

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung dieser Arbeit	3
1.3 Gliederung der Arbeit	3
2 Grundlagen der Lithium-Ionen Zelle	5
2.1 Galvanische Zelle	5
2.1.1 Funktionsprinzip	5
2.1.2 Thermodynamik	7
2.2 Systemkomponenten	7
2.2.1 Anode	8
2.2.2 Kathode	9
2.2.3 Elektrolyt	10
2.2.4 Separator	11
2.3 Gehäuseform	11
2.4 Sicherheit	12
2.5 Thermisches Verhalten einer Lithium-Ionen Zelle	13
2.5.1 Wärmeentstehung	13
2.5.2 Grundlagen der Wärmeübergabe	15
2.6 Definition wichtiger Größen	17
3 Stand der Technik: Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens	19
3.1 Kapazitätsbestimmung	19
3.2 Leerlaufspannung und Interkalationspotentiale	20
3.2.1 Relaxationsmessungen	20
3.2.2 Konstantstrommessung	21
3.2.3 Zyklische Voltammetrie CV	23
3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	23
3.3.1 Messprinzip	24
3.3.2 Parameterwahl	25
3.3.3 Kontaktierung und Induktivität	25
3.3.4 Erweiterungen der EIS	26
3.4 Kramers-Kronig Beziehung	27
3.5 Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten DRT	28
3.6 Zeitbereichverfahren	31
3.6.1 R_{τ} - Widerstände	32
3.6.2 Modellbasierte Verfahren	33

3.6.3	Transformation in den Frequenzbereich	33
4	Stand der Technik: Charakterisierung des thermischen Verhaltens	35
4.1	Reaktionsentropie ΔS	35
4.1.1	Kalorimetrie	35
4.1.2	Potentiometrische Messung	35
4.2	Dynamisches Verhalten	38
5	Stand der Technik: Modellierung	39
5.1	Klassifizierung der Batterie-Modelle	39
5.2	Leerlaufspannungsmodell	41
5.2.1	Einzelne Elektroden	41
5.2.2	Vollzellenspannung	41
5.2.3	Hysterese	42
5.3	Thermische Modelle	42
5.3.1	Physikalische Modelle	42
5.3.2	Ersatzschaltungsmodele	43
5.3.3	Wärmequellterme	46
6	Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens	47
6.1	Bestimmung der Interkalationspotentiale und der Leerlaufspannung	47
6.1.1	Messungen	47
6.1.2	Vergleich der Leerlaufspannungen	48
6.1.3	Extrapolation der Konstantstrommessungen	49
6.1.4	Auswertung der differentiellen Kapazität (ICA)	50
6.1.5	Auswertung der differentiellen Spannung (DVA)	56
6.1.6	Zusammenfassung	56
6.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	57
6.2.1	Bewertung verschiedener Kontaktierungsvarianten	57
6.2.2	Messungen an kommerziellen Zellen	59
6.3	Pulse-Fitting	62
6.3.1	Messprinzip	63
6.3.2	Sensitivitätsanalyse und Fehlerbetrachtung	68
6.3.3	Kombination der Pulsmessung mit der EIS	75
6.3.4	Erweiterung um die Schätzung der Selbstentladung	76
6.3.5	Messung an Zellen des Typs HP-NCA	80
6.3.6	Messung an Zellen des Typs HP-LFP1	86
6.3.7	Vergleich mit einem FFT-Verfahren	86
6.3.8	Diskussion	88
6.3.9	Zusammenfassung	94
7	Charakterisierung des thermischen Verhaltens	95
7.1	Messung der Zelltemperatur über die Impedanz	95
7.1.1	Messverfahren	95
7.1.2	Experimentelles	96

7.1.3	Messergebnisse	98
7.1.4	Diskussion	101
7.1.5	Zusammenfassung	105
7.2	Charakterisierung des dynamischen thermischen Verhaltens	105
7.2.1	ETIS via ΔS	106
7.2.2	ETIS via P_{el}	111
7.2.3	ETIS via P_{el} -Sprung	115
7.2.4	Diskussion und Vergleich der Verfahren	119
7.2.5	Zusammenfassung	122
7.3	Bestimmung der Reaktionsentropie ΔS	123
7.3.1	Potentiometrische Messung	123
7.3.2	Messung via ETIS	125
7.3.3	Diskussion der Verfahren	127
7.3.4	Zusammenfassung	128
8	Modellierung	129
8.1	Leerlaufspannungsmodell	129
8.1.1	Kennlinienbasiertes Leerlaufspannungsmodell	129
8.1.2	Verwendung als virtuelle Li-Referenzelektrode	131
8.1.3	Diagnose von Alterungsmechanismen	132
8.1.4	Erweiterung auf Blends	134
8.1.5	Diskussion der Modelle	135
8.1.6	Zusammenfassung	137
8.2	Impedanzmodell der Elektrochemie	138
8.2.1	Synthese von Modellen mittels der DRT	138
8.2.2	Erweiterte Zustandspropagation	144
8.2.3	Validierungsprofil und Gütekriterien	154
8.2.4	Simulation und Validierung	163
8.2.5	Erweiterung auf ortsaufgelöste Impedanzmodelle	175
8.2.6	Zusammenfassung	179
8.3	Thermisches Modell	181
8.3.1	Modellierung der Wärmequellen	181
8.3.2	Wärmeübertragungsmodell	182
8.3.3	Zusammenfassung	187
8.4	Gekoppeltes thermisches und elektrochemisches Modell	187
8.4.1	Simulation und Validierung	188
8.4.2	Diskussion	193
8.4.3	Zusammenfassung	195
9	Zusammenfassung und Ausblick	197
9.1	Zusammenfassung	197
9.2	Ausblick	201
9.2.1	Charakterisierung	201
9.2.2	Modellierung	202

Literaturverzeichnis	203
Abkürzungsverzeichnis	223
Symbolverzeichnis	225
Anhang	227
A Mehrdeutigkeit von Ersatzschaltungsmodellen	227
B Analytische Beschreibung thermischer Impedanzen	229
B.1 Beschreibung thermischer Systeme als Vierpol	229
B.2 System mit verteilten Parametern	231
B.3 Volumetrisch verteilte Wärmequelle	233
C Zustandsraumdarstellung des thermischen Modells	235
D Interpolation der Arbeitspunkte	238
D.1 Interpolation des SOCs	239
D.2 Interpolation der Temperatur	240
E Übersicht der verwendeten Zellen	242
F Studentische Arbeiten	244
G Veröffentlichungen	245
H Konferenzbeiträge	246