

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Zielsetzung dieser Arbeit . . . . .	3
1.3	Gliederung der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Lithium-Ionen Zelle</b>	<b>5</b>
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 Wärmeübetragung . . . . .	15
2.6	Definition wichtiger Größen . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Stand der Technik: Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens</b>	<b>19</b>
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	$R_T$ - Widerstände . . . . .	32
3.6.2	Modellbasierte Verfahren . . . . .	33

3.6.3	Transformation in den Frequenzbereich . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Stand der Technik: Charakterisierung des thermischen Verhaltens</b>	<b>35</b>
4.1	Reaktionsentropie $\Delta S$ . . . . .	35
4.1.1	Kalorimetrie . . . . .	35
4.1.2	Potentiometrische Messung . . . . .	35
4.2	Dynamisches Verhalten . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Stand der Technik: Modellierung</b>	<b>39</b>
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	Ersatzschaltungsmodelle . . . . .	43
5.3.3	Wärmequellterme . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens</b>	<b>47</b>
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
<b>7</b>	<b>Charakterisierung des thermischen Verhaltens</b>	<b>95</b>
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 $\Delta S$ . . . . .	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 $\Delta S$ . . . . .	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
<b>8</b>	<b>Modellierung</b> . . . . .	<b>129</b>
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
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>197</b>
9.1	Zusammenfassung . . . . .	197
9.2	Ausblick . . . . .	201
9.2.1	Charakterisierung . . . . .	201
9.2.2	Modellierung . . . . .	202

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>203</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>223</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>225</b>
<b>Anhang</b>	<b>227</b>
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 SOC's . . . . .	239
D.2    Interpolation der Temperatur . . . . .	240
E    Übersicht der verwendeten Zellen . . . . .	242
F    Studentische Arbeiten . . . . .	244
G    Veröffentlichungen . . . . .	245
H    Konferenzbeiträge . . . . .	246