *Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(1):231–237, 2005.
- [260] S. Basu, R.S. Patil, S. Ramachandran, K.S. Hariharan, S.M. Kolake, T. Song, D. Oh, T. Yeo und S. Doo. *Non-isothermal electrochemical model for lithium-ion cells with composite cathodes*. *Journal of Power Sources*, 283(1):132–150, 2015.
- [261] Yi Idemoto und T. Matsui. *Thermodynamic stability, crystal structure, and cathodic performance of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ depend on the synthetic process and Li content*. *Solid State Ionics*, 179(1):625–635, 2007.
- [262] Q. Zhang, Q. Guo und R.E. White. *Semi-empirical modeling of charge and discharge profiles for a LiCoO₂ electrode*. *Journal of Power Sources*, 165(1):427–435, 2007.
- [263] L. Cai, Y. Dai, M. Nicholson, R.E. White, K. Jagannathan und G. Bhatia. *Life modeling of a lithium ion cell with a spinel-based cathode*. *Journal of Power Sources*, 221(1):191–200, 2013.
- [264] S. Elul, Y. Cohen und D. Aurbach. *The influence of geometry in 2D simulation on the charge/discharge processes in Li-ion batteries*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 682(1):53–65, 2012.
- [265] V. Srinivasan und J. Newman. *Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode*. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10):1517–1529, 2004.
- [266] M. Wang, J. Li, X. Hea, H. Wub und C.G. Wan. *The effect of local current density on electrode design for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 207(1):127–133, 2012.



Tortuositätsbeziehungen

Tabelle A.1 – Zusammenfassung theoretischer und empirisch ermittelter Porosität-Tortuositätsbeziehungen nach Shen et al. [57, 221]. Um Verwechslungen zu vermeiden, wurden die Anmerkungen der Autoren nicht ins Deutsche übersetzt.

Relation	Anmerkung	Referenz
$\tau = \frac{3 - \varepsilon}{2}$	Ordered packings	Akanni et al. (1987), Maxwell (1881)
$\tau = \frac{3 - \varepsilon}{2}$	Random homogeneous isotropic sphere packings	Neale and Nader (1973)
$\tau = 2 - \varepsilon$	A hyperbola of revolution	Petersen (1958) and Rayleigh (1892)
$\tau = \varepsilon^{-\frac{1}{3}}$	Partly saturated homogeneous isotropic monodisperse sphere packings	Millington (1959) and van Brakel and Heertjes (1974)
$\tau = 1 - \ln \frac{\varepsilon}{2}$	Overlapping Spheres	Akanni et al (1987), Ho and Strieder (1981), van Brakel and Heertjes (1974) and Weissberg (1963)
$\tau = 1 - \ln \varepsilon$	Random arrays of freely overlapping cylinders	Tomadakis and Sotirchos (1983)
$\tau = \frac{\varepsilon}{1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{3}}}$	Heterogeneous catalyst	Beekman (1990)
$\tau = \left(\frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon}\right)^2$	Cation-exchange resin membrane	Mackie and Meares (1955)
$\tau = \varepsilon^{-\frac{1}{2}}$	Not for monosized spheres	Bruggeman (1935)
$\tau = (A\varepsilon^{1-m})^n$	Sands, muds	Lerman (1979) and Ullman and Aller (1982)
$\tau = \varepsilon + B(1 - \varepsilon)$	Soils, catalysts	Iversen and Jorgensen (1993) and Low (1981)
$\tau = 1 - C \ln \varepsilon$	Fine-grained unlithified sediments	Boudreau (1996) and Weissberg (1963)

Tabelle A.2 – Übersicht der empirisch ermittelten Parameter verschiedener Autoren für eine Porosität-Tortuositätsbeziehung nach generalisiertem Bruggeman-Ansatz $\tau = \gamma \varepsilon_l^{1-\alpha_B}$ für verschiedene Strukturen, oberer Tabellenteil nach Thorat et al. [58,221]

γ	α_B	ε_l	τ	Anmerkung	Referenz
1	3,3	0,63	2,9	LMO-Elektrode	Doyle et al. [241]
1	1,6-1,7	0,1	4-5	Bett sphärischer Sandsteinpartikel	MacMullin und Muccini
1	2,46	0,32	5,3	Celgard 2400 Separator	Dijan et al.
1	2,8	0,37	6,0	Celgard 2400 Separator	Patel et al.
7,3	1	0,32	7,3	Celgard 2400 Separator	Abraham
18	1,5	0,43-0,71	21-27	LCO-Elektrode	Stephenson et al.
1,8	1,53	0,3-0,57	2,4-3,5	LFP-Elektrode	Thorat et al. [58]
2,6	1,28	0,32-0,5	3,1-3,4	LCO-Elektrode	Zacharias et al. [242]
4,8	1,53	0,3-0,4	7-9	Graphit-Elektrode	Zacharias et al. [242]
1	1,9	0,14-0,17	5,2-6,8	Graphit-Elektrode	Kehrwald et al. [243]
0,99	1,47	0,45-0,7	1,2-1,6	Sphärische Partikel mit Verteilung $\xi < r_p$	Vijayaraghavan et al. [183]
1,01	1,53	0,25-0,5	1,4-2,1	NMC-Kathode	Chung et al. [184]

B

Referenzparametersatz

B.1 Ruhespannungskennlinien

Die Ruhespannungskennlinien der Graphit-Anode φ_{neg}^{00} [35] und die der NMC-Kathode φ_{pos}^{00} [136]:

$$\begin{aligned}\varphi_{neg}^{00}(x) = & 0,6379 + 0,5416e^{-305,5309x} + 0,044 \tanh\left(-\frac{x - 0,1958}{0,1088}\right) \\ & - 0,1978 \tanh\left(\frac{x - 1,0571}{0,0858}\right) - 0,6875 \tanh\left(\frac{x + 0,0117}{0,0529}\right) \\ & - 0,0175 \tanh\left(\frac{x - 0,5692}{0,0875}\right)\end{aligned}\tag{B.1}$$

$$\begin{aligned}\varphi_{pos}^{00}(y) = & 6,0826 - 6,9922y + 7,1062y^2 \\ & - 0,54549 \cdot 10^{-4} e^{124,23y - 114,2593} - 2,5947y^3\end{aligned}\tag{B.2}$$

Die Maximalkonzentration des Lithiums in den Aktivmaterialien ergibt sich unter Verwendung von folgenden molaren Massen

$$\begin{aligned}M_C &= 12,011 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{Ni} &= 58,6934 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{Mn} &= 54,938044 \text{ g mol}^{-1} \\ M_{Co} &= 58,933194 \text{ g mol}^{-1} \\ M_O &= 16 \text{ g mol}^{-1}\end{aligned}\tag{B.3}$$

Tabelle B.1 – Ergebnis der Parameterstudie für verschiedene Elektrodenmaterialien. Angegeben sind der gefundene Maximalwert (MAX) und Minimalwert (MIN) sowie der Durchschnitt (AVG) und der Median. Die rechte Spalte (n) korrespondiert zur Anzahl einbezogener Quellen. Die Reaktionsratenkonstante k wird aufgrund der variierenden Einheit als einheitenlos dargestellt. Bei nicht vorhandenen Parametern wurde auf die Darstellung verzichtet. [85, 112, 113, 115, 123, 124, 136, 210, 216, 232, 245–266]

Graphit	AVG	Median	MIN	MAX	n
$D_s / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$1,57 \cdot 10^{-9}$	31
k	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-11}$	$8,05 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-3}$	6
ε_s	0,534	0,565	0,4	0,65	5
$r_p / \mu\text{m}$	8,84	11	0,0365	18	13
$\sigma / \text{S m}^{-1}$	364	100	100	16700	14
NMC	AVG	Median	MIN	MAX	n
$D_s / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$3,04 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$7,49 \cdot 10^{-13}$	3
k	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$	2
ε_s	0,62	0,62	0,62	0,62	1
$r_p / \mu\text{m}$	3,77	5	1,2	5,12	3
$\sigma / \text{S m}^{-1}$	35	3,8	0,512	100	3
LFP	AVG	Median	MIN	MAX	n
$D_s / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-12}$	$4,59 \cdot 10^{-18}$	$5 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-11}$	6
k	$4,04 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	4
ε_s	0,444	0,45	0,341	0,5	5
$r_p / \mu\text{m}$	2,218	3,5	0,036	4	5
LCO	AVG	Median	MIN	MAX	n
$D_s / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	2
k	$6,29 \cdot 10^{-7}$	$6,22 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$	5
ε_s	0,524	0,52	0,448	0,6	2
$r_p / \mu\text{m}$	10	10	10	10	1
LMO	AVG	Median	MIN	MAX	n
$D_s / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$3,31 \cdot 10^{-13}$	$7,94 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-12}$	5
k	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$3,63 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-10}$	2
ε_s	0,417	0,45	0,3	0,5	3
$r_p / \mu\text{m}$	3,5	1	1	8,5	4
NCA	AVG	Median	MIN	MAX	n
$D_s / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$7,46 \cdot 10^{-10}$	$7,17 \cdot 10^{-6}$	2
ε_s	0,4483	0,4483	0,4483	0,4483	1
$r_p / \mu\text{m}$	4	4	4	4	1

C

Thermoprüfstand

In Abbildung C.1 ist das Schema des Prüfstands gezeigt. Hier wird ersichtlich, welche Komponenten verbaut sind. In Abbildung C.2 sind die berechneten Werte für den Wärmeübergangskoeffizienten α angegeben. Dabei wird in Zell- und Kupfergeometrie unterschieden. Die Berechnung geht auf Gleichung 3.103 zurück. In Abbildung C.3 ist die Korrelation von resultierender Luftgeschwindigkeit an verschiedenen Punkten der Zelle (links, mittig und rechts) dargestellt. Als Auswertung ist zudem noch der Durchschnitt angegeben.

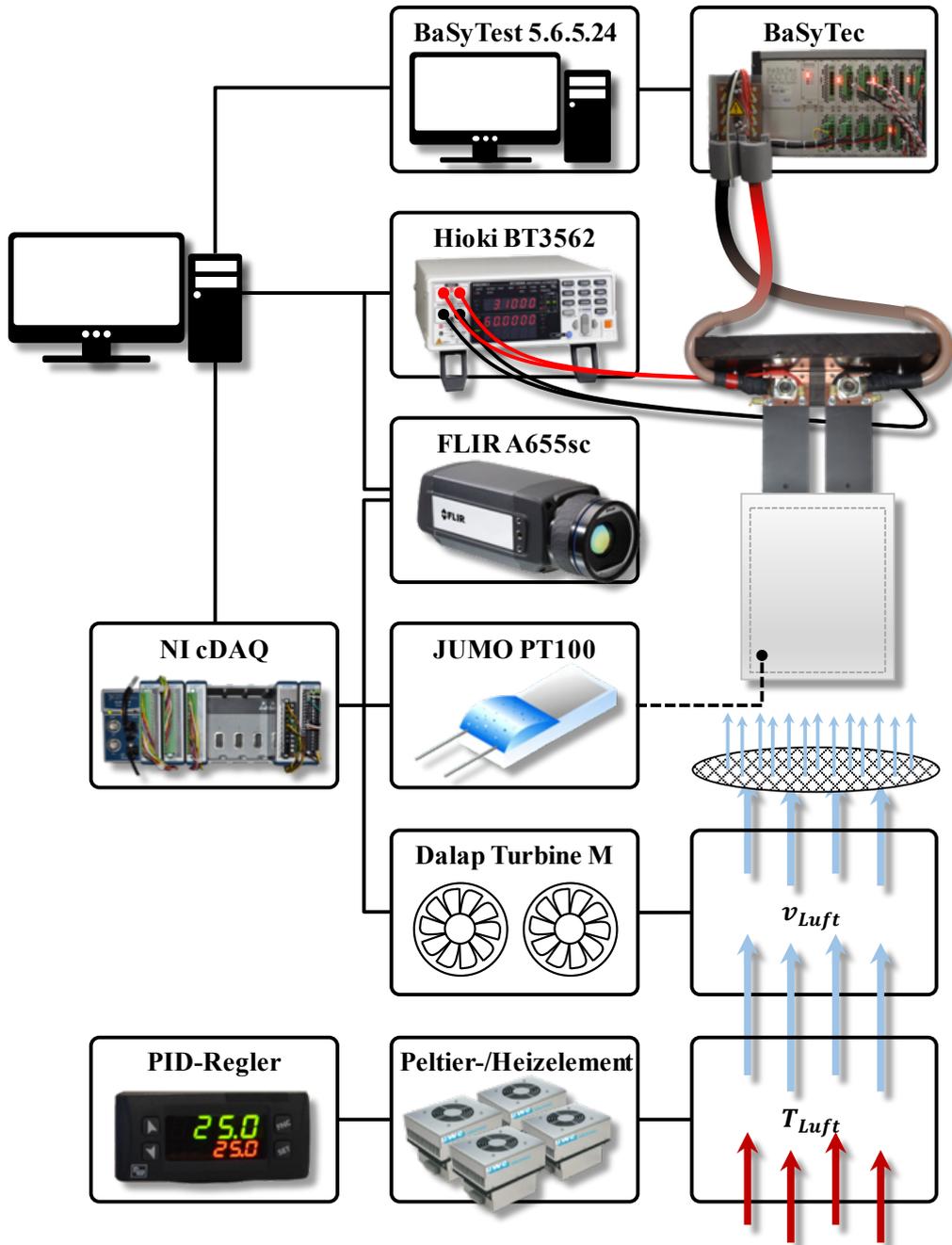


Abbildung C.1 – Systemübersicht des Thermoprüfstands mit seinen verbauten Komponenten. [213]

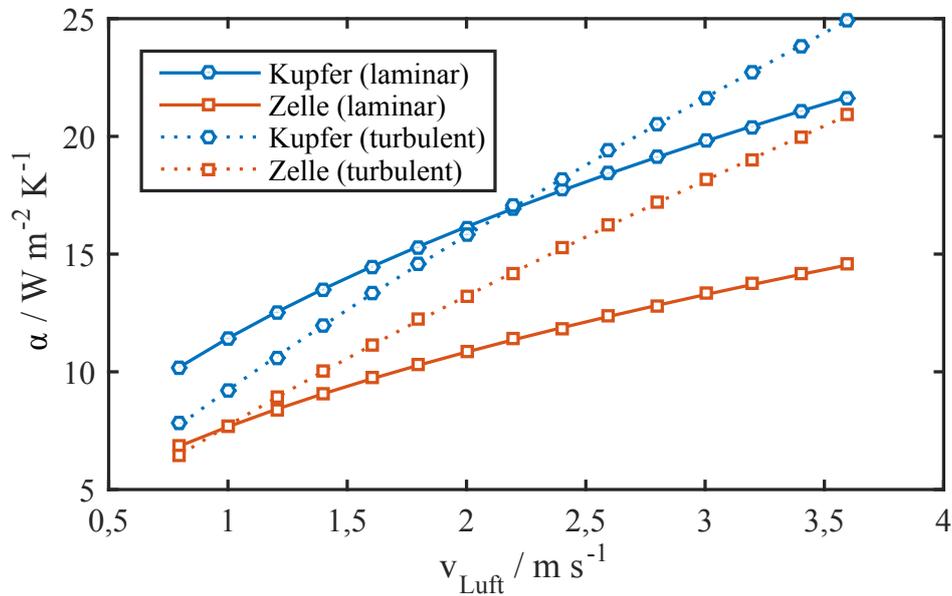


Abbildung C.2 – Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten vom Turbinenluftstrom. Angegeben sind die berechneten Werte sowohl für die Zellgeometrie der Enertech-Zelle als auch für die Kupferschienen des Thermoprüfstands. Für die Berechnung des laminaren Übergangs wurde Gleichung 3.103 verwendet. [213]

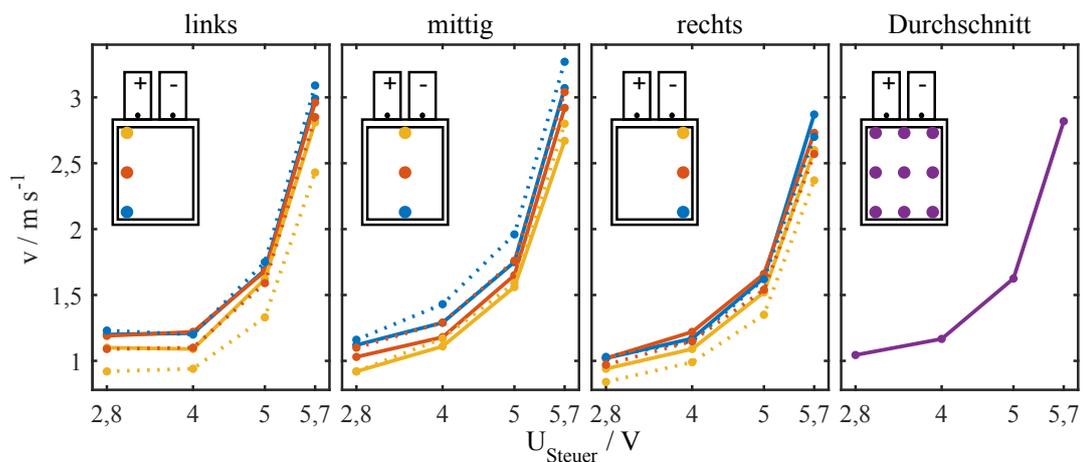


Abbildung C.3 – Messung der lokalen Strömungsgeschwindigkeit links, mittig und rechts an der Zelle in Abhängigkeit der Turbinensteuerspannung. Zudem ist der Durchschnittswert aller Messpunkte gegeben. [213]

D

Ergänzte Parameter

Tabelle D.1 – Modellparameter der Enertech-Zelle. [213,214]

Parameter	Wert	
	Graphit	NMC
Schichtdicke t	69,4 μm^c	65,5 μm^c
Aktivmaterialvolumenanteil ε_s	0,60 ^a	0,60 ^a
Porosität ε_l	0,30 ^a	0,30 ^a
Tortuosität τ	5,25 ^b	3,5 ^b
Ableiterdicke t	13,5 μm^c	22 μm^c
Spezifische Oberfläche a_s	$3\varepsilon_s/r_p$ [33]	
Gleichgewichtspotenzial φ^0	Gleichung B.1 ^c	Gleichung B.2 ^c
Maximale Lithiumkonzentration $c_{s,max}$	31 360 mol m^{-3}^c	52 501 mol m^{-3}^c
Partikelradius r_p	11 μm^a	5 μm^a
Diffusionskoeffizient D_s	$5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}^d$	$3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}^d$
Aktivierungsenergie der Diffusion $E_{a,D}$	$1 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}^e$	$1 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}^e$
Reaktionsratenkonstante k	$2,22 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}^d$	$6 \cdot 10^{-12} \text{ m s}^{-1}^d$
Aktivierungsenergie der Reaktion $E_{a,k}$	$1 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}^f$	$1 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}^f$
Ladungsdurchtrittskoeffizient α	0,5 ^a	
Spezifische Doppelschichtkapazität C_{dl}	0,1 F m^{-2} [127]	
Leitfähigkeit σ	100 S m^{-1}^d	10 S m^{-1}^d
Separator und Elektrolyt		
Schichtdicke Separator t_{sep}	25 μm^a	
Porosität Separator ε_{sep}	0,45 ^a	
Tortuosität Separator τ_{sep}	2,5 ^b	
Elektrolytleitfähigkeit κ	Gleichung 5.53	
Diffusionskoeffizient Elektrolyt D_l	Gleichung 5.54	
Aktivität Elektrolyt $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$	Gleichung 5.55	
Transferenzzahl Elektrolyt t_+	0,38 [40]	
Zelle und Gehäuse		
Spezifische Wärmekapazität $c_{p,cell}$	1184,5 $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}^c$	
Eff. Dichte der Batterie ρ_{cell}	2 g cm^{-3}^c	
Eff. Wärmeleitfähigkeit λ_{eff}	30,9 $\text{W m}^{-1} \text{ g K}^{-1}^c$	

^a Annahme^b Abschätzung nach Referenz [59]^c Berechnung bzw. Messdaten im Anhang^d Ergebnis der Parameterstudie^e Abschätzung nach Referenzen [115,209,210]^f Abschätzung nach Referenz [115]

Tabelle D.2 – Modellparameter der ANR26650. [35,169,196]

Parameter	Wert	
	Graphit	LFP
Schichtdicke t	37 μm ^b	79,5 μm ^b
Aktivmaterialvolumenanteil ε_s	0,56 [35]	0,43 [35]
Porosität ε_l	0,30 ^a	0,30 ^a
Ableiterdicke t	13 μm ^b	20 μm ^b
Spezifische Oberfläche a_s	$3\varepsilon_s/r_p$ [33]	
Gleichgewichtspotenzial φ^0	Gleichung [35]	Gleichung [35]
Maximale Lithiumkonzentration $c_{s,max}$	31 360 mol m ⁻³ [234]	22 806 mol m ⁻³ [234]
Partikelradius r_p	3,5 μm [35]	36,5 nm [35]
Diffusionskoeffizient D_s	$2 \cdot 10^{-14}$ m ² s ⁻¹ [35]	$1 \cdot 10^{-18}$ m ² s ⁻¹ [35]
Aktivierungsenergie der Diffusion $E_{a,D}$	$2 \cdot 10^4$ J mol ⁻¹ d	$4 \cdot 10^3$ J mol ⁻¹ d
Reaktionsratenkonstante k	$3,5 \cdot 10^{-12}$ m s ⁻¹ a	$3 \cdot 10^{-12}$ m s ⁻¹ a
Aktivierungsenergie der Reaktion $E_{a,k}$	$3 \cdot 10^4$ J mol ⁻¹ e	$3 \cdot 10^4$ J mol ⁻¹ e
Ladungsdurchtrittskoeffizient α	0,5 ^a	
Spezifische Doppelschichtkapazität C_{dl}	0,1 F m ⁻² [127]	
Leitfähigkeit σ	100 S m ⁻¹ c	1 S m ⁻¹ a
Separator und Elektrolyt		
Schichtdicke Separator t_{sep}	20 μm ^b	
Porosität Separator ε_{sep}	0,5 ^a	
Elektrolytleitfähigkeit κ	Gleichung 5.53	
Diffusionskoeffizient Elektrolyt D_l	Gleichung 5.54	
Aktivität Elektrolyt $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$	Gleichung 5.55	
Transferenzzahl Elektrolyt t_+	0,38 [40]	

^a Annahme^b Messung^c Ergebnis der Parameterstudie^d Abschätzung nach Referenzen [115,209,210]^e Abschätzung nach Referenz [115]

Tabelle D.3 – Modellparameter der Multi-Tab-Zelle. [218]

Parameter	Wert	
	Graphit	NMC
Schichtdicke t	62 μm	74 μm
Aktivmaterialvolumenanteil ε_s	0,45 ^a	0,38 ^a
Porosität ε_l	0,5	0,45
Tortuosität τ	5 ^b	3,5 ^b
Ableiterdicke t	18 μm	20 μm
Spezifische Oberfläche a_s	$3\varepsilon_s/r_p$ [33]	
Gleichgewichtspotenzial φ^0	Messung	Messung
Maximale Lithiumkonzentration $c_{s,max}$	31 370 mol m ⁻³ ^c	51 500 mol m ⁻³ ^c
Partikelradius r_p	11 μm	6 μm
Diffusionskoeffizient D_s bei 5 °C	$2,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^f	$2,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^f
Diffusionskoeffizient D_s bei 25 °C	$3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^f	$3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^f
Diffusionskoeffizient D_s bei 40 °C	$5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^f	$5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^f
Reaktionsratenkonstante k bei 5 °C	$0,7 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ^f	$0,7 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ^f
Reaktionsratenkonstante k bei 25 °C	$2 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ^f	$2 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ^f
Reaktionsratenkonstante k bei 40 °C	$4 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ^f	$4 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ^f
Ladungsdurchtrittskoeffizient α	0,5 ^a	
Leitfähigkeit σ	100 S m ⁻¹ ^a	1 S m ⁻¹ ^a
Separator und Elektrolyt		
Schichtdicke Separator t_{sep}	25 μm ^a	
Porosität Separator ε_{sep}	0,45	
Tortuosität Separator τ_{sep}	2,5	
Elektrolytleitfähigkeit κ	Gleichung 5.53	
Diffusionskoeffizient Elektrolyt D_l	Gleichung 5.54	
Aktivität Elektrolyt $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_l}$	Gleichung 5.55	
Transferenzzahl Elektrolyt t_+	0,38 [40]	

^a Annahme^b Abschätzung nach Referenz [59]^c Berechnung bzw. Messdaten im Anhang^d Ergebnis der Parameterstudie^f Fitting

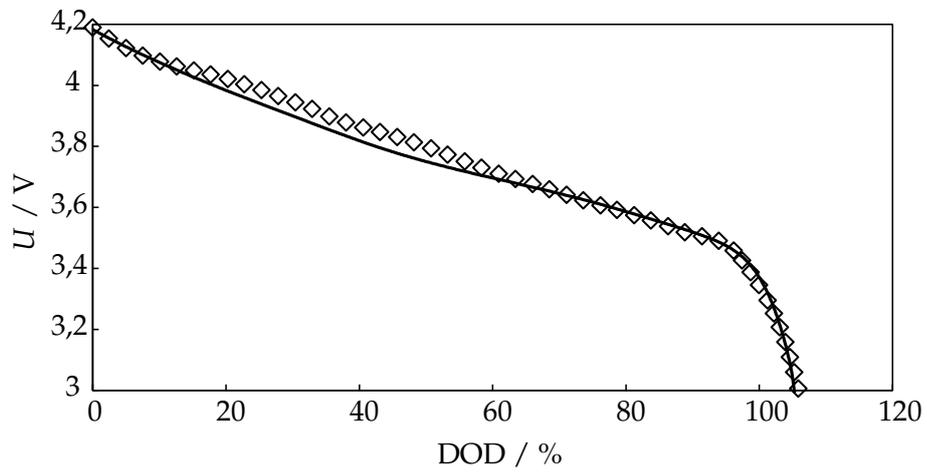


Abbildung D.1 – Vergleich von gemessener (\diamond) und simulierter Ruhespannungskennlinie (—) der Enertech-Zelle bei 25 °C und einer Entladerate von 0,01C. Da die Entladerate auf die Nennkapazität bezogen wird, zeigt die Kennlinie bei der Messung einen Entladezustand (DOD) von über 100 %.

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit und darüber hinaus sind bis zum 16.07.2017 folgende Publikationen entstanden:

(18) V. Zinth, C. von Lüders, J. Wilhelm, S. V. Erhard, M. Hofmann, S. Seidlmayer, J. Rebelo-Kornmeier, W. Gan, A. Jossen, R. Gilles: Inhomogeneity and relaxation phenomena in the graphite anode of a lithium-ion battery probed by in situ neutron diffraction, *Journal of Power Sources* 361, 2017, 54-60

(17) S. Kosch, A. Rheinfeld, S.V. Erhard, A. Jossen: An extended polarization model to study the influence of current collector geometry of large-format lithium-ion pouch cells, *Journal of Power Sources* 342, 2017, 666-676

(16) F. Kindermann, P. Osswald, S. Klink, G. Ehlert, J. Schuster, A. Noel, S.V. Erhard, W. Schuhmann, A. Jossen: Measurements of lithium-ion concentration equilibration processes inside graphite electrodes, *Journal of Power Sources* 342, 2017, 638-643

(15) C. von Lüders, V. Zinth, S.V. Erhard, P.J. Osswald, M. Hofmann, R. Gilles, A. Jossen: Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction, *Journal of Power Sources* 342, 2017, 17-23

(14) B. Rieger, S.V. Erhard, S. Kosch, M. Venator, A. Rheinfeld, A. Jossen: Multi-Dimensional modeling of the influence of cell design on temperature, displacement and stress inhomogeneity in large-format lithium-ion cells, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (14), 2016, A3099-3110

(13) S.V. Erhard, P.J. Osswald, P. Keil, E. Höffer, M. Haug, A. Noel, J. Wilhelm, B. Rieger, K. Schmidt, S. Kosch, F.M. Kindermann, F. Spingler, H. Kloust, T. Thoennessen, A. Rheinfeld, A. Jossen: Simulation and Measurement of the Current Density Distribution in Lithium-Ion Batteries by a Multi-Tab Cell Approach, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (1), 2017 A6324-A6333

(12) A. Rheinfeld, S. Kosch, S.V. Erhard, P. Osswald, B. Rieger, A. Jossen: Electro-thermal modeling of large format lithium-ion pouch cells: A cell temperature dependent linear polarization expression, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (14), 2016, A3046-A3062

(11) B. Rieger, S.F. Schuster, S.V. Erhard, P.J. Osswald, A. Rheinfeld, C. Willmann, A. Jossen: Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells, *Journal of Energy Storage* 8, 2016, 1-5

- (10) B. Rieger, S.V. Erhard, K. Rumpf, A. Jossen: A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (8), 2016, A1566-A1575
- (9) P.J. Osswald, S.V. Erhard, A. Rheinfeld, B. Rieger, H. Hoster, A. Jossen: Temperature dependency of SOC inhomogeneities and their equalization in cylindrical lithium ion cells, *Journal of Power Sources* 329, 2016, 546-552
- (8) P.J. Osswald, S.V. Erhard, A. Noel, P. Keil, F. Kindermann, H. Hoster, A. Jossen: Current density distribution in cylindrical Li-Ion cells during impedance measurements, *Journal of Power Sources* 314, 2016, 93-101
- (7) B. Rieger, S. Schlueter, S.V. Erhard, A. Jossen: Strain Propagation in Lithium-Ion Batteries from the Crystal Structure to the Electrode Level, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (8), 2016, A1595-A1606
- (6) B. Rieger, S. Schlueter, S.V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, A. Jossen: Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery, *Journal of Energy Storage* 6, 2016, 213-221
- (5) S.V. Erhard, P.J. Osswald, J. Wilhelm, A. Rheinfeld, S. Kosch, A. Jossen: Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells - Part II: Multi-Dimensional Modeling and Validation, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14), 2015, A2707-A2719
- (4) P.J. Osswald, S.V. Erhard, J. Wilhelm, H. Hoster, A. Jossen: Simulation and Measurement of Local Potentials of Modified Commercial Cylindrical Cells - Part I: Cell Preparation and Measurements, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (10), 2015, A2099-A2105
- (3) F. Kindermann, A. Noel, S.V. Erhard, A. Jossen: Local SOC Inhomogeneities leading to long-term Equalization Effects affecting Impedance Measurements, *Electrochimica Acta* 185, 2015, 107-116
- (2) V. Zinth, C. von Lüders, M. Hofmann, J. Hattendorf, I. Buchberger, S.V. Erhard, J. Rebelo-Kornmeier, A. Jossen, R. Gilles: Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction, *Journal of Power Sources* 271, 2014, 152-159
- (1) S.V. Erhard, F. Spingler, A. Rheinfeld, S. Kosch, K. Rumpf, A. Jossen: Physico-chemical Modelling of Li-ion Batteries: Parameter Analysis in the Frequency Domain, *Lecture Notes on Impedance Spectroscopy*, Volume 5 – Kanoun (Ed.), Taylor & Francis Group, ISBN 978-1-138-02754-1, London, 2015