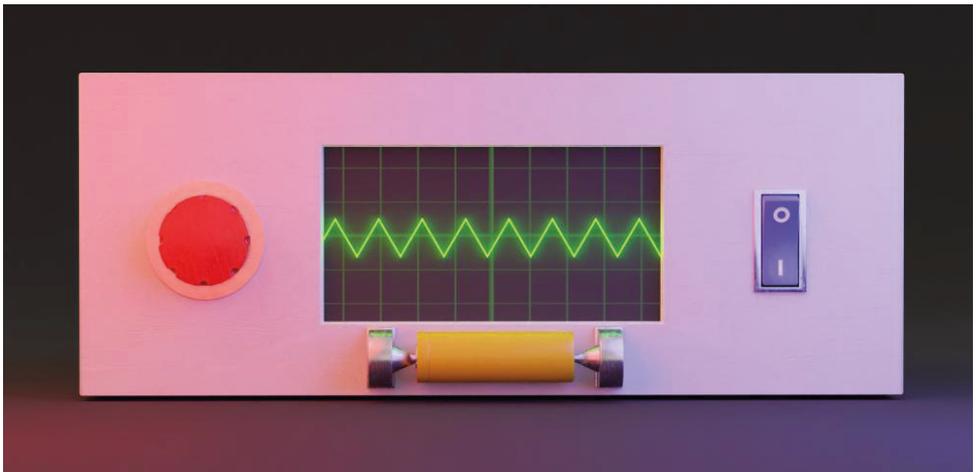


Pablo Korth Pereira Ferraz

Auswirkungen der hochfrequent alternierenden Ströme leistungselektronischer Schaltungen auf das Betriebs- und Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterien



Pablo Korth Pereira Ferraz

**Auswirkungen der hochfrequent alternierenden Ströme
leistungselektronischer Schaltungen auf das Betriebs- und
Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterien**

Die Schriftenreihe *Elektrische Energietechnik an der TU Berlin* wird
herausgegeben von:

Prof. Dr. Sibylle Dieckerhoff

Prof. Dr. Julia Kowal

Prof. Dr. Ronald Plath

Prof. Dr. Uwe Schäfer

Pablo Korth Pereira Ferraz

**Auswirkungen der hochfrequent alternierenden Ströme
leistungselektronischer Schaltungen auf das Betriebs- und
Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterien**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Universitätsverlag der TU Berlin, 2022

<https://verlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88, 10623 Berlin
Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133
E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2021
Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Julia Kowal
Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Sibylle Dieckerhoff
Gutachter: Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hannes Wegleiter (TU Graz, AUT)
Die Arbeit wurde am 17. September 2021 an der Fakultät IV unter
Vorsitz von Prof. Dr.-Ing. Kai Strunz erfolgreich verteidigt.

Diese Veröffentlichung – ausgenommen Zitate und anderweitig gekennzeichnete Teile – ist unter der CC-Lizenz CC BY.4.0 lizenziert
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

Umschlagfoto: Julian Marscheider | CC BY 4.0

Druck: docupoint GmbH
Satz/Layout: Pablo Korth Pereira Ferraz

ISBN 978-3-7983-3241-6 (print)
ISBN 978-3-7983-3242-3 (online)

ISSN 2367-3761 (print)
ISSN 2367-377X (online)

Zugleich online veröffentlicht auf dem institutionellen Repository
der Technische Universität Berlin:
DOI [10.14279/depositonce-12657](https://doi.org/10.14279/depositonce-12657)
<http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-12657>

”He who is valiant and pure of spirit
may find the holy grail in the castle
of aaargh...”

(Aus: *'Monty Python and the Holy
Grail'*)

Danksagung

Diese Dissertation wäre ohne die Unterstützung einer Vielzahl an Personen kaum denkbar, sodass ich meiner tiefsten Dankbarkeit hiermit Ausdruck verleihen möchte.

Besonderer Dank geht an Prof. Dr.-Ing. Sibylle Dieckerhoff und Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hannes Wegleiter für die Begutachtung der Dissertation sowie wertvolle Impulse. Der größte Dank jedoch gebührt meiner Betreuerin Prof. Dr.-Ing. Julia Kowal, nicht nur für die Unterstützung sowie Ermöglichung meines Forschungsvorhabens, die zahlreichen fruchtbaren Impulse und Diskussionen, sondern auch für das vertrauensvolle und angenehme Arbeitsklima im Fachgebiet.

An Letzterem haben nicht zuletzt auch die ehemaligen Kolleginnen und Kollegen einen gehörigen Anteil, wofür ich mich herzlich in unspezifischer Reihenfolge bei Julian, Steven, Erik, Sophia, Samuel, Felipe, Kirstie, Marcel, Dennis, Robert, Lars, Sandra, Paul, Jonghyeon, Mano, Bill und Thomas bedanken möchte. Die Diskussionen – fachlicher und nicht fachlicher Natur – brachten mir neue Perspektiven und Erkenntnisse, ohne die einige Ergebnisse dieser Arbeit nicht in dieser Form entstanden wären.

Herauszuheben ist dabei Lars' unermüdliche Einsatz- und Hilfsbereitschaft, während den Auf- und Umbauarbeiten des Fachgebiets dennoch einen Laborbetrieb aufrecht erhalten zu können. Auch wäre ohne sein herausragendes Wissen der typische „Matlabingenieur“ wohl das ein oder andere Mal beim Aufbau der Zyklisierer aufgeschmissen gewesen.

Weiterhin bedanke ich mich für die studentischen Mit-, Abschluss- oder Projektarbeiten, die ich betreuen durfte. Dabei möchte ich mich für ihre Beiträge explizit bei Robert S., Andreas J., Michael D., Bolormaa G. und Jiyu Y. bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern und meiner Schwester für ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten, ihre Geduld, ihre Zuneigung und ihr Anliegen, mir etwas von ihrem Scharfsinn mitzugeben.

Kurzzusammenfassung

Der Erfolg batterieelektrischer Fahrzeuge hängt maßgeblich von der Zuverlässigkeit und Vorhersagbarkeit des Batteriespeichers ab. Dieser ist in ein komplexes Bordnetz eingebunden und dabei – je nach Betriebszustand – an verschiedene leistungselektronische Schaltungen angeschlossen, durch deren Schaltmuster periodische Stromschwankungen, sog. „Rippel“ entstehen.

In dieser Arbeit wird der Einfluss dieser hochfrequenten Stromschwankungen auf die Alterung von Lithium-Ionen-Zellen untersucht, um der Frage auf den Grund zu gehen, ob diese Rippel einen wesentlichen Einfluss auf die Zellalterung und/oder das Betriebsverhalten der Zellen haben. Dazu werden insgesamt zwanzig handelsübliche Rundzellen zyklisch mit Voll- und Teilzyklen gealtert. Als Zyklisierer werden ein konventioneller Zelltester ohne Stromrippel und ein eigens entwickelter, auf einer Halbbrücke basierender Zyklisierer zur Induktion der Stromschwankungen verwendet.

Die vergleichende Auswertung zentraler Alterungsparameter, darunter Restkapazität, Innenwiderstand und Polarisationsverhalten, ergibt, dass der Einfluss des Stromrippels auf das allgemeine Alterungsverhalten der Zellen relativ gering ausfällt und deutlich von gravierenderen Einflüssen überlagert wird. Insbesondere bestätigt sich, dass zwischen den Alterungsparametern stets direkte Rückschlüsse gezogen werden können und somit bei der Diagnose der Zellbeschaffenheit keine Unterscheidung zwischen den Zyklisierungsmethoden herangezogen werden muss. Die Messungen zeigen jedoch einen qualitativen Zusammenhang zwischen der im Betrieb erreichbaren Zyklentiefe und den Stromrippeln aufgrund von erhöhten Überspannungen im niedrigen Ladezustandsbereich und legen ebenso einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Größe der Stromschwankung und der verringerten Zyklentiefe nahe. Demnach ist im Rahmen typischer Betriebsbedingungen kaum ein Einfluss der Beschaltung des Batteriepacks auf die Zuverlässigkeit der Zellen zu erwarten, wohl aber ein spürbarer Einfluss auf deren Vorhersagbarkeit.

Abstract

The success of battery electric vehicles mainly depends on the reliability and predictability of the battery pack which is part of a complex vehicle electrical system. Thus, depending on the operational state, the battery pack is constantly connected to different power electronics with high frequency current ripple inducing switching patterns.

In this thesis, the influence of these current ripple on battery ageing is investigated to answer the question whether current ripple have an influence on battery ageing and/or their operating behaviour. Therefore, twenty commercially available lithium-ion-cells are aged with full cycles or reduced cycle depths, respectively. For comparison, one part of the cells is cycled with a conventional testing system and the other part is tested under the influence of high-frequency current ripple, induced by a specifically developed cell tester that is based on a half bridge converter.

Comparing the most important ageing parameters, i. e. capacity loss, inner resistance and polarisation behaviour, yields only a minor and mostly neglectable influence of current ripple on battery ageing, compared to more severe impacts such as cycle depth. Moreover, the direct link between the ageing parameters is confirmed and independent from the cell's cycling. Thus, diagnosing a cell's condition is mostly independent from its history. However, the measurements also show that the practical cycle depth is limited due to current ripple by higher overvoltages at low states of charge and suggest a quantitative connection between the size of the current ripple and the lowered reachable cycle depths. Hence, a severe impact of current ripple on the reliability of the battery pack is unlikely whereas the predictability might be noticeably reduced.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Einführung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie	6
2.2	Dynamisches elektrisches Ersatzschaltbildmodell	8
2.2.1	Abwägung des Messverfahrens	8
2.2.2	Hochfrequenzmodell	12
2.3	Alterung der Lithium-Ionen-Batterie	15
2.3.1	Alterungsmechanismen an der negativen Elektrode	16
2.3.2	Alterungsmechanismen an der Kathode	22
2.3.3	Nichtlineare Batteriealterung	24
2.3.4	Einflüsse alternierender Ströme	26
2.4	Grundlagen leistungselektronischer Schaltungen	28
2.5	Zustands- und Ausgangsrückführung im Zeitbereich	34
2.5.1	Systemdarstellung und Begriffsdefinitionen	34
2.5.2	Vollständige Zustandsrückführung mit integrierendem Anteil	36
2.5.3	Beobachterentwurf	38
2.5.4	Äquivalente Ausgangsrückführung	40
3	Realisierung des Messaufbaus	43
3.1	Batteriemodell	44
3.1.1	Eigenschaften und Modell der verwendeten Zelle	44
3.2	Halbbrückenzyklisierer	50
3.2.1	Ladevorgang	52
3.2.2	Entladevorgang	54
3.2.3	Praktischer Aufbau	57
4	Mess- und Analysemethoden	65
4.1	Struktur der Alterungstests	65
4.1.1	Diskussion der gewählten Testszenerien	68

4.2	Analysemethoden	70
4.2.1	Messungen im Zeitbereich: Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung	70
4.2.2	Differentielle Spannungsanalyse (DVA)	72
4.2.3	Impedanzspektroskopie I: Direkte Analyse	74
4.2.4	Impedanzspektroskopie II: DRT	75
4.2.5	Impedanzspektroskopie III: Differenzenbetrachtung	79
4.2.6	Post-Mortem-Analyse	81
5	Ergebnisse der Alterungstests	85
5.1	Startparameter der Batterien	86
5.2	Kapazitätsdegradation	87
5.2.1	Auffälligkeiten in den Lade- und Entladekurven	91
5.3	Diskussion der Auffälligkeiten	94
5.3.1	Widerstandssteigerung	94
5.3.2	Differentielle Spannungsanalyse (DVA)	98
5.3.3	Impedanzspektroskopie I: Analyse der Spektren	105
5.3.4	Impedanzspektroskopie II: DRT	110
5.3.5	Impedanzspektroskopie III: Delta-EIS	116
5.3.6	Post-Mortem-Analyse	119
5.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	125
6	Variation: Sperrwandler	131
6.1	Modell des Sperrwandlers	131
6.1.1	Laderegelung	133
6.1.2	Entladeregelung	135
6.2	Praktischer Aufbau	137
6.3	Ergebnisse der Alterungstests	138
6.3.1	Startparameter	139
6.3.2	Kapazitätsverlust	140
6.3.3	Auffälligkeiten beim Entlade- und Ladevorgang	141
6.3.4	Widerstandssteigerung	142
6.3.5	Differentielle Spannungsanalyse	143
6.3.6	Impedanzspektroskopie I: Analyse der Spektren	144
6.3.7	Impedanzspektroskopie II: DRT	147
6.3.8	Post-Mortem-Analyse	150
6.4	Zusammenfassung und Fazit	152
6.4.1	Alterungseffekte und Ladeakzeptanz	152
6.4.2	Post-Mortem-Analyse	153
6.4.3	Schlussfolgerungen	153

7 Schlussfolgerungen und Ausblick	155
7.1 Ausblick	157
A Weitere Charakterisierungsmessungen	159
Abkürzungsverzeichnis	163
Symbolverzeichnis	167
Literatur	169
Abbildungsverzeichnis	200
Tabellenverzeichnis	201
Bildnachweise	203

Kapitel Motivation und Einführung

1

Die derzeitige Debatte um die Verkehrswende kann ruhigen Gewissens als lebhaft bezeichnet werden. Schließlich kommt es einer kaum dagewesenen Herausforderung gleich, einen der überwiegenden Mehrheit der Bevölkerung tagtäglich allgegenwärtigen Bereich teilweise von Grund auf und ohne sog. „Denkverbote“ neu zu gestalten. So stehen u. a. gut begründete Ideen im Raum, die an der bisher als selbstverständlich angenommenen Maxime, jede Person habe einen eigenen, privaten PKW, rütteln und somit nie dagewesene Verkehrskonzepte des „Ridesharing[s]“ hervorbringen. Denn eine wirksame, d. h. dem Pariser Klimaabkommen von 2015 genügende, Verringerung der Emissionen im Mobilitätssektor wird kaum ohne Reduktion der Individualfahrleistung möglich sein, siehe [1], denn die größte Einsparung wird durch den Kilometer erreicht, der gar nicht erst gefahren wird. Gleichwohl muss jeder, nach neuer Auffassung unumgänglicher Kilometer so emissionsarm wie möglich absolviert werden und diese Anforderung können sowohl zurzeit als auch mittel- bis langfristig nur batterieelektrische Fahrzeuge erfüllen [1, 2]. In diesem Rahmen prognostizieren die internationale Energieagentur, kurz: IEA von engl.: „International Energy Agency“, und die Boston Consulting Group im Ende 2019, bzw. Anfang 2020 einen deutlichen Anstieg des Anteils von Hybrid- und vollelektrischen Fahrzeugen bis 2030. Beide Prognosen sind inzwischen deutlich von der Realität und den realen Verkaufszahlen des Jahres 2020 eingeholt worden, wie Abbildung 1.1 zeigt. Neben den Einsparbemühungen hat somit inzwischen zeitgleich die erwartete, nominal sowie prozentual deutliche Zunahme des Anteils voll- und teil-elektrischer Fahrzeuge innerhalb dieses Jahrzehnts begonnen. Die für die Mitte des Jahrzehnts geplante Einführung der Abgasnorm „Euro 7“ [3], sowie weitere politische Neujustierungen der Rahmenbedingungen werden diese Dynamik mit einiger Wahrscheinlichkeit sogar noch verstärken.

Jedes der besagten teil- bzw. vollelektrischen Fahrzeuge wird mit einem kleineren oder größeren Batteriepack ausgerüstet sein. Je nach Anwendung reicht die Kapazität dieses Packs von wenigen bis über einhundert

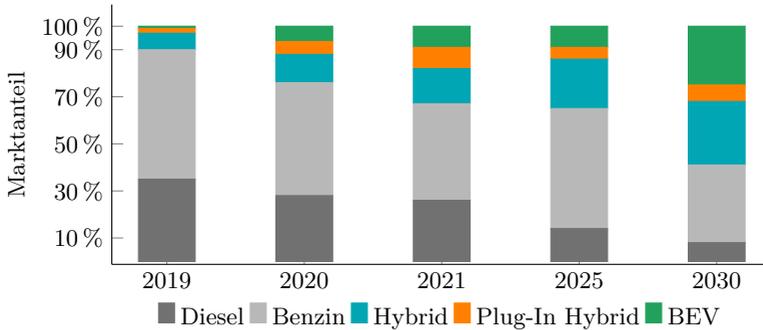


Abbildung 1.1: EU-weite Prognose der Marktanteile der verschiedenen Antriebskonzepte im PKW-Bereich bis 2030. Grafik angelehnt an [2] und [4], Daten übernommen aus [4], Anpassungen für 2020 und 2021 (Hochrechnung) aus [5]. Sonstige Antriebsarten anteilig verrechnet.

Kilowattstunden und besteht aus einer entsprechend hohen Anzahl an Lithium-Ionen-Zellen mit Metalloxidkathode, was dem aktuellen Stand dieser Technik entspricht. Gemäß [6, 7] ist in diesem Jahrzehnt nicht mit einem Paradigmenwechsel hinsichtlich der verwendeten Batterietechnologie zu rechnen. Somit ergibt sich die folgende typische Anwendung, die nicht nur schon weitreichend verwendet wird, sondern auch weiterhin das Bild der Elektromobilität prägen wird: Ein Batteriepack, bestehend aus Modulen und diese wiederum aus Lithium-Ionen-Einzelzellen mit Metalloxidkathoden, ist stets verbunden mit einer leistungselektronischen Schaltung, die eine unabdingbare Schnittstelle zwischen dem Bordnetz bzw. Hochvoltbordnetz und dem Fahrzeug ist und die Batterien somit mittelbar auch mit dem Antrieb verbunden sind. In solchen Systemen, die beispielsweise in [8, 9, 10, 11] beschrieben werden, sind die Batterien aufgrund der schnell schaltenden Halbleiterschalter oberwellenbehafteten, z. T. breitbandig transienten Strömen ausgesetzt. Diese Ströme besitzen eine gewisse, von der leistungselektronischen Schaltung abhängige, hochfrequente Welligkeit, die in dieser Arbeit auch als „Stromrippel“ bezeichnet wird. Während eine allgemeine Funktionalität dieses Aufbaus nicht infrage gestellt wird, kann a priori nicht postuliert werden, dass Stromrippel keinen weiter reichenden Einfluss auf die Alterung der Lithium-Ionen-Batterie haben und ob typische beschleunigte Alterungstests erweitert werden müssen, um dieses Phänomen adäquat beschreiben und anschließend vorhersagen bzw. modellieren zu können. Inhärent knüpft sich die

Parameterauswahl an. Allein aus schaltungstechnischer Sicht können die Schaltfrequenz, die ausgewählte Schaltung und damit der Rippelverlauf sowie dessen Intensität variiert werden. Eine solche Varianz erschwert die Versicherung, dass die anvisierten Effekte auch wirklich angeregt und überhaupt gemessen werden können, sofern sie nicht ohnehin deutlich durch den Einfluss des Zyklisierens überlagert werden. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Beantwortung dieser mehrdimensional miteinander verknüpften Fragen durch die Beschreibung, den technischen Aufbau und die Auswertung eines vergleichenden, beschleunigten Alterungstests, bei dem identische zylindrische 18650 Lithium-Ionen-Zellen sowohl durch eine selbst entwickelte, Rippel induzierende leistungselektronische Schaltung als auch durch einen kommerziellen Zelltester zyklisch gealtert werden und durch Vergleich herausgefunden werden soll, ob Stromrippel einen signifikanten Einfluss auf die Alterung von Lithium-Ionen-Batterien haben. Die Arbeit ist dabei in die folgenden Kapitel gegliedert:

Zuerst wird der aktuelle Kenntnisstand über die Alterung von kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen skizziert. Darüber hinaus wird ein durch impedanzspektroskopische Messungen gewonnenes Modell für die Beschreibung des dynamischen Verhaltens einer Batterie im hochfrequenten Bereich eingeführt. Neben dieser Darstellung des Wissensstands über Lithium-Ionen-Batterien wird diskutiert, welcher DC/DC-Wandler sich am besten zum Aufbau eines Zyklisierers mit Rippelströmen eignet und mit welchem Regelungsalgorithmus ein zuverlässiges System aufgebaut werden kann.

Mit dem Modell der Batterie und der Zustandsraumbeschreibung des bidirektionalen DC/DC-Wandlers auf Basis einer Halbbrücke entsteht schlussendlich das regelungstechnische Gesamtmodell, worauf die Implementierung des selbst konstruierten Zyklisierers aufbaut.

Dieser Zyklisierer ist ein wesentlicher Teil des anschließend vorgestellten Testsystems zur Durchführung der vergleichenden Alterungstests. Die Alterungstests werden definiert und erläutert und in Zusammenhang mit den anschließend analysierten Messergebnissen gesetzt. Anhand von Alterungsparametern wie der verbleibenden Kapazität, bzw. dem Alterungs- oder Gesundheitszustand „SOH“ (engl.: „state of health“), differentiellen Spannungskurven, abgekürzt „DVA“ (engl.: „differential voltage analysis“), Innenwiderstandsmessungen und Analysen von Impedanzspektren, u. a. durch die sog. „DRT“ (engl.: „Distribution of Relaxation Times“).

Im letzten Teil der Arbeit wird der Horizont durch einige Beispielmessungen an einem alternativen Zyklisierer aus einem anderen Gleichspan-

nungswandler, der auf dem Prinzip des Sperrwandlers basiert, erweitert. Diese Schaltung setzt die Batterie bei gleichem Mittelwert einem pulsartigen und damit variiertem Rippelprofil im Vergleich zum Zyklisierer auf Basis einer Halbbrücke aus.

Die Analyse des Vergleichs der Alterungsmessung und die Variation des Rippels führen schlussendlich zu einer kritischen Einordnung, woraus Konsequenzen und Empfehlungen für die Handhabung von Batterien in leistungselektronischen Energiesystemen abgeleitet werden, um den Kenntnisstand auf theoretischer Ebene sowie für die praktische Handhabung im Sinne der Zellalterung zu erweitern.

In diesem Kapitel werden zielgerichtet die grundlegenden Kenntnisse zur Gestaltung und Analyse von Zellalterungstests an einer Lithium-Ionen-Batterie sowie dem Aufbau eines Zyklisierers zur Erzeugung von Rippeln kurz zusammengefasst. Im Einzelnen schließt sich an die Erläuterung des Grundprinzips einer Lithium-Ionen-Batterie mit einem Metalloxid als Kathodenmaterial die Modellierung des dynamischen Zellverhaltens als elektrisches Ersatzschaltbild auf Grundlage impedanzspektroskopischer Messungen an. Hierbei wird dem Bereich hoher Frequenzen durch Einführung eines neuen Modellansatzes zur Bestimmung des dynamischen Verhaltens bei hochfrequenter Anregung eine hohe Bedeutung zugemessen. Um die Rippelalterung passend einordnen zu können, wird der Kenntnisstand über die Alterung besagter Batterien rekapituliert, wobei explizit auch auf die Vorarbeiten in anderen Beiträgen zum Einfluss hochfrequent alternierender Ströme auf die Zellalterung eingegangen wird.

In der Funktion als technisches Rüstzeug des Versuchsaufbaus reduziert sich die Beschreibung der Leistungselektronik nach kürzester Einführung des grundlegenden Schaltverhaltens und der verwendeten aktiven Bauelemente auf eine Diskussion, welcher leistungselektronische Wandler am ehesten für den Rippelzyklisierer geeignet ist.

Zuletzt muss eine Regelung entworfen werden. Da diese grundsätzlich auf einer Zustandsrückführung basiert und im Falle der Entladung der Batterie durch einen Zustandsbeobachter erweitert wird, werden diese Konzepte kurz vorgestellt und anschließend jeweils ein Zustandsraummodell des leistungselektronischen Wandlers für die Ladung und die Entladung erstellt, woran die jeweiligen Regelungsalgorithmen ausgelegt werden. Somit sind alle Bestandteile definiert und das Gesamtmodell kann vorgestellt werden.

2.1 Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie

Sowohl die Elektromobilität als auch zunehmend stationäre Energiespeicher werden hauptsächlich, bzw. so gut wie ausschließlich mit Lithium-Ionen-Batterien realisiert [12, 13]. Diese Entwicklung wird gemäß [13] mittelfristig mit hoher Wahrscheinlichkeit anhalten. Neben dem vergleichsweise hohen Zellpotential von $3,6\text{ V} - 3,7\text{ V}$ bei mittlerem Ladezustand tragen die inzwischen kommerziell verfügbar auf Zellebene realisierten gravimetrischen Energiedichten von 250 Wh kg^{-1} sowie volumetrischen Energiedichten von mehr als 500 Wh l^{-1} zum Erfolg dieser Technologie bei [12]. Der Erfolg wird ebenso dadurch begünstigt, dass infrage kommende „Post-Lithium-Technologien“ gemeinhin noch weit von der Marktreife entfernt sind [6, 7].

Zumeist sowie in dieser Arbeit wird der Begriff der Lithium-Ionen-Batterie stellvertretend für eine Batterie mit einer negativen Elektrode aus Graphit und einem Metalloxid als Material der positiven Elektrode verwendet. Üblicherweise werden Batterien in Entladerichtung untersucht, sodass die Elektroden im weiteren Verlauf auch ohne weitere Anmerkungen als Anode bzw. Kathode bezeichnet werden. Als Metalloxide für die Kathode kommen die Oxide einiger Übergangsmetalle infrage, was in chemischen Formeln häufig durch das Pseudoelement Me, stellvertretend für die Übergangsmetalle und ihren Kombinationen, abstrahiert wird. In vielen kommerziellen Anwendungen, u. a. bei den zylindrischen Rundzellen im 18650-Format, die für die Messungen in dieser Arbeit verwendet worden sind, werden die Oxide der Elemente Nickel, Ni, Mangan, Mn, und Cobalt, Co, im gleichen Mengenverhältnis von jeweils einem Drittel verwendet. Batterien dieses Typs werden häufig aufgrund der Anfangsbuchstaben der Elemente als „NMC-Batterie“ bezeichnet. Neuerer Entwicklungen und jüngste Kommerzialisierungen zeigen einen klaren Trend zu nickelreichen Kathodenmaterialien [14, 15]. Sogar Kombinationen aus acht Teilen Nickel zu jeweils einem Teil Cobalt und einem Teil Mangan werden erforscht, um die Energiedichte der Lithium-Ionen-Batterie weiter zu steigern.

Eine schematische Darstellung der Batterie ist in Abbildung 2.1 gegeben. Neben den erwähnten Aktivmaterialien Graphit und Metalloxid sind zusätzlich die auf Anodenseite meist aus Kupfer und auf Kathodenseite meist aus Aluminium bestehenden Ableiter als Verbindung zwischen elektrischer Last, bzw. Quelle und den Aktivmaterialien dargestellt. Darüber hinaus sind der Separator zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und zur elektrischen Isolation zwischen den Elektroden sowie das Elektrolyt

abgebildet. Das Elektrolyt besteht häufig aus einem organischen Lösungsmittel aus der Gruppe der Carbonate, z. B. Ethylencarbonat (EC) oder Dimethylcarbonat (DMC), in dem ein Leitsalz für Lithium-Ionen, meist Lithium-Hexafluorphosphat mit der Summenformel LiPF_6 , gelöst ist [16].

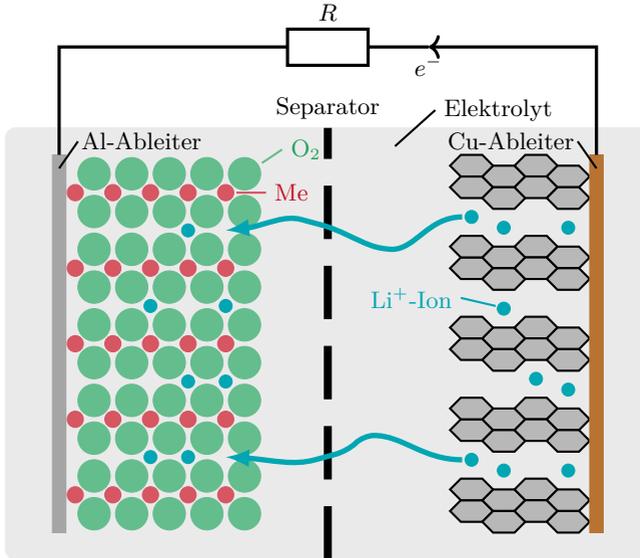
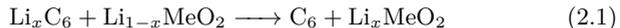


Abbildung 2.1: Schema Lithium-Ionen-Batterie mit Metalloxidkathode

Beim Entladen einer solchen Zelle läuft die Hauptreaktion



ab. Im Graphitgitter eingelagerte Lithiumionen werden aus dem Gitter gelöst und diffundieren durch das Elektrolyt zur Kathode, um dort in das Metalloxidgitter eingelagert zu werden, was auch als Interkalation bezeichnet wird. Beim Laden dieser Zelle dreht sich der Vorgang um und die vormals im Metalloxidgitter eingelagerten und nun ausgelösten Lithium-Ionen bewegen sich im Elektrolyten zurück zur negativen Elektrode und reinterkalieren dort wieder in das Graphitgitter. Anhand der Reaktionsgleichung lässt sich sehr gut erkennen, dass bei dieser reinen Festkörperreaktion keine weiteren Phasenwechsel oder Nebenreaktionen auftreten. Zur dynamischen Beschreibung der Vorgänge während der Ladung bzw. Ent-

ladung eignen sich neben physikalisch-chemischen Modellen insbesondere in Bezug auf die Anwendung in einem elektrischen Gesamtsystem auch semiempirische Modelle wie das elektrische Ersatzschaltbild, das aus konzentrierten Bauteilen besteht und nachfolgend kurz vorgestellt wird. Das Modell wird erweitert durch die Darstellung des Verhaltens bei hochfrequenter Anregung, die u. a. durch die Schaltsignale schnell schaltender, leistungselektronischer Bauelemente hervorgerufen werden.

2.2 Dynamisches elektrisches Ersatzschaltbildmodell

Wenn ein Mess- und Zyklisiersystem, basierend auf einer stromgeregelten, leistungselektronischen Schaltung, entwickelt werden soll, so müssen u. a. die Regelungsalgorithmen anhand eines elektrischen Modells des Gesamtaufbaus überprüft werden. Daher ist es notwendig, neben der Leistungselektronik auch die Zelle in ausreichender Genauigkeit zu modellieren. Nachfolgend werden die drei gängigsten Methoden kurz vorgestellt und miteinander verglichen, um anschließend eine Modellierungsvariante auszuwählen und vorzustellen, wie eine Batterie anhand dieser Variante gemäß der Anforderungen des Gesamtsystems modelliert wird.

2.2.1 Abwägung des Messverfahrens

Zur Vorhersage und Beschreibung des stationären und dynamischen Batterieverhaltens bieten sich unterschiedliche Modellansätze an. Im Allgemeinen wird versucht, den Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit eines ggf. beliebigen Eingangsstroms abzubilden. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell kann dabei keinesfalls als vollständige Systembeschreibung der untersuchten Batterien angesehen werden, sondern soll zur Validierung des Rippelzyklisierers verwendet werden, was die Anforderungen an das Batteriemodell deutlich verringert. Nachfolgend sind geeignete Modellierungsverfahren, die auf der Darstellung der Batterie als Ersatzschaltbild basieren, aufgelistet.

Physikalisch-chemische Modelle

Diese Form der Modellierung ist die aufwändigste und wird vor allem in der Grundlagenforschung angewendet. Dazu finden sich in [17, 18] sowie in [19], bzw. [20] sehr umfangreiche Darstellungen, wie Modelle dieser Form entwickelt werden. Das Ziel physikalisch-chemischer Modellierung ist eine möglichst genaue Darstellung des Zellverhaltens aufgrund physikalischer

und chemischer Grundgleichungen wie beispielsweise der Butler-Volmer-Gleichung oder den Fick'schen Gesetzen. Überdies geschieht diese Modellierung meist orts aufgelöst, um auch Wechselwirkungen an Materialgrenzen oder aufgrund der expliziten Geometrie einer Zelle zu erhalten. Neben der genauen Kenntnis der physikalischen und chemischen Zusammenhänge erfordert dieses Verfahren darüber hinaus aufwändige, vielseitige und meist kostspielige Messverfahren, da eine Vielzahl an stoff- und geometriespezifischer Parameter gefunden werden muss. Die Berechnungsdauer derartiger Modelle mit vielen, multidimensionalen Verknüpfungen ist i. A. sehr hoch und nur selten für anwendungsorientierte Systeme geeignet.

Impedanzspektroskopie

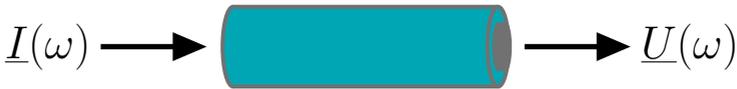


Abbildung 2.2: Grafische Darstellung der Impedanzspektroskopie

Neben den aufwändig zu erstellenden und zu berechnenden physikalisch-chemischen Modellen zur möglichst exakten Darstellung der Vorgänge im Inneren einer Zelle, sind Messungen der Zellimpedanz im Frequenzbereich, die sog. „elektrochemische Impedanzspektroskopie“ (EIS), zur Bestimmung des dynamischen elektrischen Verhaltens einer Batterie verbreitet. Die Grundlagen dieses Verfahrens werden ausführlich in Standardwerken wie z. B. [21] besprochen und sollen hier sehr kurz angerissen werden. Generell basiert das Verfahren der Impedanzspektroskopie auf der allgemeinen Tatsache, dass lineare, zeitinvariante Systeme bei Anregung mit einer harmonischen Schwingung mit der Frequenz ω mit einer phasenverschobenen und amplitudenmodulierten harmonischen Schwingung gleicher Frequenz antwortet und dadurch das dynamische Verhalten für alle ω komplett beschrieben werden kann. Für die in der Batterietechnologie weitaus verbreitetere Methode der galvanostatischen Anregung mit einem harmonischen Stromsignal ist dieses Verfahren in Abbildung 2.2 schematisch gezeigt. Durch Division entsteht die komplexe Impedanz

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{U}(\omega)}{\underline{I}(\omega)}, \quad (2.2)$$

wobei die Menge der Impedanzen für alle ω das Spektrum ergibt. Zur Vollständigkeit sollte jedoch erwähnt werden, dass Batterien keine linea-

ren Systeme sind, deren Verhalten von der Vorgeschichte abhängig ist, d. h. obendrein auch nicht als vollständig zeitinvariant angesehen werden können. Somit sind die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bei Batterien nur näherungsweise gültig und erfordern stets eine sorgfältige Interpretation der Ergebnisse.

In Abhängigkeit vom Abstraktionsgrad des anhand des Spektrums ermittelten Modells ist es möglich, Rückschlüsse auf bestimmte Eigenschaften des Zellverhaltens zu ziehen, was beispielsweise in [22, 23], ausführlich dargestellt wird. Eine tiefgreifende Analyse der Impedanzdaten, z. B. mit den distribuierten Zeitkonstanten (DRT von engl.: "distribution of relaxation times"), siehe auch Abschnitt 4.2.4, ermöglicht es, gemäß [24, 25], weitreichende Erkenntnisse hinsichtlich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Zelle zu erlangen.

Durch diese Vorteile sind Impedanzmessungen in Laborumgebungen heutzutage etabliert und werden vielseitig eingesetzt. Der Einsatz von Impedanzdaten in praktischen Anwendungen ist mit zwei wesentliche Nachteile behaftet: Für niedrige Frequenzen unter 1 Hz verlängert sich die Messdauer deutlich. Zudem müssen Impedanzmessgeräte eine hohe Genauigkeit aufweisen, um die Spannungsantwort verlässlich messen zu können, was häufig mit hohen und im Sinne der Anwendung meist zu hohen Kosten verbunden ist. Daher rücken Messungen im Zeitbereich zunehmend in den Fokus.

Messungen im Zeitbereich

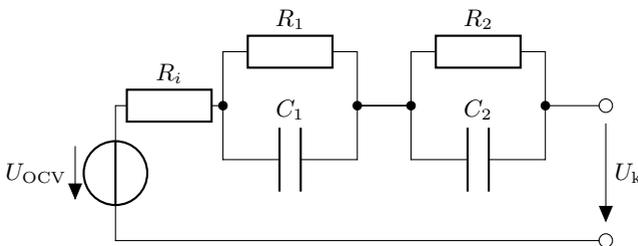


Abbildung 2.3: Beispielhaftes Ersatzschaltbild zur Parametrierung einer Sprungantwort

Das altbekannte und u. a. in einschlägigen Lehrbüchern der Regelungstechnik, beispielsweise in [26, 27], zu findende Prinzip der Sprungantwort $h(t)$, die als Antwort auf die Sprungfunktion $\sigma(t)$ das dynamische Verhal-

ten eines linearen, zeitinvarianten Systems aufgrund des Zusammenhangs

$$\frac{G(s)}{s} = \mathcal{L}\{h(t)\} \quad (2.3)$$

vollständig beschreibt, lässt sich näherungsweise auch auf Batterien übertragen. So wird, ähnlich der galvanostatischen EIS-Messung ein Stromsprung eingebracht und die Spannungsantwort gemessen. Daraus lassen sich gemäß [24, 25] Aussagen über das Diffusionsverhalten der Zelle ableiten. Zudem ermöglicht die Kenntnis des in einem weiten Frequenzbereich, siehe Abschnitt 2.2.2, kapazitiven Verhaltens der Batterie eine Modellannahme, die beispielsweise durch ein Ersatzschaltbild wie in Abbildung 2.3 realisiert werden könnte. Die Sprungantwort entspricht abklingenden e-Funktionen, die der Sprungantwort der Batterie relativ nahe kommen. Solche in gewissen Grenzen noch an den Vorgängen in der Zelle orientierte Modelle werden für viele praktische Anwendungen diskutiert, siehe [28, 29]. Darüber hinaus werden in [24] oder [30, 31] Methoden vorgeschlagen, Impedanzspektren aus Zeitbereichsmessungen durch die Verwendung der Fouriertransformation zu rekonstruieren. Dies ist besonders interessant in Bereichen sehr niedriger Frequenzen im Bereich $\mu\text{Hz} - \text{mHz}$, die nur noch sehr aufwändig und langwierig durch direkte impedanzspektroskopische Messungen abgebildet werden könnten. Zudem wird in [31] explizit darauf hingewiesen, dass dieses Verfahren im Gegensatz zu EIS-Messungen für Onlineparametrierungen geeignet wäre.

Bei jeder der vorgestellten Methoden kann demnach das Verhältnis aus Aufwand und Genauigkeit z. T. deutlich variiert werden, jedoch lässt sich i. A. feststellen, dass die Komplexität und Genauigkeitsanforderungen für physikalisch-chemische Modelle eher höher und für Zeitbereichsmessungen eher niedriger sind. Somit könnte grundsätzlich jede Modellierungsvariante die Anforderungen an ein Batteriemodell zur Validierung des zu entwickelnden, schnell schaltenden Zyklisierers erfüllen. Für diese Arbeit ist sich schlussendlich für eine impedanzspektroskopische Messung entschieden worden, da diese bei Vorhandensein von entsprechender Laborausstattung unproblematisch durchgeführt werden kann, die Spektren weitreichend und deutlich sichtbar durch Alterungserscheinungen verändert werden und auch hochfrequente Anteile weit über 1 kHz erfasst werden können. Angesichts von Schaltfrequenzen im hohen Kilohertzbereich werden diese Frequenzbereiche in der an die Leistungselektronik angeschlossenen Batterie angeregt, sodass ein elektrisches Ersatzschaltbildmodell auch im höheren Frequenzbereich gefunden werden muss. Im nachfolgenden Abschnitt wird sodann das Verhalten der Bat-

terie im Hochfrequenzbereich beschrieben und ein Modell, basierend auf einer sehr breitbandigen impedanzspektroskopischen Messung abgeleitet.

2.2.2 Hochfrequenzmodell

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist im niederfrequenten Bereich seit vielen Jahren etabliert, vgl. u. a. [32, 33, 34] oder Lehrbücher wie [21]. Somit fokussiert sich die maßgeblich auf [35] basierende Analyse auf den induktiven Bereich bzw. „induktiven Ast“, siehe Abbildung 2.4, ergänzt jedoch zur vollständigen Beschreibung des Modells einen kapazitiven Anteil, um so ein vollständiges Batteriemodell für einen weiten Frequenzbereich zu erhalten.

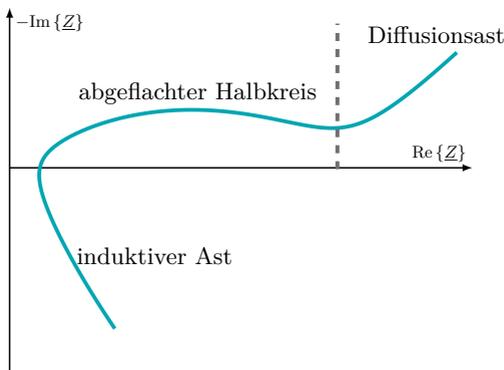


Abbildung 2.4: Beispielhafter schematischer Verlauf eines Impedanzspektrums

Verglichen mit der Fülle an Literatur, die sich mit dem kapazitiven Verhalten der Lithium-Ionen-Batterie beschäftigt, sind über die Jahre nur vereinzelt Schriften aufgetaucht, die explizit auf das induktive Verhalten einer Lithium-Ionen-Batterie eingehen. Vor rund zwanzig Jahren sind in [36] und [37] der *SOC* bzw. der *SOH* mittels Impedanzspektroskopie untersucht worden, wobei in beiden Quellen ein induktives Verhalten mit steigendem Realteil für hohe Frequenzen beobachtet worden ist, vgl. Abbildung 2.4. Aufgrund dieser auch als halbkreisähnlich anzusehenden Struktur wird von den Autorinnen, bzw. Autoren eine Parallelschaltung aus einer Induktivität und einem Widerstand vorgeschlagen. Diese Idee wird über die Jahre wiederholt aufgegriffen, vgl. [38, 39, 40]. Jedoch werden diese Modellanteile als Unterstützung zur Ableitung eines sehr gut

passenden Modells angesehen und anschließend aus Gründen der Stabilität in der Simulation wieder vernachlässigt, siehe [17] oder grundsätzlich, bzw. ohne ausreichende Messung des induktiven Asts, als einfache Induktivitäten, beispielsweise in [22] oder [41] dargestellt werden.

Eine mögliche Erklärung für das RL -Verhalten der Zellen bei hohen Frequenzen, bzw. warum es bei Rundzellen am stärksten ausgeprägt ist, findet sich bei Untersuchung der Zellgeometrie, die sehr ausführlich in [42] beschrieben ist. Schließlich ist die Idee, dass induktives Verhalten primär geometrisch bedingt ist, nicht nur naheliegend, sondern wird auch in [43] aufgeführt. Eine Variation der Anschlüsse des Stromableiters an verschiedenen Punkten der aufgewickelten Zelle in [44] unterstreicht diese Aussage. Abhängig von den Anschlusspunkten ist ein deutlicher Anstieg des Realteils bei hohen Anregefrequenzen zu beobachten. Darüber hinaus ergibt die Untersuchung der Auswirkungen von EMV wie in [45], ein Modell einer Übertragungsleitung (engl.: „transmission line model“), das auch beim Versuch der Rekonstruktion eines Impedanzspektrums durch Modellbildung unter Miteinbezug geometrischer Eigenschaften in [46] entsteht. Dieses Modell benötigt jedoch 38 Parameter, was sicherlich kein Modell mit möglichst geringen Anforderungen an die Rechenleistung sein kann. Es erweist sich als sehr zielführend, die Idee des „Consant Phase Elements“ (CPE) aus dem kapazitiven Bereich, siehe u. a. [21], aufzugreifen und auf den induktiven Bereich zu übertragen

Neben den vorangegangenen vorgestellten Untersuchungen, in denen einzelne RL -Glieder vorgeschlagen worden sind, zeigen zusätzlich die Messungen aus [47], dass der ohmsche Widerstand mit steigender Frequenz wieder deutlich steigt und somit eine rein induktive Modellannahme zu großen Abweichungen führte. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, ergibt sich eine entfernt halbkreisähnliche Struktur. Somit liegt es nahe, die Impedanz eines induktives CPE gemäß

$$\underline{Z}_{\text{CPE,ind}} = (j\omega)^{\xi_L} \tilde{L} = \underbrace{(\omega)^{\xi_L} \tilde{L}}_{=: A_L} e^{(j\pi\xi_L)/2} \quad (2.4)$$

mit der Kreisfrequenz ω , der Stauchung des Halbkreises $\xi_L \in [0 \ 1]$ und der Pseudoinduktivität \tilde{L} mit $[\tilde{L}] = \text{H s}^{\xi_L}$ sowie der frequenzabhängigen Induktivität A_L zu definieren und zu einem Widerstand parallel zu schalten, wodurch das induktive „ZARC“-Element in an Analogie zum kapazitiven „ZARC“-Element entsteht. Jedes ξ_L , das weder eine reine Induktivität mit $\xi_L = 1$, noch einen rein ohmschen Widerstand $\xi_L = 0$ impliziert, führt zu Differentialgleichungen aus dem Gebiet der fraktion-

len Differentialrechnung, die beispielsweise in [48] eingeführt und in [49, 50] zur Darstellung von kapazitiven CPE angewendet und in leicht abgewandelter Form auch zur Bestimmung der DRT, siehe Abschnitt 4.2.4, zur Auswertung der Impedanzspektren verwendet wird. So könnte durch diese Methode ein sehr genaues, aber durch die damit verbundene, hohe Parameterzahl erneut viel Rechenleistung erforderndes Modell gefunden werden, dessen Verbindung zum Zellverhalten jedoch erst in Abschnitt 4.2.4 eingehender durchleuchtet wird. Für die Implementierung in Matlab, bzw. Simulink zur Validierung des Zyklisiermodells bietet sich ein anderer Weg an. Bekannterweise kann der abgeflachte Halbkreis im kapazitiven Bereich, siehe Abbildung 2.4, durch eine Kette aus einer möglichst ungeraden Anzahl an RC -Gliedern, z. B. drei oder fünf, abgebildet werden. Gleiches gilt für die Abbildung des induktiven Asts durch eine Kette an RL -Gliedern, sodass sich die Impedanzgleichung

$$\underline{Z}(\omega) = R_i + \underbrace{\sum_{i=1}^m \frac{j\omega L_i}{1 + j\omega \frac{L_i}{R_{L_i}}}}_{\underline{Z}_{Z,\text{ind}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{R_{C_i}}{1 + j\omega C_i R_{C_i}}}_{\underline{Z}_Z} \quad (2.5)$$

bei Vernachlässigung des Diffusionsasts bildet. Das zugehörige Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.5 gegeben. Gleichung (2.5) lässt sich anschließend problemlos parametrieren, indem die weit verbreitete Methode der kleinsten Fehlerquadrate angewendet wird, die u. a. in Lehrbüchern wie [51] ausführlich dargestellt ist. Die quadratische Abweichung zwischen den Modellwerten $\underline{Z}(\omega)$ und den Messwerten $\tilde{\underline{Z}}(\omega)$ wird als zu minimierendes Kostenfunktional

$$\min_{\omega} (J) = \min_{\omega} \sum_{i=1}^k (\underline{Z}(\omega_i) - \tilde{\underline{Z}}(\omega_i))^2 = \min_{\omega} \left\| \underline{Z}(\omega_i) - \tilde{\underline{Z}}(\omega_i) \right\|_2 \quad (2.6)$$

über alle k Messpunkte, bzw. alle Anregefrequenzen ω_i definiert, wobei dies äquivalent zur Minimierung der in Gleichung (2.6) auf der rechten Seite stehenden euklidischen Norm ist. Offenbar ist die Modellfunktion $\underline{Z}(\omega)$ nicht linear mit ω verknüpft, sodass eine algebraische Lösung des Optimierungsproblem nicht möglich ist und zur Minimierung, d. h. Annäherung der Modellgleichung an den Verlauf der Messpunkte, numerische Fittingalgorithmen wie das Simplex-Verfahren nach Nelder und Mead, siehe [52], angewendet werden müssen.

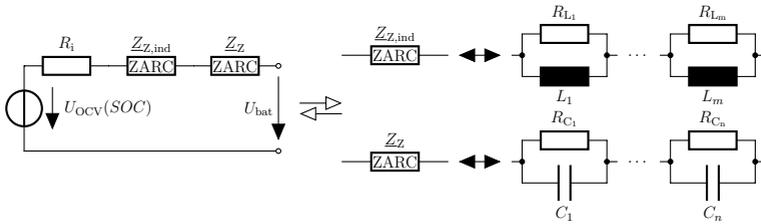


Abbildung 2.5: Ersatzschaltbild des Hochfrequenzmodells, übernommen aus [35] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

2.3 Alterung der Lithium-Ionen-Batterie

Eine unumgängliche Eigenschaft von Batterien und damit auch von Lithium-Ionen-Batterien ist die sich durch stetigen Verlust an Leistungsfähigkeit der Batterie äußernde Degradation, die i. A. als Alterung bezeichnet wird. Sowohl der Betrieb der Batterie, d. h. die zyklische Alterung, als auch ihre Lagerung, was als kalendarische bezeichnet wird, regen Alterungsmechanismen in unterschiedlichem Maße an und wirken sich auf die zentralen Parameter der Batterie aus. Nach und nach zunehmende Veränderungen der Elektroden, der Aktivmaterialien und des Elektrolyten führen im Wesentlichen zur Abnahme der Kapazität, dem Ansteigen des Innenwiderstands und der Verschlechterung des dynamischen Verhaltens. Wie sich die strukturellen Veränderungen auswirken, wie genau und aus welchen Gründen sie entstehen, ist ein viraler Forschungszweig geworden. Schon 2005 ist mit [53] ein sog. „Standardwerk“ geschaffen worden, worin die wesentlichen Zusammenhänge exzellent erklärt sind. Zusätzlich sind gerade in den letzten Jahren eine Vielzahl an Promotionen entstanden, worin die Erkenntnisse über Alterungsmechanismen deutlich verfeinert worden sind. Beispielhaft und unmöglich als vollständig anzusehende thematische Repräsentation seien hier [54], [55] und [56] genannt. Ohne den Anspruch erheben zu wollen, eine vollständige Übersicht zu liefern, werden nachfolgend die wesentlichen Alterungsmechanismen und deren Einflüsse für eine Zelle mit Mischmetalloxidkathode und Graphitanode kurz zusammengefasst und durch eine Darstellung des Kenntnisstands über die nichtlineare Alterung stark bzw. über lange Zeit beanspruchter Zellen sowie eine Literaturübersicht zu Einflüssen alternierender Ströme auf die Zellalterung erweitert.

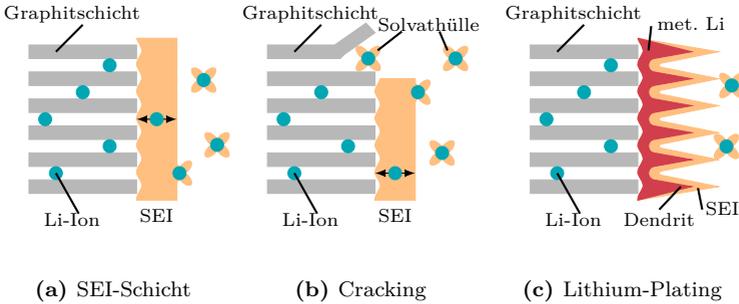


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung wesentlicher Alterungsmechanismen an einer Graphitelektrode einer Lithium-Ionen-Batterie. Angelehnt an [53].

2.3.1 Alterungsmechanismen an der negativen Elektrode

Der Graphitelektrode werden i. A. drei Kategorien zugeordnet: Während der ersten Ladung der Zelle bildet sich aus Abbauprodukten des Elektrolyten, dem Graphitgitter und passiviertem Lithium eine Deckschicht, die „Solid Electrolyte Interphase“ (SEI) genannt wird und im Verlaufe immer weiter anwächst. Als zweite Kategorie werden in dieser Arbeit die strukturellen Veränderungen des Graphitgitters zusammengefasst, wohingegen das Abscheiden metallischen Lithiums, das sog. „Lithium-Plating“ als dritte Kategorie bezeichnet wird. In Abbildung 2.6 sind die Alterungsmechanismen an der Graphitelektrode schematisch dargestellt.

SEI-Schicht

Die Bildung der SEI-Schicht ist ein zentraler Mechanismus einer Lithium-Ionen-Batterie. Zwar verändern sich die Eigenschaften der SEI im Sinne der Leistungsfähigkeit der Batterie über die Alterung negativ, jedoch ist diese Deckschicht gleichwohl zur Unterbindung von Nebenreaktionen notwendig, um überhaupt eine hohe Zyklenzahl für Lithium-Ionen-Batterien zu erreichen. So hat es in den letzten Jahrzehnten virale Forschungsaktivitäten gegeben, was sich inzwischen in sehr ausführlichen Reviews, beispielsweise [57, 58, 59, 60], über die grundlegenden Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung, inklusive der messtechnischen Bestimmung, Entwicklungsprozesse und die Modellbildung der SEI niederschlägt.

Schon in den Siebzigern ist festgestellt worden, dass Alkali- und Erdalkalimetallelektroden beim Eintauchen in eine nicht wässrige, organische

Lösung eine Deckschicht, die SEI-Schicht, ausbilden, die nur wenige Nanometer dick ist [61]. Die SEI bildet sich immer dann, wenn das Redoxpotential der Elektrode höher ist als das des Elektrolyten, was auch an Graphitelektroden der Fall ist. An der auftretenden Reduktion sind im Wesentlichen die Bestandteile des Elektrolyten und das Elektrodenmaterial beteiligt, wodurch u. a. auch aktives Lithium verloren geht. Die Reduktionsprodukte, deren Ausbildung und Zusammensetzung vielschichtig und noch nicht vollständig verstanden sind, vgl. [62], ordnen sich wie ein Mosaik, siehe z. B. [60], an und isolieren die Elektrode elektrisch, sodass die Reduktion fast vollständig gestoppt wird, ohne dass die Diffusion der Lithium-Ionen durch die SEI zur Elektrode verhindert wird. Nach dem irreversiblen Kapazitätsverlust durch den wesentlichen Verlust von aktivem Lithium bei der initialen Bildung der SEI beim erstmaligen Laden der Batterie kommt es nur noch zu graduellen weiteren Reduktionsvorgängen, sodass das weitere Wachstum der SEI-Schicht nur noch sehr langsam vonstatten geht und dem eigentlichen Alterungsmechanismus entspricht. Diese vereinzelt Nebenreaktionen können beispielsweise an Fehlstellen in der SEI, siehe [63], entstehen.

Es ist naheliegend, dass die SEI neben Kapazitätsverlusten aufgrund der Reaktion von Lithium auch zu einer Erhöhung des Innenwiderstands wegen der schlechteren Ionenleitfähigkeit der Schicht im Vergleich zum Elektrolyten führt. Da dieser Widerstand mit den Nebenreaktionen korreliert, wird er sowohl bei kalendarischer als auch zyklischer Alterung erhöht. Je höher dabei die Temperatur und der Ladezustand sind, desto höher ist auch die Steigerungsrate dieses Widerstands, was u. a. in [64] gezeigt wird. Als allgemein anerkannt gilt, dass die Vorgänge des Kapazitätsverlusts und der Widerstandssteigerung einem wurzelförmigen Verlauf über die Zeit abbilden. So wird beispielsweise in [65] vorgeschlagen, $t^{0,75}$ oder eine Polynomfunktion mit t sowie $t^{0,5}$ zu verwenden.

Gemäß [53] ändert sich auch die Porosität und damit die aktive Oberfläche der Elektrode durch Reformierung und Veränderung der SEI-Schicht, wodurch sich die Impedanz, d. h. das dynamische Verhalten durch Verschlechterung der Reaktionskinetik, vergrößert, was im Impedanzspektrum, siehe Abbildung 2.4 in Abschnitt 2.2, durch eine Vergrößerung des kapazitiven Halbkreises repräsentiert wird.

Strukturveränderung des Graphitgitters

Mit den alterungsbedingten Strukturveränderungen des Graphitgitters gibt es neben dem normalerweise relativ stetigen Verlauf der Entwick-

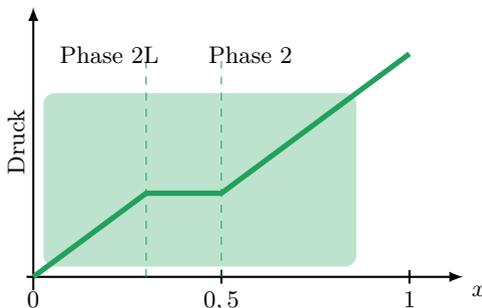


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Drucks, stellvertretend für die Ausdehnung der Elektrode beim Interkalieren. Der durch das Rechteck markierte Bereich repräsentiert den typischen Anwendungsbereich einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie. Darstellung aus [66] mit freundlicher Erlaubnis des Autors Meinert Lewerenz übernommen.

lung der SEI-Schicht einen weiteren Alterungsmechanismus an der bzw. der Anode, der unmittelbar durch die Nutzung der Zelle beeinflusst wird und damit entweder kaum oder sehr deutlich in Erscheinung tritt. Dieser Alterungsmechanismus wird in Anlehnung an die englische Form von „brechen“, „knacken“ oder „bersten“, „to crack“ auch als „Cracking“ bezeichnet. In seiner schleichenden Form tritt er als Begleiterscheinung der Interkalation des Lithiums in das Graphitgitter auf. Im Verlaufe der vollständigen Lithiierung ist das Graphitgitter einem Volumenschub von ca. 10 % ausgesetzt, sodass z. T. davon ausgegangen wird, dass dieser Vorgang kaum zur Degradation des Materials führen kann, vgl. u. a. [53, 67]. Jedoch sind in der Vergangenheit beispielsweise in [68, 69, 70, 71] wiederholt durch bildgebende Verfahren Risse, Furchen, Sprünge oder allgemein abgetragenes Anodenmaterial nachgewiesen worden. Einen weiteren plausiblen Erklärungsansatz liefert [63] durch die gebildete Analogie zur „Wöhlerkurve“ bzw. dem $S-N$ -Diagramm, siehe [72] als ein Konzept aus der Materialforschung zur messtechnischen Untersuchung der Ermüdung eines Bauteils oder Werkstoffs bei zyklischer Belastung. Mikroskopische Risse summieren sich über die zyklische Alterung der Zelle und führen so zu einem spürbaren Aktivmassenverlust. Einen Hinweis auf die Plausibilität dieser These liefert [70]. In dieser Studie werden unterschiedlich zusammengesetzte Anodenmaterialmischungen miteinander

verglichen, wobei das Elastizitätsmodul als Vergleichsparameter herangezogen wird. Als im Lichte der Volumenschübe gut nachvollziehbar ergibt sich, dass eine hohe Sprödigkeit und damit ein hohes Elastizitätsmodul dazu führt, dass mechanische Strukturveränderungen des Graphits verstärkt auftreten und somit die Zelle schneller altert. Gleichwohl tritt die mechanische Belastung des Graphitgitters in bestimmten Ladezustandsbereichen deutlich verstärkt auf, was mit der bevorzugten Anordnung der Lithium-Ionen im Graphitgitter zusammenhängt. Als allgemein anerkannt gilt, dass die Verteilung der Lithiumionen im Gitter nicht stetig, sondern in Form von favorisierten Stufen erfolgt [67, 73, 74], was auch als „staging“ bezeichnet wird. Durch diese Zustände bzw. Phasen des Materials verläuft der Volumenschub nicht vollständig linear in Bezug auf den Lithiierungsgrad der Anode, was in z. B. [55] oder [66] weiterführender erklärt und in der aus [66] abgeleiteten Abbildung 2.7 entnommenen Grafik schematisch dargestellt ist. So sticht gerade der Bereich mittlerer Ladezustände heraus: In diesem Bereich schreitet die Lithiierung des Graphits ohne messbare Volumenausdehnung voran, da die Bestückung der Leerstellen durch eine strukturelle Veränderung der Anordnung der Lithium-Ionen kompensiert wird, was wiederum mit der Elastizität der Graphitschichten, siehe [70], erklärt werden kann. Gemäß [55] entspricht dieses Plateau dem Minimum der DVA-Kurve, vgl. auch Abschnitt 4.2.2. Es wird vermutet, dass in diesen Bereichen kaum Ermüdung des Graphitgitters stattfindet, sondern vermehrt in den Randbereichen auftritt: Bei hohen Ladezuständen kann es neben der in Abbildung 2.7 skizzierten, fast vollständigen Lithiierung, die in Anwendungen nur aufgrund der typischen Überdimensionierung der negativen Elektrode, siehe u. a. [18, 55], nicht bis zu einem Besetzungsgrad von $x = 1$ reicht, gemäß [53] oder [75] auch zu vermehrter Kointerkalation des solvatisierten Lithium-Ions, siehe Abbildung 2.6b, kommen, wodurch u. a. Gasbildung und damit vermehrtes Abblättern des Graphits auftreten kann.

Auf der anderen Seite des Ladezustandsspektrums spielt insbesondere der Diffusionskoeffizient, d. h. die Leichtigkeit, mit der sich Lithium-Ionen im Graphitgitter bewegen können, eine Rolle. In [67] wird diskutiert, dass ein hoher Ladestrom zu einer Stauung und Überrepräsentation von Lithium-Ionen im vorderen Teil des Gitters führt und die Lithium-Ionen erst anschließend tiefer in das Material hinein diffundieren und die Phasen gemäß [73] ausbilden. Dadurch erhöht sich der lokale Volumenschub, wodurch erhöhtes Cracking auftreten kann. Eine tiefergehende Analyse wird in [71] durchgeführt. Es wird ein physikalisch-chemisches Modell einer Graphitelektrode erstellt und die Dehnung des Materials durch

den Volumenschub in die Diffusionsgleichungen eingearbeitet. Anschließend werden zyklische Messungen an Graphithalbzellen durchgeführt. Diese Messungen ergeben die modellgestützte Erwartung, dass wesentliches Aufbrechen der Graphitstruktur besonders bei höheren Strömen und gleichzeitig niedrigen Temperaturen auftritt, was durch den deutlich geringeren Diffusionskoeffizienten begründet wird und im Grunde durch [67] schon grundlegend vorweggenommen worden ist. Gerade beim Laden einer Batterie mit hohen Strömen und bzw. oder bei niedrigen Temperaturen ist jedoch die Ablagerung metallischen Lithiums an der negativen Elektrode, das sog. „Lithium-Plating“, als dritter wesentlicher Alterungsmechanismus an der Graphitelektrode deutlich prominenter und kann zu einer drastischen Verkürzung der Lebensdauer einer Zelle führen.

Lithium-Plating

Damit Lithium statt zu interkalieren zumindest lokal metallisch an der Graphitoberfläche abgeschieden wird und es so zum „Lithium-Plating“ kommt, muss das Potential des Graphitgitters gegenüber Lithium an diesen Stellen unter Null Volt sinken, [53, 76]. Sodann verläuft bevorzugt die Reduktion des Lithium-Ions vor und nicht im Graphitgitter ab und es tritt Lithium-Plating auf. Es ist schon lange bekannt, siehe z. B. [77] und vielfach reproduziert u. a. in [55] oder [66], dass der Potentialverlauf des Graphits gegenüber Lithium stetig näher an 0 V heranrückt, je höher der Lithiierungsgrad und damit der Ladezustand der Zelle wird. Somit müssen die Ursachen bei hohen Ladezuständen nur geringfügig ausgeprägt sein, um Lithium-Plating zu erzeugen. Wie u. a. schon in [76] oder [78, 79] beschrieben, subsumieren sich die Ursachen unter der Kategorie, dass sie zu einer schlechten Elektrodenkinetik führen, denn allen Ursachen ist gemein, dass sie ggf. lokal hohe Überspannungen an der Elektrode erzeugen und somit das Gesamtpotential der Elektrode an diesen Stellen auf unter 0 V herabsetzen. Es muss ein Ungleichgewicht zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit in das Graphitgitter und der Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen. Dies tritt entweder beim Laden bei niedrigen Temperaturen aufgrund der deutlich verringerten Diffusionsgeschwindigkeit oder bei sehr hohen Ladeströmen auf, da irgendwann stets die Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit begrenzend wirkt, wobei gleichzeitiges Auftreten dieser Effekte naheliegend zu verstärktem Plating führt. Ein Überladen der Zelle, d. h. weiteres Laden nach vollständiger Lithiierung des Gitters, führt unweigerlich ebenso zu metallischen Lithiumabscheidungen. Zuletzt keine eine schlechte Balancierung zwischen ne-

gativer und positiver Elektrode, z. B. durch erhebliche schwerwiegendere Alterung der negativen Elektrode, dazu führen, dass Plating durch ggf. lokales Überladen der negativen Elektrode auftritt.

Zur weiteren, besseren Beschreibung der Alterungseffekte des Lithium-Platings sollte dabei jedoch stets wie in [78, 79] zwischen reversiblen und irreversiblen Plating unterschieden werden. Demnach diffundiert der reversible Teil des abgeschiedenen Lithiums nachträglich doch noch in das Graphitgitter, sofern es leitend mit der Elektrode verbunden bleibt und damit noch nicht passiviert ist, was in [80] zum Nachweis von reversiblen Plating diskutiert wird. Auch durch unmittelbares Entladen einer Zelle, an der Lithium-Plating aufgetreten ist, kann ein reversibler Anteil zurückgewonnen werden, was in [78] als „stripping“ bezeichnet wird. Schon in [76] wird beobachtet, dass sich dadurch die Entladekurve anfangs erhöht und dem Verlauf einer metallischen Lithiumelektrode entspricht. Als irreversibel wird der Anteil des Platings gezählt, der unwiederbringlich, z. B. durch Kontaktverlust bzw. Passivierung, verloren ist. Mit irreversiblen Lithium-Plating direkt verbunden ist der Verlust von aktivem Lithium. Darüber hinaus bildet sich jedoch zusätzlich unweigerlich eine neue SEI-Schicht mit allen im entsprechenden Abschnitt beschriebenen Folgen, sobald das metallische Lithium mit Elektrolyt in Verbindung tritt und dadurch irreversibel passiviert wird. Abhängig von der Stromstärke, siehe [78], bilden sich bei geringeren Strömen eher moosartige Strukturen, die gleichmäßiger verteilt sind, wobei hohe Ladeströme zu vermehrt dendritischem Abscheiden des Lithiums führen. Diese Dendriten können durch den Separator wachsen und gefährliche Kurzschlüsse verursachen. Bei ungünstigen Bedingungen, die im Labor beispielsweise durch Klimakammern zur Untersuchung des Alterungsverhaltens aufgrund von Plating, siehe exemplarisch [79] oder [81], forciert werden können, kommt es zu derart deutlichen Kapazitätsverlusten, Leistungseinbußen und Verschlechterungen des dynamischen Verhaltens, dass die getesteten Zellen schon nach geringen, meist nur zweistelligen Zyklenzahlen an ihr Lebensende gekommen sind.

In Anbetracht der beobachteten Schwere des Einflusses auf die Zelllebensdauer, ist der Nachweis von Lithium-Plating im Betrieb sowie bei anschließenden post mortem Untersuchungen ein zentrales Thema. Neben den erwähnten Phänomenen, durch Aufspüren leicht veränderten Diffusionsverhaltens bzw. veränderten Entladekurven, reversibles Plating zu bestimmen, reichen durchaus schon reine Sichtprüfungen, [79, 81] oder durch Lasermikroskopie verstärkte optische Mikroskopaufnahmen, [55, 81], um zumindest passivierte Lithiumschichten, meist als Li-R, d. h. als ei-

ne Verbindung zwischen Lithium und einem organischen Residuum, beschrieben, zu entdecken. Der exakte Nachweis von Lithium gestaltet sich jedoch u. a. wegen der Passivierungsschicht als schwierig; in [82] wird beispielsweise mit Osmiumtetroxid, OsO_4 , einem Kontrastmittel aus der Transmissionselektronenmikroskopie, versucht, Lithium an der Elektrodenoberfläche nachzuweisen.

Aus einer anderen Perspektive rücken jedoch zunehmend auch Platingeffekte bei gemäßigteren Temperaturen und geringeren Ladeströmen in den Fokus. In [83] und [84] wird beobachtet, dass die Alterungsrate von Lithium-Ionen-Batterien nach einer gewissen Zeit schlagartig schlechter wird. Beide Quellen kommen zu dem Schluss, dass dies aufgrund von Lithium-Plating entstanden sein muss. Gemäß [83] kommt es durch die wachsende SEI-Schicht zu einer stetigen Verschlechterung der Anodenkinetik, sodass irgendwann zwangsläufig Plating auftreten muss, das ebenso nur teilweise reversibel ist. Somit kommt es zu deutlichen Verlusten an aktivem Lithium und die verbleibende Kapazität der Zelle sinkt deutlich schneller als zuvor. In [84] wird die zunehmende Disbalance zwischen negativer und positiver Elektrode durch Abblättern von delithiertem Graphit, d. h. Cracking, herangezogen, jedoch mit einem rapiden Kapazitäts- und Performanceverlust vergleichbare Folgen skizziert. Die Zellalterung kann also offenbar in mehrere Phasen eingeteilt werden, wobei spätere Phasen auch als nichtlineare Alterung bezeichnet werden, was in Abschnitt 2.3.3 nach einem kurzen Exkurs über die Alterung der positiven Elektrode näher untersucht wird.

2.3.2 Alterungsmechanismen an der Kathode

Während das Lithium-Plating im Bereich niedriger Temperaturen am prominentesten auftritt, beziehen sich die wesentlichen Alterungsmechanismen an einer Kathode aus dem Schichtmetalloxid Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) auf den Bereich höherer Temperaturen [64]. Im Vergleich zur Alterung der Graphitanode werden auch für Metalloxydkathoden die Verringerung der Kapazität durch Verlust aktiven Lithiums und die mechanische Schädigung des Oxidgitters erwartet sowie die Erhöhung des Innenwiderstands, bzw. der Impedanz durch Deckschichtbildung und Verschlechterung der Diffusionsgeschwindigkeit diskutiert, [53], [85]. Wenngleich noch für ein reines Lithium-Manganspinell, LiMn_2O_4 , so ist schon vor fast zwanzig Jahren in [86] festgestellt worden, dass sich eine Deckschicht an der Metalloxydelektrode bildet und zu einem initialen Kapazitätsverlust von rund 10 % führt [55, 87]. Mittels XRD-Messungen ist

in [88] nachgewiesen worden, dass es sich größtenteils jedoch nicht um eine Deckschicht aus Abbauprodukten ähnlich der SEI an der Graphit-elektrode handelt, sondern um fehlerhafte Einlagerungen, bzw. Restrukturierungen der Oberfläche, vgl. [89], die bei einer vollständigen Lithiierung der Kathode, d. h. einer Tiefentladung der gesamten Zelle, reversibel wären. Weitere Strukturveränderungen lassen sich allgemein für nickelhaltige Elektroden festhalten und fallen stärker aus, je weniger Cobalt aufgrund seiner stabilisierenden Natur im Gemisch vorhanden ist, denn gemäß [55, 85, 87] sind die Positionen des Nickelionen im Gitter nicht fest, sondern sie können u. U. auf frei Plätze für Lithium-Ionen diffundieren und so die Diffusionskanäle mehr oder weniger „verstopfen“ bzw. verengen. Daraus resultiert folgerichtig eine Erhöhung der Impedanz, die in Alterungsmessungen, u. a. in [90, 91], bestätigt und der Metalloxydelektrode zugeordnet worden ist. Darüber hinaus fallen Kapazitätsverluste und Innenwiderstandserhöhung aufgrund der Kathode im normalen Betrieb eher gering aus, was primär an der sehr geringen Volumenänderung des Mischmetalloxydgitters bei Delithiierung von maximal 70%, d. h. $x < 0,7$ in Gleichung (2.1), liegt [88, 92]. Weitere Effekte tauchen zwar auch im üblichen Nutzungsbereich auf, werden jedoch durch hohe Temperaturen und erhöhte Ladespannungen stark verstärkt, wodurch die Alterung der Zelle kathodendominiert wird.

Alterung der Kathode durch hohe Zellspannungen und hohe Temperaturen

Beispielsweise in [92] wird darauf hingewiesen, dass zur Erhöhung der Kapazität das Potential an der Metalloxydelektrode gegenüber Lithium von den derzeit üblichen 4,3 V, was dann einer Zellspannung von 4,2 V entspricht, auf bis zu 4,7 V angehoben werden könnte, um so den kompletten Lithiierungsbereich nutzen zu können. Es werden bei Einsatz eines Nickel-Mangan-Spinells, LiNiMnO_4 (LMNO), sogar Spannungen bis 5 V gegenüber Lithium diskutiert. Diese Spannungsbereiche regen jedoch schon bei Raumtemperatur drei weitere, schwerwiegende Alterungsmechanismen, massive Strukturveränderungen, Gasbildung und Manganauflösung, an, die bei erhöhten Temperaturen noch verstärkt werden.

Einhellig werden für Kathoden, die in weiten Spannungsfenstern zyklisiert werden, ein deutlich schnellerer Kapazitätsverlust dokumentiert [88, 92]. Im wesentlichen resultiert dies aus der immanenten Verknüpfung zwischen hohem Potential und Lithiumanteil im Metalloxydgitter. Gemäß u. a. [85, 89] führt ein Lithiierungsgrad von $x < 0,3$ zu einem Phasen-

übergang, der eine drastische Umgestaltung der Gitterstruktur zur Folge hat. Statt der gewünschten Schichtstruktur sind die Metallionen nun regelmäßiger verteilt, was in englischsprachiger Literatur auch als „rock salt phase“ oder „rock salt structure“ bezeichnet wird. Besonders problematisch ist dabei, dass dann überschüssiger Sauerstoff aus dem Metalloxid gelöst wird, der zur Zersetzung des Lösungsmittels, des Leitsalzes und starker Gasbildung, insb. CO_2 , führt, siehe [53, 92, 93].

Dazu kommt ein weiterer Effekt, der sich anschließend auf Anodenseite bemerkbar macht. Durch erhöhte Temperaturen, siehe [94], durch erhöhte Spannungen, d. h. vermutlich durch die Kettenreaktion aus Sauerstofffreisetzung und Elektrolytzersetzung, siehe [88] und Wassereinschlüsse, siehe [53], kann es insbesondere bei manganhaltigen Elektroden zur Auflösung von Mangan kommen. Bei entsprechend hoher Spannung geschieht dies jedoch auch bei Cobalt und Nickel, [88]. Dies ist nicht nur ein Verlust an Aktivmaterial, sondern macht sich auch durch eine z. T. deutliche Erhöhung des Innenwiderstands bemerkbar, denn die aufgelösten Metalle diffundieren durch das Elektrolyt und können in der SEI-Schicht auf Anodenseite nachgewiesen werden, [94]. Dort wirken sie katalytisch und verstärken so den Verlust aktiven Lithiums und das Wachstum der SEI.

Abschließend sei erwähnt, dass die Manganauflösung auch im normalen Betrieb in Form einer Nebenreaktion auftritt und schon lange bekannt ist [53, 85]. Winzige Wassereinschlüsse spalten das Leitsalz im Elektrolyten, meist LiPF_6 , unter Bildung von Flusssäure, HF, auf, womit anschließend Mangan gelöst wird. Gemäß [85] könnte dies durch Anwendung von anderen Leitsalzen verhindert werden, jedoch schützt LiPF_6 die Aluminiumelektrode vor Korrosion, der sie ansonsten aufgrund der hohen Zellspannung ausgesetzt wäre, [56].

2.3.3 Nichtlineare Batteriealterung

Obwohl aktuelle Normen wie die *IEC 62660-1:2018*, die primär für die Elektromobilität vorgesehen sind, gemäß [95] vorgeben, dass die Batterielebensdauer nur bis zu einer Restkapazität von 80 % der Anfangskapazität reicht, so ist der weitere Verlauf der Batteriealterung u. a. für sog. „Second Life“-Anwendungen, siehe [96], durchaus von Interesse. Zwei Dinge stechen dabei heraus: Auf der einen Seite unterliegen Alterungsmessungen nach zunehmender Zyklenzahl stets einer starken, stochastischen Streuung [97, 98]. Auf der anderen Seite zeigen u. a. [99] oder [100] ein rapides und im Verlauf deutlich nichtlineares Absinken der Kapazität, was exemplarisch für eine Zelle der Alterungstests dieser Arbeit in Abbildung 2.8

gezeigt wird. Dieses Absinken ist u. U. so beschleunigt, dass sich Begriffe wie „sudden death“ etabliert haben, [101]. Das Auftreten liegt typischerweise im Bereich der „genormten“ 20 % Kapazitätsverlust, sodass gerade im populären Bereich z. T. von „geplanter Obsoleszenz“, siehe [102], die Rede ist. Während letzteres wahrscheinlich in den Bereich der populären Mythen fällt, werden in der Forschung zunehmend auch die Ursachen der beschleunigten Alterung diskutiert, was aufgrund der zunehmenden Spreizung der Ergebnisse sehr herausfordernd ist. Jedoch stehen zwei zusammenhängende Vorgänge, die in den Abschnitten zuvor schon angeklungen sind, hervor.

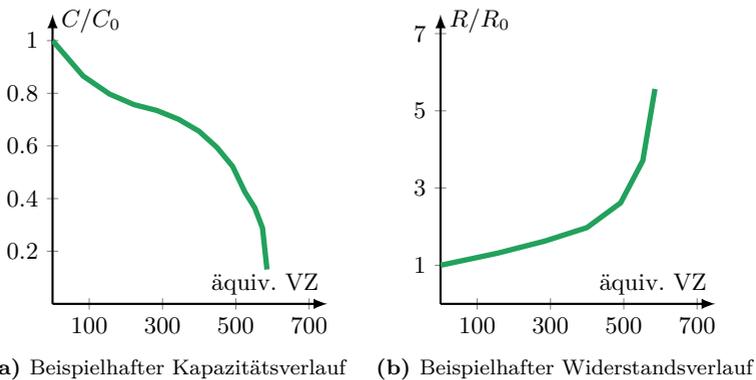


Abbildung 2.8: Beispielhafte Darstellung des Kapazitäts- und Widerstandsverlaufs über äquivalente Vollzyklen, Zelle C6, siehe Abschnitte 4.1 und 5.2

Im Abschnitt 2.3.1 sind die Ergebnisse aus [83] und [84] diskutiert worden. Demnach stehen Lithium-Plating und ein rapides Absinken der verfügbaren Kapazität bei gleichzeitig starker Zunahme des Innenwiderstands, nachdem zuvor eine gewisse Dauer lineare bzw. zumindest sehr gleichmäßige, maßgeblich durch SEI-Wachstum bestimmte Batteriealterung vorgeherrscht hat, in einem direkten Zusammenhang. Insbesondere tritt Lithium-Plating in diesem Falle nicht mehr nur beim Laden bei niedrigen Temperaturen, siehe [78] oder [81], sondern auch bei deutlich erhöhten Temperaturen auf und führt so zu einem hohen Verlust an zyklisierbarem Lithium. Ähnliche Erkenntnisse werden auch in [103] oder [104] formuliert. Neben der Argumentation aus [105], dass die Anodenkinetik durch zunehmende Porenverstopfung schlechter wird, sodass es irgendwann unweigerlich zu Plating und somit einer rapiden Alterung kommen

muss, wird in [104] die Vermutung geäußert, dass ein Austrocknen zu lokalen Isolationen des negativen Aktivmaterials kommt, woraufhin sich metallisches Lithium an den Rändern dieser lokalen Fehlstellen abgelagert. Eine plausible Erklärung für dieses Austrocknen könnte der zunehmende Elektrolytverlust aufgrund einer durch Zersetzungsprodukte des Elektrolyten stetig wachsende SEI sein, jedoch könnte damit nicht die erhöhte Alterungsgeschwindigkeit und das verhältnismäßig „plötzliche“ Auftreten dieses „sudden deaths“ erklärt werden. Obgleich in [106] kein Zusammenhang zum Plating hergestellt wird, wird jedoch eine deutlich plausible Erklärung geboten: Aufgrund zunehmender Gasbildung wird Elektrolyt verdrängt, sodass es zu einer schnellen Austrocknung führt. Die derart gealterten Zellen verbessern begrenzt ihr Verhalten wieder, wenn sie einem gleichmäßigen Druck ausgesetzt sind. Dies wird in [106] dadurch erklärt, dass die Gasbläschen durch den äußeren Druck an den Rand gedrückt worden sind und somit wieder Elektrolyt die Elektroden benetzen kann. Der Zusammenhang zwischen Austrocknung und nichtlinearer Alterung wird z. B. in [107] inzwischen sogar dafür genutzt, um dieses Verhalten modellieren zu können. Der direkte Zusammenhang zwischen Gasung, Austrocknung und Plating wird indes in [108] beschrieben. Es wird argumentiert, dass das vielen Batterien als Überladungsschutz beigemengte Biphenyl eine der Hauptursachen für die Gasentwicklung ist und somit auch die Additive des Elektrolyten eine wesentliche Rolle bei der Batteriealterung spielen können.

2.3.4 Einflüsse alternierender Ströme

In Anbetracht der wesentlichen Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen-Batterien ist es kaum verwunderlich, dass verschiedene Alterungstests einhellig, exemplarisch sei [101] genannt, ergeben, dass geringe Zyklentiefen nur sehr marginal zur Batteriealterung beitragen. So erstaunt es nicht, dass selbst die mit C-Raten von bis zu 10C durchgeführten Mikrozyklen aus [109], die jeweils für einige zehn Sekunden auf die Batterie gegeben worden sind, zu kaum einem messbaren Kapazitätsverlust oder Innenwiderstandsanstieg führen. Was passiert jedoch, wenn einem tieferen Zyklus mit einem mittleren Strom \bar{I} eine beständige, hochfrequente, periodische, nicht zwangsläufig harmonische Schwingung, die sog. „Rippel“ auferlegt wird, so wie es u. a. durch leistungselektronische Schaltungen mit schnell schaltenden Transistoren verursacht wird? Darüber ist bisher vergleichsweise wenig veröffentlicht worden, sodass die maßgeblich aus [110] entnommene Literaturübersicht gering ausfällt.

Schon vor einigen Jahren ist in [111] untersucht worden, welchen Einfluss ein Umrichter auf ein Batteriepack im Hochvoltbereich, wie es u. a. in Plug-in-Hybridfahrzeugen vorkommen kann, hat. Gemäß den darin durchgeführten Untersuchungen werden die Schaltrippel bei der angewendeten Schaltfrequenz von 8 kHz vollständig durch die Doppelschichtkapazität kompensiert, sodass ein möglicher Einfluss der Rippel auf die Elektrodenoberfläche, bzw. Doppelschicht, vermutet worden ist. Jedoch ist es nicht möglich gewesen, womögliche Einflüsse der Rippel von denen durch Temperaturerhöhungen im Betrieb eindeutig zu trennen, zumal nur insgesamt zwei Packs untersucht worden sind und dieses Vielzellensystem darüber hinaus nur schwierig Rückschlüsse auf eventuelle Effekte auf Einzelzellen zulässt. Daneben existiert mit [112] eine weitere Quelle, in der Batterien mit Nickel-Cobalt-Aluminium-Kathode (NCA) durch einen Strom, dem sinusförmige Schwingungen mit Frequenzen von bis zu 14,8 kHz überlagert worden sind, zyklisch gealtert werden. Auch hier wird vermutet, dass abweichende Alterungsraten mit einiger Wahrscheinlichkeit durch lokal erhöhte Temperaturen hervorgerufen werden und dass die Temperaturunterschiede durch die sinusförmigen Schwingungen erzeugt worden sind. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommt auch die Studie, die unter [113] zu finden ist und worin statt NCA-Batterien NMC-Batterien verwendet worden sind. Zu guter Letzt werden in [114] dreiecksförmige Stromrippel mit 1 kHz bzw. 100 Hz auf großformatige Pouchbagzellen gegeben, jedoch keine statistisch relevante Veränderung des Alterungsverlauf festgestellt. Während die höhere Rippelfrequenz der Schaltfrequenz der Leistungselektronik zugeordnet werden kann, so resultieren die Messungen mit Rippeln bei 100 Hz auf dem Einfluss der doppelten Netzfrequenz, die über den Zwischenkreis eines Umrichters zur Erzeugung eines Wechselstroms mit 50 Hz auf die Batterie übertragen werden können. Ähnliche Untersuchungen sind in [115] und [116] durchgeführt worden und kommen ebenso zu dem Ergebnis, dass eventuelle Abweichungen nicht signifikant sind. Relativ nah an dieser Arbeit ist die erst kürzlich veröffentlichte Studie in [117]. Dort wird die Möglichkeit, Multi-levelumrichter wie die kaskadierte Vollbrücke in der Elektromobilität einzusetzen, zum Anlass genommen, drei Rundzellen mit Rippelströmen, wie sie im Betrieb vorkommen könnten, zu entladen und dieses Ergebnis mit einer konventionellen Kontrollgruppe von zwei Zellen zu vergleichen. Obwohl die mit Rippelstrom entladenen Zellen einen zehnpromt erhöhten Kapazitätsverlust erlitten haben, wird argumentiert, dass dies durch das immanente, aktive Balancing der Topologie kompensiert werden könnte und es auf Anwendungsebene zu keinem messbaren Unterschied zwischen

dieser Topologie und klassischen Ansätzen käme, zumal keine spezifische Veränderung des Widerstands gemessen worden ist. Zudem unterminiere die geringe Zellenzahl die statistische Signifikanz der Ergebnisse.

Die Mehrheit der Quellen bezweifelt also signifikante Einflüsse. In [115] wird sogar gemutmaßt, dass ein sinusförmiger Rippel Alterungsmechanismen gar bremsen könnte, obwohl ein höherer Effektivwert vorliegt, wodurch die Batterie zumindest lokal wärmer sein muss und die dadurch erhöhten Verluste auch durch eine verringerte Effizienz gezeigt nachgewiesen werden können. Insgesamt kommt nur die Studie in [112] zu der Aussage, dass hochfrequente Stromrippel einen deutlichen Einfluss auf die Alterung von Lithium-Ionen-Batterien haben. Alle Studien sind sich darin einig, dass Einflüsse am ehesten im Zusammenhang mit dem erhöhten Effektivwert und damit der erhöhten, lokalen Erwärmung zu tun haben müsste, was auch in [47] vermutet wird. Alles in allem fehlen aber wohl genau aus dieser Unbestimmtheit Studien mit genaueren Erklärungsversuchen oder konkreten Modellansätzen. Wieso dies eine große Herausforderung ist, wird im Verlaufe dieser Arbeit noch mehrmals aufgegriffen. Sie unterscheidet sich von den vorherigen Studien, die bis auf [111] und [115] mit Signalgeneratoren arbeiten, schon darin, dass die Zellen durch einen eigens entwickelten Rippelzyklisierer auf Basis von Leistungselektronik gealtert worden sind, sodass auch der Aufbau und die Regelung eines Zyklisierers, basierend auf eine bidirektionalen DC/DC-Wandler, nachfolgend kurz eingeführt wird.

2.4 Grundlagen leistungselektronischer Schaltungen

Leistungselektronik ist aus der modernen Elektrotechnik kaum mehr wegzudenken, wodurch eine Vielzahl an englischsprachigen und deutschsprachigen Lehrbüchern, die z. T. in hoher Regelmäßigkeit aktualisiert werden, entstanden sind, wovon [119, 120, 121, 118] nur eine kleine, chronologisch geordnete Auswahl darstellt. Viele Grundlagen des nachfolgenden Kapitels sind aus diesen Lehrbüchern abgeleitet.

Mit hohen Wirkungsgraden, die in Abhängigkeit von Anwendung und Schaltung deutlich jenseits der 90 % liegen können, können fast beliebige Strom- und/oder Spannungssignale in fast genauso beliebige andersförmige Strom-, bzw. Spannungssignale umgeformt werden. Am häufigsten werden jedoch die in Abbildung 2.9 dargestellten Umformungen angetroffen. Am häufigsten werden demnach harmonische, u. U. mehrphasige Wechselspannungen durch Gleich- bzw. Wechselrichter in Gleich- bzw. Wechselspannungen umgewandelt. Darüber hinaus können Gleichstrom-

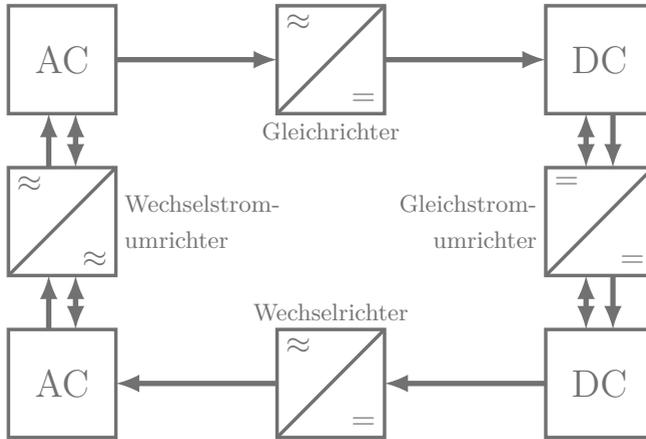


Abbildung 2.9: Darstellung leistungselektronischer Schaltungen in Anlehnung an [118]

bzw. Wechselstromumrichter, wobei letztere häufig nur als „Umrichter“ bezeichnet werden und sich für erstere „DC/DC-Wandler“ als Bezeichnung etabliert hat, auch ohne Namensänderung uni- bzw. bidirektional ausgeführt sein. Dabei können selbstverständlich auch mehrere Umformungen hintereinander durchgeführt werden. So besteht beispielsweise der leistungselektronische Anteil des Antriebs eines Elektrofahrzeugs aus einem Gleichstromumrichter, die die Batteriespannung auf das meist konstante Niveau des Zwischenkreises hochsetzt, um danach dieses Zwischenkreisspannung über einen Wechselrichter mit einem dreiphasigen Motor zu verbinden, [122, 123]. Ein typisches Ladegerät am dreiphasigen Netz funktionierte sehr ähnlich, nur dass der Energiefluss nun vom Netz über einen Gleichrichter und den Zwischenkreis sowie einen Gleichstromumrichter zur Batterie lief, [124]. Die in dieser Arbeit verwendeten Zyklierer basieren auf Gleichstromumrichtern, sodass sich die nachfolgenden Abschnitte auf diesen Bereich der Leistungselektronik beschränken.

Die weitreichenden Möglichkeiten sind dank Halbleiterschalter möglich. Durch geschaltete Dioden und Transistoren wird abschnittsweise die Topologie des Schaltkreises geändert, sodass sich das dynamische Verhalten über die dann abschnittsweise gültigen Differentialgleichungen des Ersatzschaltbilds durch entsprechende Schaltsignale an die Transistoren beeinflussen lässt und mannigfaltige Möglichkeiten zur Regelung dieser Systeme bestehen, [125]. Neben dem Bipolartransistor, dem „Insulated-

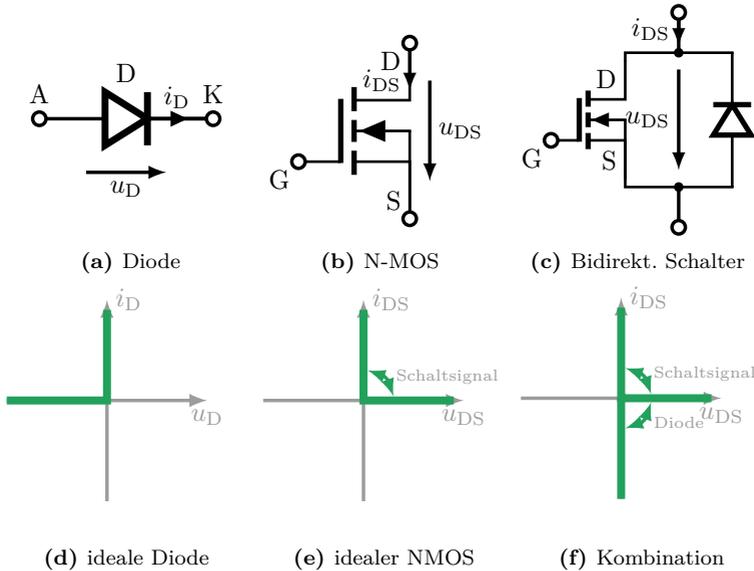


Abbildung 2.10: Schaltzeichen und ideales Schaltverhalten von Diode, N-Mosfet und bidirektionalem Schalter

Gate Bipolar Transistor“ (IGBT), dem Thyristor, dem „Gate Turn-Off Thyristor“ (GTO) und dessen Weiterentwicklung, dem „Integrated Gate-Commutated Thyristor“ (IGCT), die hier nur erwähnt werden sollen, werden gemeinhin Leistungsdioden und n-Kanal Feldefekttransistoren (N-MOSFET, von engl.: „Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor“) im Bereich kleiner bis mittlerer Leistungen und bevorzugt höherer Schaltfrequenzen verwendet, [121]. Durch neuere Entwicklungen der Feldeffekttransistoren im Bereich der „wide bandgap“ Halbleitermaterialien Siliziumcarbid (SiC) sowie Galliumnitrid (GaN), siehe [126] bzw. [127] und der damit verbundenen höheren Leistungsdichte des Materials gelingt es, effizientere und kompaktere Schaltungen mit sehr hohen Schaltfrequenzen von einigen Hundert Kilohertz bis zu Megahertz zu entwickeln, wodurch auch SiC-MOSFET zunehmend in Anwendungsbereiche höherer Leistungen gelangen und sogar für die Elektromobilität diskutiert werden, [128].

Die in dieser Arbeit verwendeten und grundlegenden leistungselektronischen Bauelemente und ihr idealisiertes Schaltverhalten sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Sobald an einer Diode, Abb. 2.10a, eine positive

Spannung $u_D > 0$ von der Anode (A) zur Kathode (K) anliegt, wird die Diode leitfähig. Negative Spannungen werden durch die Diode gesperrt. Das Anlegen eines Schaltsignals, d. h. einer positiven, auch Gatespannung genannten Spannung u_{GS} , zwischen Gate (G) und Source (S) des n-Kanal MOSFETs, Abb. 2.10b, führt dazu, dass sich eine Raumladungszone ausbildet und der Strompfad vom Drain (D) zur Source leitfähig wird. Aufgrund seiner internen Verschaltung wird er für negative Spannungen $u_{DS} < 0$ zwischen Drain und Source leitfähig, d. h. dieses Bauteil kann nur positive Drain-Source-Spannungen blockieren, nicht aber negative sperren. Eine antiparallele Diode, die produktionsbedingt meist schon im MOSFET integriert ist, siehe z. B. [118], sorgt dafür, dass auch negative Drainströme $i_{DS} < 0$ fließen können. Gemäß der idealen Kennlinie in Abbildung 2.10f können derartige Schalter folglich zur Realisierung im Sinne des Stroms bidirektionaler und damit zum Zyklisieren von Batterien geeigneter Schaltungen verwendet werden.

Die in dieser Arbeit entwickelten Batteriezyklisierer sind Gleichstromrichter, bzw. DC/DC-Wandler, die auf Grundsaltungen beruhen. Zwei dieser Grundsaltungen sind mit dem Tiefsetzsteller sowie dem Hochsetzsteller in Abbildung 2.11a abgebildet. Schon aus den Namen ist ersichtlich, dass mittels des Tiefsetzstellers gemäß des stationären Steuergesetzes

$$U_a = DU_e$$

und $D \in [0 \ 1]$ die Eingangsspannung U_e herabgesetzt werden kann. Dabei beschreibt D den Tastgrad, d. h. das Verhältnis aus Einschaltzeit T_E des Schalters S im Verhältnis zur Schaltperiode T_S . Wird statt der allgemeinen Senke U_a eine Batterie eingesetzt, so könnte dies beispielsweise ein Ladegerät sein, womit eine Batterie mittels eines 12 V-Netzteils geladen werden könnte. Der darunter befindliche Hochsetzsteller funktioniert nach einem identischen Prinzip, wobei die nun periodisch durch den Schalter S von der Last abgekoppelte Induktivität bei eingeschaltetem Schalter aufmagnetisiert wird und die kurzzeitig gespeicherte Energie erst bei ausgeschaltetem Schalter an der Last abgibt. Somit ergibt sich das stationäre Steuergesetz

$$U_a = \frac{1}{1 - D} U_e$$

des Hochsetzstellers. Um beim vorherigen Beispiel zu bleiben, könnte mit dieser Schaltung eine Batterie, nun als Austausch für U_e , verwendet werden, um ein 12 V-Gerät zu betreiben. Ein gleichzeitiges Aufladen

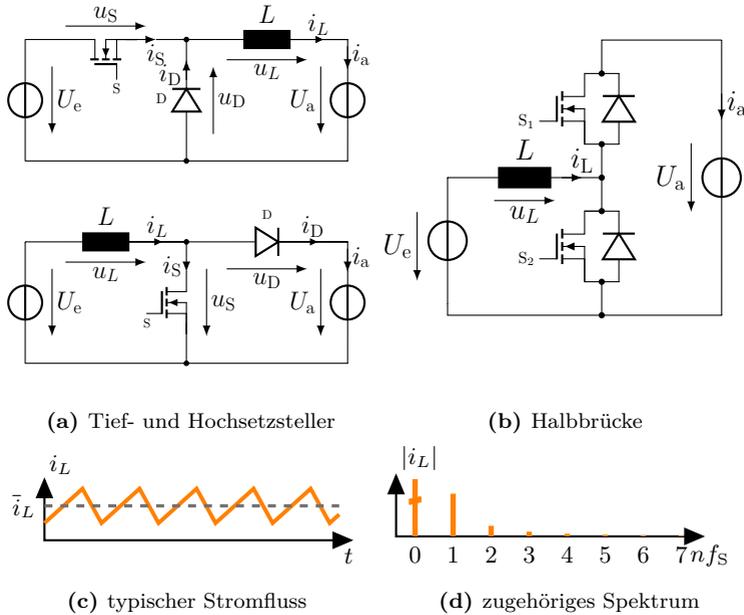


Abbildung 2.11: Ersatzschaltbilder und Stromverlauf sowie zugehöriges Spektrum unidirektionaler DC/DC-Wandler und deren bidirektionaler Kombination zu einer Halbbrücke. Abbildungen 2.11c und 2.11d übernommen aus [35] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

der Batterie wäre aber nicht möglich. Ein Zusammenfügen beider Schaltungen ergibt einen zentralen Baustein vieler weiterer Umrichter, Gleich- und Wechselrichter: die Halbbrücke, deren Ersatzschaltbild in Abbildung 2.11b gezeigt ist. Mit ihr kann über die Umkehr des Stroms i_L der Leistungsfluss in beide Richtungen gehen, wobei der Strom betraglich im Idealfall stets dreiecksförmig verläuft, siehe Abbildung 2.11c. Da die Halbbrücke eine Kombination aus Hoch- und Tiefsetzsteller ist, verläuft der Strom für die Grundschaltungen identisch. Sein Spektrum ist im Idealfall diskret und nimmt mit dem Quadrat der Vielfachen der Schaltfrequenz ab, d. h.

$$|i_L|_n \sim \frac{1}{n^2}$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$. Eine qualitative Skizze ist in Abbildung 2.11d gegeben.

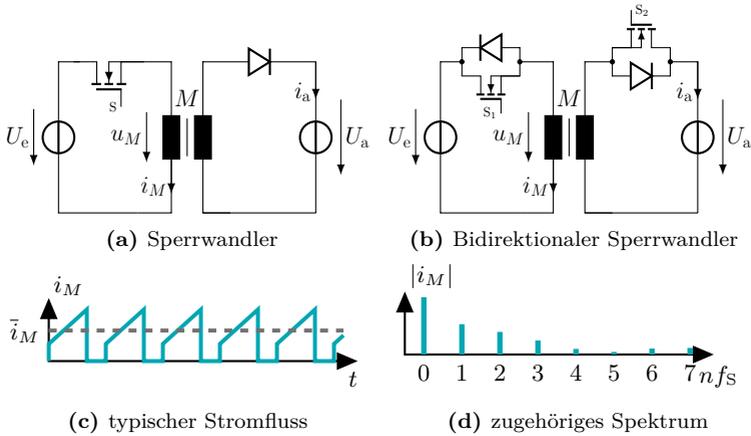


Abbildung 2.12: Ersatzschaltbilder und Stromverlauf sowie zugehöriges Spektrum eines unidirektionalen und eines bidirektionalen Sperrwandlers

Ein weiterer Schaltungstyp basiert auf einer Variante des Hochtiefsetzstellers, der aufgrund der galvanischen Trennung durch den Transformator statt einer einfachen Induktivität, siehe Abbildung 2.12a, auch Sperrwandler genannt wird. Diese Schaltungen werden in kompakten Schaltnetzteilen mit kleinerer Leistung unter 1 kW eingesetzt, siehe [121], und werden in [129, 130] auch für Batterieladegeräte diskutiert. Sie besitzen das von den Windungszahlen des Transformators, N_e auf Primärseite bzw. N_a auf Sekundärseite, abhängige, stationäre Steuergesetz

$$U_a = -\frac{N_a}{N_e} \frac{D}{1-D} U_e. \quad (2.7)$$

Mit $N_e = N_a$ ergibt sich das einfachere Steuergesetz des Hochtiefsetzstellers. Hierbei sollte darauf geachtet werden, dass diese Schaltungen invertierenden Charakter haben. Werden statt der Diode und des Schalters die bidirektionalen Schalter aus Abbildung 2.10c eingesetzt, ergibt sich der bidirektionale Sperrwandler, womit eine Stromflussumkehr möglich ist. Im Gegensatz zur Halbbrücke werden bei dieser Schaltung entsprechend der Schaltfrequenz pulsformige Ströme gemessen, die ein völlig anderes Stromprofil darstellen, das ebenso deutlich mehr Oberwellen aufweist, wie in Abbildung 2.12d dargestellt ist. Im Schnitt nehmen die Oberwellen nur

mit

$$|i_M|_n \sim \frac{1}{n}$$

ab.

Offenbar können also durch gezielte Veränderungen der Schaltzeitpunkte des Schalters S bzw. der Schalter S_1 und S_2 die Ströme i_L , bzw. i_M beeinflusst werden. Damit dies verlässlich geschieht und die Schaltungen als Zyklisierer eingesetzt werden können, müssen die Schaltungen im geregelten Betrieb laufen. Die Grundlagen, auf denen die für die Zyklisierer realisierten Regelungen basieren, werden im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

2.5 Zustands- und Ausgangsrückführung im Zeitbereich

In diesem Abschnitt werden genau die regelungstechnischen Hintergründe skizziert, mit denen die Regelungsalgorithmen für die entwickelten Zyklisierungsschaltungen erstellt worden sind. Sie basieren größtenteils auf etablierten Verfahren, die Einzug in verschiedenste Lehrbücher in deutscher und englischer Sprache erhalten haben, wobei sich diese Arbeit maßgeblich auf die Lehrbücher [26, 125, 131, 132] bezieht, worauf im weiteren Verlauf nur noch vereinzelt eingegangen wird. Jedoch werden in diesem Kapitel ausschließlich die Methoden und Bedingungen in allgemeiner Form vorgestellt. Die Modellierung der Schaltungen und die expliziten Entwürfe werden erst im nachfolgenden Kapitel dokumentiert.

2.5.1 Systemdarstellung und Begriffsdefinitionen

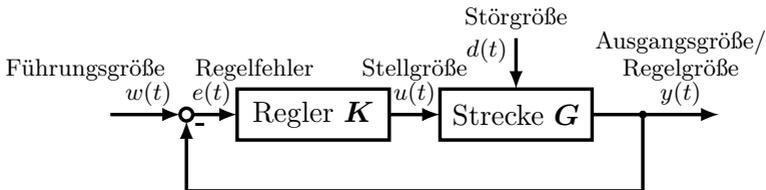


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines Standardregelkreises in Anlehnung an [26]

Die meisten Regelungssysteme und so auch die in dieser Arbeit behandelten entsprechen formell dem Standardregelkreis, der in Abbildung

2.13 gezeigt ist. Eine Strecke, eine Schaltung oder ein Prozess, die jeweils meist mit \mathbf{G} symbolisiert werden, führen eine dynamische Eigenbewegung aus, die auf stabile Ruhelagen zuläuft und dort verweilt oder sich, ausgehend von instabilen Ruhelagen, aufschwingt. Mittels eines Reglers \mathbf{K} wird versucht, die instabilen Ruhelagen zu stabilisieren und ggf. das System dazu zu bringen, dass die Ausgangsgröße $y(t)$ des Systems einem bestimmten Sollwert oder einer Referenz r bzw. der Führungsgröße $w(t)$ folgt, während es gleichzeitig robust gegenüber äußeren Störungen $d(t)$ bleiben soll. Dabei kann die Ausgangsgröße viele Formen annehmen: In der Elektrotechnik kommt sie meist in Form einer Spannung oder eines Stromes vor, wobei damit auch die Füllhöhe eines Reaktors oder die Temperatur einer Flüssigkeit gemeint sein kann. Die Abweichung der Ausgangsgröße vom Sollwert, bzw. der Führungsgröße wird i. A. als „Regelfehler“ $e(t)$ bezeichnet und geht in den meisten Fällen direkt auf den Regler, der die Stellgröße $u(t)$, mit der die Strecke \mathbf{G} gesteuert wird, entsprechend anpasst. In der Anwendung könnte dies der Öffnungsgrad eines Ventils sein. In Falle der Halbbrücke, bzw. des bidirektionalen Sperrwandlers ist dies das Schaltsignal für die Transistoren.

Die Differentialgleichungen, womit das dynamische Verhalten der Strecke beschrieben wird, werden gemäß [132] in allgemeiner Form als

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \quad (2.9)$$

mit den Differentialgleichungen $\mathbf{f} \in \mathbb{R}^n$, den Ausgangsgleichungen $\mathbf{h} \in \mathbb{R}^p$, dem Zustandsvektor $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$, dem Ausgangsvektor $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^p$, dem Eingangsvektor $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^m$ und der Zeit t beschrieben. Ist das System linear und zeitinvariant, somit ein sog. LTI-System, so vereinfacht sich diese Systembeschreibung gemäß [26] zu

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{B}\mathbf{u} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{C}\mathbf{x} + \mathbf{D}\mathbf{u} \quad (2.11)$$

mit der Systemmatrix $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{n \times n}$, der Steuermatrix $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{n \times m}$, der Beobachtungsmatrix $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{p \times n}$ und der Durchgangsmatrix $\mathbf{D} \in \mathbb{R}^{p \times m}$. Es wird sich zeigen, siehe Abschnitt 3.2, bzw. Abschnitt 6.1, dass weder Halbbrücke noch Sperrwandler lineare Systeme sind, da bei ihnen die in [125] als bilinear bezeichnete Verknüpfung $\mathbf{x}\mathbf{u}$, d. h. die Multiplikation von Eingangsgröße und Zustandsgröße, vorkommt. Sie können nur in einem begrenzten Bereich um eine Linearisierung herum in die Form der

Gleichungen (2.10) und (2.11) gebracht werden. Dann gilt

$$\begin{aligned}
 A &= \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_s}, & B &= \left. \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}} \right|_{\mathbf{u}_s}, \\
 C &= \left. \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}_s}, & D &= \left. \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{u}} \right|_{\mathbf{u}_s}.
 \end{aligned}$$

In den folgenden Abschnitten wird zur besseren Lesbarkeit und zum besseren Bezug zu den Zyklisierern auf die allgemeine Schreibweise mit mehrdimensionalen Eingangs- und Ausgangsvektoren verzichtet und stattdessen Eingrößensysteme mit einer Eingangsgröße und einer Ausgangsgröße, d. h. $m = p = 1$, betrachtet. Zudem wird implizit angenommen, dass die Systeme nicht sprungfähig sind, d. h. $D = 0$.

2.5.2 Vollständige Zustandsrückführung mit integrierendem Anteil

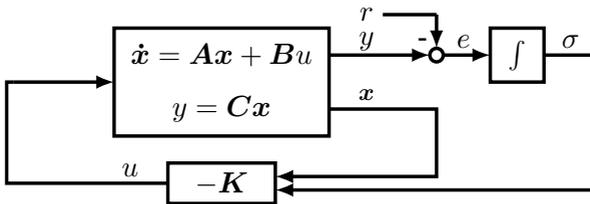


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer Zustandsrückführung mit integrierendem Anteil

Es existieren viele verschiedene Vorgehensweisen, einen Regler auszu-legen. Im Falle von LTI-Systemen ist die Transformation der Modellgleichungen in den Fre-quenz- oder Bildbereich weit verbreitet. Beispielsweise beziehen sich die meisten Methoden zur Reglersynthese in [26] auf den Frequenzbereich. Jedoch kann mit solchen Reglern meist nur das Eingangs-Ausgangs-Verhalten beeinflusst werden. Einen direkteren Zugriff auf die Dynamik jedes Zustands x_i wird durch ein Regelungsverfahren im Zeitbereich erreicht, welches sich auf lineare, bzw. linearisierte Systeme anwenden lässt. Dieses Verfahren ist die in Abbildung 2.14 skizzierte und sich auf [131] sowie [132] hinsichtlich der Nomenklatur beziehende Zustandsrückführung, bei der nicht die Ausgangsgröße y herangezogen wird, sondern der gesamte Zustandsvektor x mit einem konstanten Regler K multipliziert wird. Um zusätzlich zu erreichen, dass die Ausgangsgröße –

im Falle der Zyklisierung der Batteriestrom – einem bestimmten Referenzwert r zustrebt, wird zusätzlich eine virtuelle Systemerweiterung und das Hinzufügen des zusätzlichen Zustands σ durch eine einfache Integration

$$\dot{\sigma} = e = y - r$$

und somit gemäß Gleichung (2.11)

$$\dot{\sigma} = \mathbf{C}\mathbf{x} - r$$

erreicht. Die Eigenbewegung des neuen Systems lautet somit

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{x}} \\ \dot{\sigma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ \mathbf{C} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \sigma \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{B} \\ 0 \end{pmatrix} u. \quad (2.12)$$

Sofern das System (\mathbf{A}, \mathbf{B}) steuerbar gemäß der Ausführungen in [131] ist, und im Sinne von [132]

$$\text{rank} \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{C} & 0 \end{pmatrix} = n + p$$

gilt und es somit maximal nur so viele Ausgangsgrößen y_i wie Stellgrößen u gibt, was für Eingrößensysteme immer gegeben ist, kann für dieses System ein Regler \mathbf{K} entworfen werden. Wie aus Abbildung 2.13 und Abbildung 2.14 ersichtlich, wird die Stellgröße u durch den Regler \mathbf{K} berechnet. Bei einer vollständigen Zustandsrückführung werden alle Zustände mit einem konstanten Regler

$$u = \mathbf{K} \begin{pmatrix} \mathbf{x} & \sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_x & K_\sigma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} & \sigma \end{pmatrix}$$

multipliziert und mit -1 multipliziert, sodass sich die Eigenbewegung

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{x}} \\ \dot{\sigma} \end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ \mathbf{C} & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{B} \\ 0 \end{pmatrix} \mathbf{K} \right) \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \sigma \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

des geschlossenen Regelkreises ergibt. Ein System ist asymptotisch stabil, sofern die Eigenbewegung keine Pole mit positivem Realteil besitzt. Die Pole der Eigenbewegung des geregelten Systems können durch die Parameter von \mathbf{K} beeinflusst werden, sodass sogar mittels Polvorgabe und anschließendem Koeffizientenvergleich eine exakte Dynamik des Regelkreises vorgeben werden kann.

Vollständige Zustandsrückführungen haben jedoch einen erheblichen Nachteil: Es müssen alle Zustände gemessen werden können, was ggf. in der Realität gar nicht möglich oder aufgrund von zu teuren Sensoren zu

kostspielig wäre. Diese Problematik kann jedoch mit dem Beobachterentwurf oder dem Berechnen einer angenähert äquivalenten Ausgangsrückführung umgangen werden.

2.5.3 Beobachterentwurf

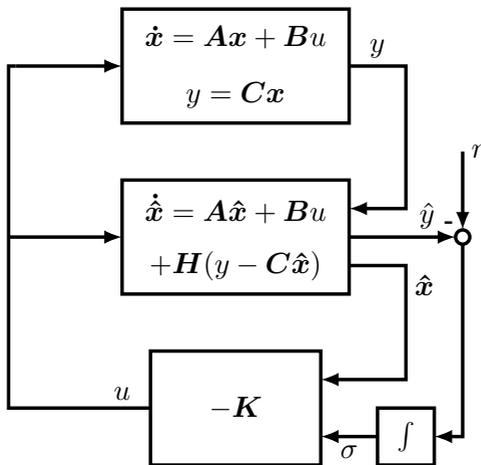


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung einer Zustandsrückführung mit integrierendem Anteil und Beobachter

Die Idee, eine Zustandsgröße bzw. mehrere zu schätzen, statt sie direkt zu messen, ist in der Batteriesystemtechnik sehr weit verbreitet. Durch ein Kalman-Filter, das letztendlich nichts weiter als ein Beobachter mit aufgrund von stochastischen Gütefunktionalen stetig angepasster Dynamik ist, wird der Ladezustand einer Batterie ohne direkte Kenntnis der Überspannungen, die ein direktes Ablesen der funktional mit dem Ladezustand zusammenhängenden Ruhespannung unmöglich machen und Zustandsgrößen entsprechen, durch ein Modell abgeschätzt. Es gibt eine Vielzahl an Quellen, die entsprechende Algorithmen vorschlagen. Mit [133, 134, 135] seien hier drei exemplarische Veröffentlichungen genannt.

Eine schematische Darstellung eines Zustandsbeobachters ist in Abbildung 2.15 gegeben. Er basiert auf der Berechnung des mittels eines Modells der Strecke geschätzten Zustands \hat{x} . Dem Modell ist neben den Startwerten auch die Stellgröße u bekannt, sodass sich durch einfaches, schrittweise Ausrechnen der Gleichungen (2.10) und (2.11) die geschätzten Zustände berechnen ließen. Je nach Güte des Modells käme \hat{x} den realen

Zuständen relativ nahe, könnte jedoch weder auf Störungen der Strecke noch Modellungenauigkeiten reagieren. Daher wird dieses System zusätzlich durch die mittels der Beobachtermatrix \mathbf{H} gewichtete Differenz aus gemessener Ausgangsgröße y und geschätzter Ausgangsgröße \hat{y}

$$u_y = \mathbf{H} (y - \hat{y}) \quad (2.14)$$

angeregt, sodass sich die Gleichung

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}} = \mathbf{A}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{B}u + u_y = \mathbf{A}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{B}u + \mathbf{H} (y - \hat{y})$$

ergibt. Einsetzen der Ausgangsgleichung $y = \mathbf{C}\mathbf{x}$ liefert

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}} = (\mathbf{A} - \mathbf{H}\mathbf{C}) \hat{\mathbf{x}} + \mathbf{B}u + \mathbf{H}y \quad (2.15)$$

als Beobachtergleichung. Zu diesem Zeitpunkt ist noch interessant, unter welchen Bedingungen der geschätzte Zustand $\hat{\mathbf{x}}$ dem wahren Zustand \mathbf{x} entspricht bzw. asymptotisch entsprechend wird. Einsetzen der Zustandsabweichung

$$e_{\mathbf{x}} = \mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}$$

in Gleichung (2.15) ergibt, dass $\mathbf{A} - \mathbf{H}\mathbf{C}$ asymptotisch stabil sein muss, damit $e_{\mathbf{x}}$ abklingt und somit der Beobachter nach einer gewissen Zeit die richtigen Zustände schätzt. Wird der in [131] beschriebene Fakt, dass transponierte Matrizen die selben Eigenwerte wie untransponierte besitzen, ausgenutzt, so können identische Methoden zur Bestimmung der Dynamik des Beobachters und damit schlussendlich zur Berechnung der Koeffizienten von \mathbf{H} herangezogen werden. So kann sogar die Bedingung der Steuerbarkeit auf $(\mathbf{A}^T, \mathbf{C}^T)$ angewendet werden. Dass dies äquivalent zur Beobachtbarkeit, siehe dafür ebenso [131], des Paares (\mathbf{A}, \mathbf{C}) ist und somit die Beobachtbarkeit ein notwendiges Kriterium für einen Zustandsbeobachter ist, ist sehr naheliegend.

Da nun vollständig alle Zustände $\hat{\mathbf{x}}$ in guter Schätzung vorliegen, werden diese und zusätzlich das Integral der Sollwertabweichung, σ , einem Regler \mathbf{K} zugeführt, der exakt wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, ausgelegt worden ist. Aufgrund des Separationsprinzips, siehe [131], beeinflussen sich die Eigenwerte von $\mathbf{A} - \mathbf{H}\mathbf{C}$ und $\mathbf{A} - \mathbf{B}\mathbf{K}$ nicht, sodass Beobachter und Regler unabhängig voneinander designt werden können. Einzig die Positionierung der Pole des Beobachters sollte deutlich weiter in der linken Halbebene stattfinden, damit der Beobachter deutlich schneller abklingt als der Regler und so die Reglerdynamik nur sehr wenig

durch noch vorhandene Abweichungen zwischen Zustand und Schätzwert beeinträchtigt wird.

2.5.4 Äquivalente Ausgangsrückführung

Diese Methode basiert darauf, statt einer Zustandsrückführung der Form

$$u(t) = \mathbf{K} \mathbf{x} \quad (2.16)$$

eine Ausgangsrückführung der Form

$$u(t) = \mathbf{K}_y \mathbf{y} \quad (2.17)$$

zu realisieren. Damit ist gesichert, dass statt der ggf. unzugänglichen Systemzustände nur die ohnehin gemessenen Ausgangsgrößen verwendet werden müssen. Ist der so entstandene geschlossene Kreis

$$\dot{\mathbf{x}} = (\mathbf{A} - \mathbf{B}\mathbf{K}_y\mathbf{C}^T) \mathbf{x} \quad (2.18)$$

asymptotisch stabil, so ist eine Ausgangsrückführung gefunden, die den Regelkreis stabilisiert. Über die Dynamik des Kreises kann jedoch nur in sehr bedingten Einzelfällen so direkt wie bei der Polzuweisung einer Zustandsrückführung verfügt werden.

Schon beim Betrachten von Gleichung (2.18) fällt auf, dass doch einfach nur die Gleichung

$$\mathbf{K}_y \mathbf{C} = \mathbf{K}$$

gelöst werden muss, um die durch eine Polvorgabe entstandene Reglerdynamik eines Zustandsreglers \mathbf{K} auf die eines Ausgangsrückführreglers \mathbf{K}_y zu bringen. Dann lässt sich die Ausgangsrückführung mittels der Pseudoinversen, einer Erweiterung der Inversen auf nichtquadratische Matrizen, siehe [136], der Beobachtungsmatrix, \mathbf{C}^+ , durch

$$\mathbf{K}_y = \mathbf{K} \mathbf{C}^+ = \mathbf{K} \mathbf{C}^T (\mathbf{C} \mathbf{C}^T)^{-1}$$

berechnen, wobei diese Formel direkt aus [131] übernommen ist.

In [131] wird weiter ausgeführt, dass dafür einige Bedingungen erfüllt sein müssen, u. a. dass \mathbf{C} vollen Rang besitzt. Sofern dies nicht der Fall ist, kann jedoch eine Ausgangsrückführung einer Zustandsrückführung durch die Minimierung einer gewichteten Norm angenähert werden. Wenn die Eigenwerte von \mathbf{K} und $\mathbf{K}_y \mathbf{C}$ gleich wären, so wäre dies automatisch auch

für die Eigenvektoren \mathbf{v}_i der Fall, sodass

$$\mathbf{K}_y \mathbf{C} \mathbf{v}_i = \mathbf{K} \mathbf{v}_i$$

gälte. Eine gute Näherung ist, die Differenz

$$\mathbf{K}_y \mathbf{C} \mathbf{v}_i - \mathbf{K} \mathbf{v}_i = (\mathbf{K}_y \mathbf{C} - \mathbf{K}) \mathbf{v}_i$$

zu minimieren. Mit einer Wichtungsmatrix \mathbf{W} , beispielsweise eine Diagonalmatrix, und der Matrix der Eigenvektoren, \mathbf{V} , wobei dort jede Spalte ein Eigenvektor ist, lässt sich somit das Gütefunktional

$$\min_{\mathbf{K}_y} J = \min_{\mathbf{K}_y} \| (\mathbf{K}_y \mathbf{C} - \mathbf{K} \mathbf{V} \mathbf{W}) \| \quad (2.19)$$

bestimmen, was mit der Anwendung der Pseudoinversen auf eine „einfache“ Umformung führt, nämlich

$$\begin{aligned} (\mathbf{K}_y \mathbf{C} - \mathbf{K}) \mathbf{V} \mathbf{W} &= 0, \\ \mathbf{K}_y \mathbf{C} \mathbf{V} \mathbf{W} &= \mathbf{K} \mathbf{V} \mathbf{W} \end{aligned}$$

und somit die Ausgangsrückführung gemäß

$$\mathbf{K}_y = \mathbf{K} \mathbf{V} \mathbf{W} (\mathbf{C} \mathbf{V} \mathbf{W})^+ \quad (2.20)$$

berechnet werden kann. Im Entwurfsprozess eines solchen Reglers wird somit zuerst eine Zustandsrückführung durchgeführt und der Regler \mathbf{K} entworfen. Mittels Gleichung (2.20) wird dann ein der Zustandsrückführung angenäherter Regler \mathbf{K}_y berechnet und dieser durch Berechnung der Dynamik des geschlossenen Kreises, siehe Gleichung (2.18), bewertet. Sollte die Dynamik des geschlossenen Kreises ungenügend sein, muss eine neue Zustandsregelung ausgelegt werden und erneut ein neuer Regler \mathbf{K}_y berechnet werden, bis die Dynamik des geschlossenen Kreises den Anforderungen der Anwendung genügt.

Berücksichtigung des I-Anteils

Damit die Ausgangsgröße auch in diesem Fall asymptotisch einem festen Wert zustreben kann, muss der Zustand σ gezwungenermaßen als Ausgang definiert werden und die Matrix \mathbf{C} zur Bestimmung der Ausgangsrückführung \mathbf{K}_y entsprechend angepasst werden. Anschließend kann der normale Prozess ablaufen. Es ist sogar möglich, einen Regler zu finden, der nur die Sollwertabweichung als Eingangsgröße erhält, d. h. $y = \sigma$. Da dort jedoch die dafür notwendigerweise ohnehin gemessene Ausgangsgröße

ße unbehandelt bleibt, ist die Einstellung einer sehr guten Reglerdynamik deutlich und unnötig schwieriger, sodass darauf nicht mehr weiter eingegangen wird.

Als Resultat des theoretischen Rahmens aus Kapitel 2 ist es nun möglich, einen Messaufbau so zu gestalten, dass sich die Kernthese der Arbeit, inwieweit Rippleströme durch schnell geschaltete Leistungselektronik das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen beeinflussen, untersuchen lässt. Neben dem Kenntnisstand über das Alterungsverhalten der Zellen und wodurch es maßgeblich beeinflusst wird, sind ein elektrisches Batteriemodell, das Funktionsprinzip einer leistungselektronischen Halbbrücke sowie infrage kommende Regelungsalgorithmen vorgestellt worden. Daraus entsteht in den nachfolgenden Abschnitten der komplette Messaufbau.

Im Abschnitt 3.1 wird die verwendete Zelle vorgestellt und das in [35] eingeführte sowie in Abschnitt 2.2 beschriebene, elektrische Modell durch Charakterisierungsmessungen für statische und dynamische Vorgänge in einem weiten Frequenzband parametrisiert. Dafür werden für eine Zelle beispielhaft Impedanzmessungen durchgeführt, anhand der Nyquist-Ortskurve ein Ersatzschaltbild vorgeschlagen und dieses dem Messergebnis durch einen Parameterfit angenähert.

Von der grundsätzlichen Struktur einer Halbbrücke ausgehend, wird in Abschnitt 3.2 eine Schaltung zum Laden und Entladen der Zellen, d. h. ein Zyklisierer, modelliert. Die Funktionalität des Zyklisierers wird aufgrund der jeweils leichten Veränderungen der Schaltung und damit notwendigen Anpassungen des Reglers aufgeteilt in Lade- und Entladevorgang beschrieben. Das Gesamtsystem aus Batteriemodell und Modell des Zyklisierers wird durch Abbildung der jeweiligen Einschaltvorgänge im Vergleich mit realen Messungen validiert. Abgeschlossen wird der Abschnitt und das Kapitel durch eine kurze Dokumentation des realen Messaufbaus.

3.1 Batteriemodell

Durch stationäre und impedanzspektroskopische Messungen wird eine handelsübliche Rundzelle im 18650-Format¹ parametrisiert und modelliert. Ihre Ruhespannungskurve wird angenähert und ein elektrisches Ersatzschaltbild auf der Grundlage von Abschnitt 2.2 geschaffen.

3.1.1 Eigenschaften und Modell der verwendeten Zelle

Verwendet wird die zylindrische Rundzelle vom Typ „HE4“ im 18650-Format des Herstellers LG Chem. In Tabelle 3.1 sind die aus dem unter [137] zu findenden Datenblatt entnommenen Charakteristika der Zelle aufgelistet.

Tabelle 3.1: Typische Eigenschaften der LG HE4 18650 Lithium-Ionen-Batterie

C_N	U_N	U_{\min}	U_{\max}	$I_{\max, \text{ela}}$	$I_{\max, \text{lad}}$
2,5 A h	3,6 V	2,5 V	4,2 V	20 A	4 A

Begründung der Wahl dieser Zelle

Im Zusammenspiel mit den Designfragen des gesamten Alterungstests ist diese Zelle aus einer Reihe von Gründen ausgewählt worden. Neben der hohen Verfügbarkeit bietet vor allem der vergleichsweise geringe Anschaffungspreis eine gute Grundlage für einen Test mit möglichst einer Vielzahl von Zellen, wobei diese letztendlich durch den komplizierteren Versuchsaufbau, bestehend aus eigens entworfenen und konventionellen Zyklisierern sowie Batterietestgeräten, begrenzt wird. Darüber hinaus erfüllen diese Zellen aufgrund der etablierten, weitestgehend automatisierten Massenfertigung höchste Ansprüche an Güte, Vergleichbarkeit und möglichst geringe Abweichungen der Charakteristika der Zellen untereinander, siehe beispielsweise [138]. Die Vermutung liegt nahe, dass solche Maßnahmen die Aufspreizung der Alterungsverläufe, wie sie in Abschnitt 2.3.3, bzw. in [97, 98] diskutiert werden, eindämmen können. Die Ergebnisse werden zeigen, dass sich diese Vermutung als nicht zutreffend herausstellen wird. Dennoch wird damit auf die zumindest hypothetische

¹Der Zahlencode beschreibt den Durchmesser, hier: 18 mm, und die Höhe, hier: 65 mm, der zylindrischen Zelle, wofür die 0 steht, in Millimetern.

und kaum sinnvoll zu prüfende Annahme eingegangen, dass die Missachtung geringer Abweichungen zwischen den ungealterten Zellen zu noch größeren bzw. früheren starken Abweichungen zwischen den Alterungsverläufen führten. Aus vergleichbarer Motivation heraus wird auch die in Abschnitt 4.1 durchgeführte Gestaltung der Alterungstests erklärt.

Ruhe Spannungskurve

Die Ruhe Spannungskurve einer Zelle erlaubt den allgemein bekannten und in Lehrbüchern wie [139] notierten, direkten Rückschluss auf ihren Ladezustand, da ein funktionaler Zusammenhang

$$U_{OCV} = f(SOC)$$

zwischen der Ruhe Spannung U_{OCV} und dem Ladezustand besteht. Die Ruhe Spannung kann sich nur bei offenen Zellanschlüssen ergeben, weswegen im englischen Sprachraum auch von der „open circuit voltage“ (OCV) gesprochen wird.

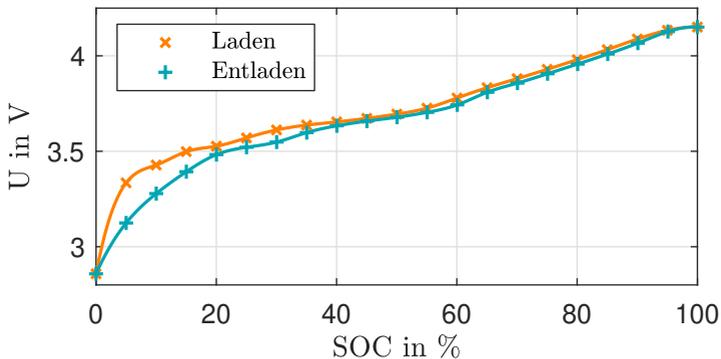


Abbildung 3.1: Ruhe Spannungsmessung durch fünfprozentige Entladungen und vierstündige Relaxation. Die durchgezogenen Linien sind grafische Interpolationen zwischen den markierten Messwerten.

Zur Bestimmung der OCV werden verschiedene Methoden herangezogen, wobei die Bestimmung mittels eines sehr geringen Lade- bzw. Entladestroms und die inkrementelle Methode, d. h. nach genau definierten Lade- bzw. Entladepulsen von beispielsweise 5% die dynamischen Prozesse abklingen lassen und dann den Spannungswert zu bestimmen, am häufigsten anzutreffen sind. Sie dienen u. a. in [140] dazu, die Hysterese,

d. h. die Spannungsdifferenz zwischen Lade- und Entladeruhspannungskurve, von Lithium-Eisenphosphat-Batterien zu analysieren. Allen Bestimmungsmethoden inhärent ist die sehr lange Messdauer, die mehrere Tage dauern kann, sofern Lade- und Entladestrom mit beispielsweise $C/40$, siehe [140] klein genug gewählt sind, um nur sehr geringe Überspannungen zu generieren, bzw. die Ausgleichsvorgänge nach den Lade-, bzw. Entladepulsen abgewartet werden müssen, was durchaus mehrere Stunden dauern kann. Als Erfahrungswert wird in [141] eine Wartezeit von vier Stunden angegeben, wonach alle Ausgleichsvorgänge weitestgehend abgeklungen sind. Diese Wartezeit hängt jedoch stark von der Stromhöhe des vorherigen Ladepulses und dem Ladezustand ab, wie ebenfalls in [140] untersucht wird und könnte demnach entsprechend optimiert werden.

In Abbildung 3.1 sind die gemessenen Ruhspannungskurven für Laden und Entladen für eine fabrikneue Zelle, die zu den in den Alterungstests verwendeten identisch ist, gegeben. Sie sind durch ein inkrementelles Verfahren mit Ladezustandsschritten von 5 % und einer Relaxationszeit von vier Stunden gewonnen worden. Somit ergeben sich pro Kurve inklusive Startpunkt 21 Messwerte, die in der Abbildung zur besseren visuellen Führung mit einer Interpolation verbunden sind. Über den exakten Verlauf der Ruhspannung zwischen diesen Punkten kann indes keine exakte Aussage getroffen werden. Zur Bestimmung der 5 %-Schritte ist zuvor eine im Anhang in Abbildung A.1 im Abschnitt Abschnitt A dargestellte, vollständige Entladung und eine vollständige Ladung mit $C/40$ durchgeführt worden, um die Kapazität der Zelle zu bestimmen und eventuelle coulombsche Verluste ebenso zu berücksichtigen. Aus den gewonnenen Kurven werden dann u. a. in [142, 143] Modelle entwickelt, mit denen die Ruhspannungskurve in praktischen Anwendungen implementiert wird. In dieser Arbeit wird sich darauf beschränkt, aus den gegebenen Messpunkten jeweils einen Mittelwert zu bestimmen und diese Mittelwerte zu interpolieren. Gemäß [143] kann damit eine ausreichende Genauigkeit erzeugt werden, die für den primären Zweck der Kurve in dieser Arbeit, die Validierung des Gesamtmodells der Zyklierer, vollständig ausreichend ist.

Auswahl des dynamischen Modells

Neben dem Verhältnis Ruhspannung und Ladezustand müssen zur elektrischen Beschreibung die weiteren Überspannungen und deren dynamisches Verhalten beschrieben werden. Den Ausführungen in Abschnitt 2.2 folgend wird das dynamische Verhalten der Zelle durch Anwendung der

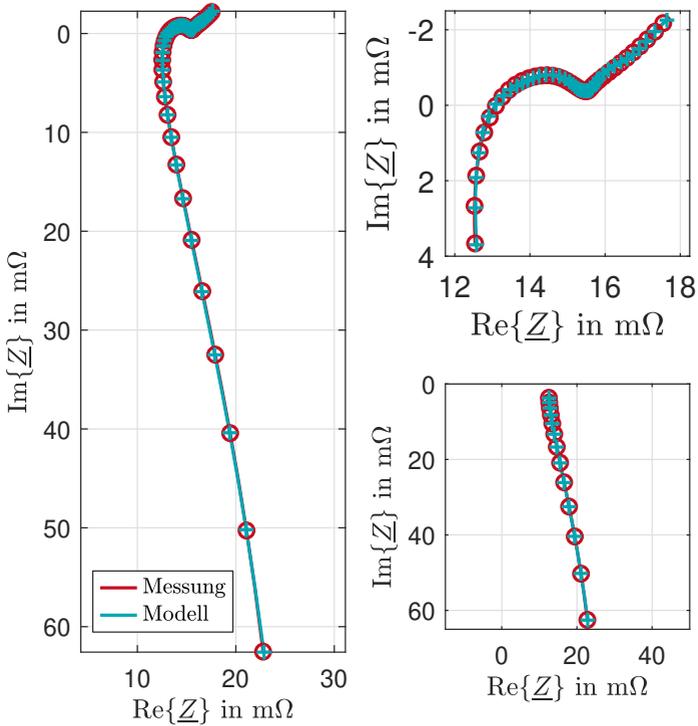


Abbildung 3.2: Gemessenes und angenähertes Impedanzspektrum der Zelle R4 im Frequenzbereich $f \in [100 \text{ mHz } 100 \text{ kHz}]$. Das linke Bild zeigt das gesamte Spektrum, während rechts oben der Abschnitt bis 5 kHz und unten rechts der Abschnitt ab 5 kHz gezeigt ist.

elektrochemischen Impedanzspektroskopie bestimmt. In Abbildung 3.2 ist die Messung des Impedanzspektrums in einem Frequenzbereich von $f \in [100 \text{ mHz } 100 \text{ kHz}]$ dargestellt. Sie entspringt einer willkürlich ausgewählten Impedanzmessung der Zelle R4 bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$ und einer Umgebungstemperatur von $\vartheta = 35^\circ\text{C}$ während der Eingangscharakterisierung der Zellen vor dem Alterungstest,² wobei die Messung in rot und mit Kreisen als Markierung dargestellt ist. Das Fittingergebnis des nachfolgend beschriebenen Modells ist in diesem Bild in blau mit Kreuzen als Markierung ebenfalls sichtbar. Die Grafik ist auf-

²Zur Namensgebung und den Charakteristika des Alterungstests, siehe Abschnitt 4.1.

geteilt in die Gesamtansicht über das gesamte Spektrum auf der linken Seite, wohingegen oben rechts der niederfrequente Anteil bis 5 kHz und unten rechts der hochfrequente Anteil ab 5 kHz dargestellt sind.

Offenbar ist das Spektrum mit der Prinzipskizze in Abbildung 2.4 vergleichbar, sodass das in Abschnitt 2.2.2 bzw. sehr genau in [35] beschriebene und in 2.5 dargestellte Ersatzschaltbild, bestehend aus der soeben analysierten Ruhespannungsquelle, einem Innenwiderstand, einem kapazitiven ZARC-Element und einem induktiven ZARC-Element, eine gute Beschreibung des Spektrums sein sollte. Angesichts der schwierigen Implementierung der frequenzabhängigen Impedanzen ist dieser Modellansatz sogleich in eine Reihenschaltung aus RC-Gliedern und RL-Gliedern umgewandelt worden, um mit leicht zu implementierenden Ersatzschaltbildelementen ein vergleichbares dynamisches Verhalten abbilden zu können. Aus Lehrbüchern wie [21] ist bekannt, dass ungerade Anzahlen an RC-, bzw. RL-Gliedern gute Ergebnisse liefern. Obgleich in jener Quelle Lithium-Eisenphosphat-Batterien in einem Frequenzbereich, der erst bei 1 Hz, d. h. eine Dekade „später“, startet, verwendet worden sind, so sind diese Zellen relativ gut vergleichbar, sodass in Anlehnung an [35] für die Beschreibung des induktiven Asts ebenso drei RL-Glieder und zur Beschreibung des auch bei dieser Zelltechnologie deutlich abgeflachten Halbkreises auch fünf RC-Glieder verwendet worden. Der niederfrequente Diffusionsast wird in dem in dieser Arbeit verwendeten Modell durch drei RC-Glieder beschrieben. Das gesamte Ersatzschaltbild ist in Grafik 3.3 gegeben und wird zusammen mit dem Modell des in Abschnitt 3.2 beschriebenen Halbbrückenzyklisierers in Matlab implementiert.

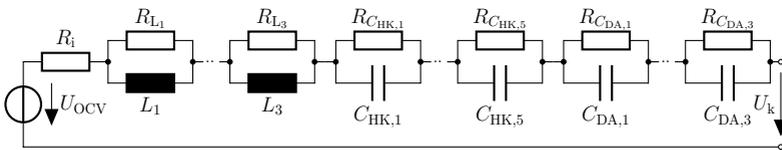


Abbildung 3.3: Das gesamte Ersatzschaltbildmodell der Zelle R4

Parametrierung des dynamischen Modells

In Abbildung 3.2 ist in blau mit Kreuzen als Markierung schon der Verlauf der parametrierten Modells zu sehen. Zur Bestimmung dieser Modellparameter, d. h. die Werte der Widerstände, Induktivitäten und Kapazitäten, wird die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Methode der kleinsten

Fehlerquadrate für eine im Sinne der Parameter nichtlinearen Modellfunktion angewendet und das Minimierungsproblem numerisch durch das Nelder-Mead-Verfahren, siehe [52], gelöst, wodurch sich die besagten blau gefärbten Kurven ergeben.

Zur Bewertung der Modellgenauigkeit wird die Wurzel der mittleren Fehlerquadrate, bzw. englisch „root mean square error“ (RMSE), genutzt. Neben der Bestimmung der Güte einer Ladezustandsprognose mittels Kalmanfilterung, siehe [144], oder der Bewertung der Abschätzung der Ruhespannungskurve wie in [145], wird diese Fehlervariante u. a. auch in der Bildverarbeitung, siehe [146], der Bewertung von neuronalen Netzen, siehe [147] oder der Validierung der Einstrahlung auf Photovoltaikanlagen wie in [148] genutzt. Formell wird dieser Fehler gemäß

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (\underline{Z}(\omega_i) - \tilde{Z}(\omega_i))^2}{k}}$$

berechnet. Er ist also die Wurzel des Mittelwerts der quadratischen Abstände zwischen Modell und Messung, die schon zur Annäherung des Modells zum Einsatz gekommen sind, siehe Gleichung (2.6). Für eine bessere Vergleichbarkeit wird der RMSE noch zum „normalised root mean square error“ (NRMSE) normiert, wobei dies entweder anhand des Mittelwerts der Messwerte, d. h.

$$\text{NRMSE}_{\text{MW}} = \frac{\text{RMSE}}{|\bar{Z}_i|}$$

oder ihre maximale Differenz

$$\text{NRMSE}_{\text{diff}} = \frac{\text{RMSE}}{|\bar{Z}_i|_{\text{max}} - |\bar{Z}_i|_{\text{min}}}$$

gesehen kann.

Tabelle 3.2: Tabelle zum RMSE und NRMSE des elektrischen Modells der Zelle

	Gesamt	Bis 5 kHz	Ab 5 kHz
RMSE	48,6 $\mu\Omega$	47,5 $\mu\Omega$	52,6 $\mu\Omega$
NRMSE_{MW}	0,27 %	0,32 %	0,19 %
$\text{NRMSE}_{\text{diff}}$	0,09 %	1,0 %	0,10 %

In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse für die in Abbildung 3.2 gezeigten Bereiche aufgelistet. Allen Werten gemein ist ihre geringe Größe, d. h. das Modell bildet die Impedanzmessung zufriedenstellend ab. Dies gilt nicht nur für das Gesamtmodell, sondern auch für die einzelnen Teilbereiche, wobei die größte relative Abweichung für den Bereich niedriger Frequenzen bis 5 kHz festzustellen ist, was auch die sichtbare Abweichung zwischen dem gemessenen und dem modellierten Diffusionsanteil im Bereich niedrigster Frequenzen in Abbildung 3.2 mit bloßem Auge sichtbar ist. Dies wäre anhand des nicht normalisierten RMSE nicht feststellbar gewesen, weswegen stets eine normalisierte Variante verwendet werden sollte. Welche dieser Varianten gewählt wird, hängt im Einzelnen von der Fragestellung ab. Zumindes für diese Beispielmessung zeigt sich, dass die Mittelwertnormierung konsistente Ergebnisse liefert und eine gute Grundlage für die Verwendung des gefundenen Modells in Verbindung mit dem nachfolgend modellierten Zyklisierer bietet.

3.2 Halbbrückenzyklisierer

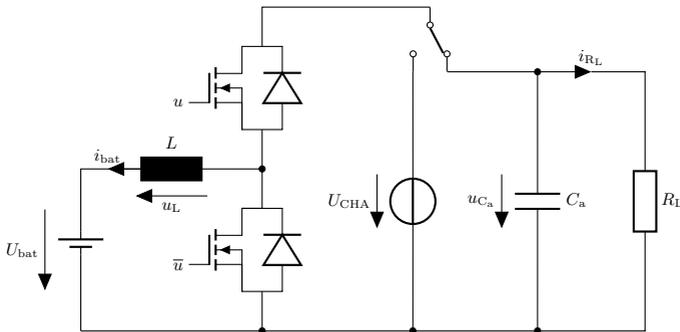


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild des Halbbrückenzyklisierers

Basierend auf den Überlegungen aus Abschnitt 2.4 wird eine Schaltung ausgewählt und derart modifiziert, um mit ihr Lade- und Entladevorgänge möglichst einfach, realitätsnah, automatisiert und mit den gewünschten Stromrippeln zu zyklisieren. Aufgrund der gleichmäßigen und deutlichen Rippel ist die Auswahl im vorherigen Kapitel schon auf die Halbbrücke als grundlegender Schaltungstyp gefallen. Sie ist in Abbildung 3.4 mit den auf der im Bild rechten Seite des höheren Potentials hinzugefügten, nötigen Modifizierungen zur Realisierung des zyklischen

Betriebs dargestellt. Während des Ladevorgangs wird die Zelle durch die Spannungsquelle U_{CHA} bei gleichbleibendem mittleren Strom \bar{i}_{bat} geladen. Durch Umschalten des Schalters in der oberen Bildhälfte kann vom Ladevorgang in den Entladevorgang mit ebenso gleichbleibendem Strom \bar{i}_{bat} gewechselt werden, wobei die Last durch eine Parallelschaltung aus einer Kapazität C_a und dem Lastwiderstand R_L besteht. Während die Beschaffenheit des Stromrippels im quasistationären Zustand maßgeblich durch das Verhältnis aus Schaltfrequenz, Induktivität, Last und Tastgrad bestimmt ist und sich wegen der Zusammensetzung der Halbbrücke aus einem Tief- und einem Hochsetzsteller über diese Grundschaltungen gut nachvollziehen lässt, siehe z. B. [118] oder [121], so wird der mittlere Strom \bar{i}_{bat} durch gezieltes An- und Ausschalten der Transistoren durch das Steuersignal u , bzw. \bar{u} bestimmt. Dadurch verändern sich die Stromflüsse durch die Bauteile, wie es in den Untergrafiken der Abbildung 3.5 für Laden und Entladen dargestellt ist. Dass sich der mittlere Strom dabei asymptotisch einem Sollwert nähert und dort robust gegenüber Störungen verbleibt, wird durch Regelung des Stroms i_{bat} , basierend auf den theoretisch in Abschnitt 2.5 beschriebenen Methoden, erreicht. Eine kurze Motivation der Regelung ist schon in [110] gezeigt, wird jedoch in den nachfolgenden Unterabschnitten 3.2.1 und 3.2.2 ausführlicher dokumentiert und als Teil des Gesamtmodells schlussendlich validiert.

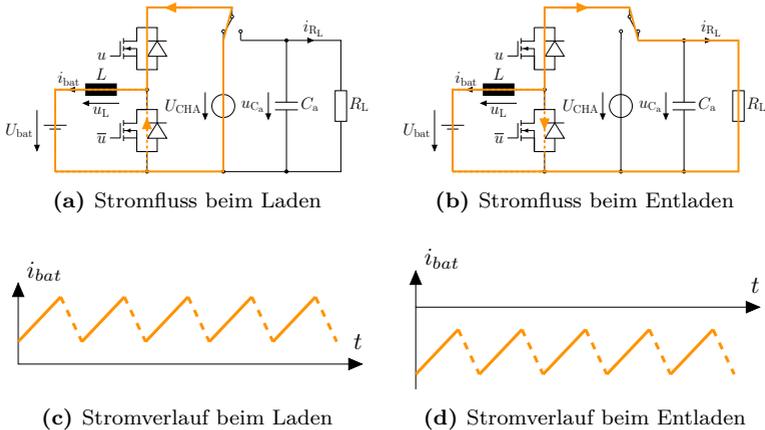


Abbildung 3.5: Ersatzschaltbilder und Stromverläufe des Halbbrückenzyklisierers in Lade- und Entladerichtung. Abbildungen 3.5a und 3.5b übernommen aus [35] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

3.2.1 Ladevorgang



Abbildung 3.6: Einfaches Ersatzschaltbild einer Batterie zum Reglerentwurf

Es wirkt kaum praktikabel, das gesamte Batteriemodell aus Abbildung 3.3 heranzuziehen, um die in den Ersatzschaltbildern aus Abbildung 3.5 mit einem einfachen Batteriesymbol dargestellte Zelle zu modellieren und zu versuchen, einen Regler dafür zu finden. Schließlich soll durch diesen Regler nur ein stabiler, mittlerer Strom \bar{i}_{bat} eingestellt werden. Daher wird die Zelle durch das einfache Ersatzschaltbild in Abbildung 3.6 ersetzt, wie es u. a. auch in [149] vorgeschlagen wird. Gemäß [150] reichen derartige Modelle aus, um elektronische Schaltungen passend zu dimensionieren, was dem Anspruch dieses Abschnitts sehr nahe kommt. Zudem ergeben die Untersuchungen in [151], dass ein derart einfaches Modell die unmittelbare Spannungsantwort auf einen Stromsprung, bzw. gleichbedeutend eine Störung ausreichend gut wiedergibt. Alle langsameren Vorgänge können i. A. aufgrund der schnellen Schaltgeschwindigkeit im Verhältnis zu den Zeitkonstanten als konstante Störungen angesehen werden, die durch einen Regler mit konstanter Sollwertfolge ausgeglichen werden können, vgl. [26]. Die Betrachtung der Ruhespannungskurve als Funktion des Ladezustands gemäß Abbildung 3.1, soll hier ebenfalls vernachlässigt werden. Für die Zeitspanne der Regelung sei diese Spannung demnach als konstant anzusehen.

Mit diesem Modell ergibt die Analyse des Ersatzschaltbild aus Abbildung 3.5a die Differentialgleichung

$$U_{\text{CHA}}u = L \frac{di_L}{dt} + R_b i_L + U_{\text{OCV}},$$

bzw. umgestellt die Zustandsgleichung

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{1}{L} (-R_b i_L + U_{\text{CHA}}u - U_{\text{OCV}}) \quad (3.1)$$

mit der gezwungenermaßen dem stationären Zustand entsprechenden Ru-

helage

$$i_{L,S} = \frac{U_{\text{CHA}} u_S - U_{\text{OCV}}}{R_b}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist zur besseren Zuordnung der Zustandsgröße i_{bat} durch i_L ersetzt worden. Es ergeben sich die sehr einfachen Matrizen $A = -R_b/L$, $B = U_{\text{CHA}}/L$. In Abschnitt 3.2.3 zeigt sich, dass i_L direkt gemessen wird, d. h. $C = 1$.

Die in Abschnitt 2.5.2 beschriebene Methode zur Synthese einer Zustandsrückführung mit asymptotischer Folge eines konstanten Sollwerts bedingt, dass die in Gleichung (2.13) beschriebene Eigenbewegung

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{\sigma} \end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ \mathbf{C} & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{B} \\ 0 \end{pmatrix} \mathbf{K} \right) \begin{pmatrix} x \\ \sigma \end{pmatrix}$$

mit der Matrix

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_1 & k_2 \end{pmatrix}$$

und

$$x = i_L$$

asymptotisch stabil ist. Für das System aus Gleichung (3.1) müssen die Eigenwerte der Eigenbewegung

$$(\lambda + p_1)(\lambda + p_2) \stackrel{!}{=} \lambda^2 + \lambda \left(\frac{R_b}{L} + \frac{U_{\text{CHA}}}{L} k_1 \right) + \frac{U_{\text{CHA}}}{L} k_2$$

mit den positiven und ansonsten frei wählbaren Parametern $p_{1/2}$ erfüllen, was asymptotische Stabilität der Zustandsrückführung garantiert. Ein Parametervergleich mit den frei gewählten Polstellen

$$\begin{aligned} p_1 &= -4000 \text{ s}^{-1}, \\ p_2 &= -1000 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

ergibt

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,348 \text{ A}^{-1}, \\ k_2 &= 286,67 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Gemäß [131] kann der proportionale Regler \mathbf{K} direkt in den zeitdiskreten Bereich übersetzt werden. Die Implementierung des Zustandsintegrators

$\delta = \sigma$ erfolgt über die Trapezregel

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{2f_s} \frac{z+1}{z-1}$$

mit der Abtastfrequenz $f_s = 1/T_s$, die in dieser Arbeit der zehnfachen Schaltfrequenz entspricht.

3.2.2 Entladevorgang

Das in Abbildung 3.5b dargestellte Ersatzschaltbild mit den Stromverläufen für den Entladevorgang beinhaltet den wesentlichen Unterschied, dass anstelle einer Spannungsquelle U_{OCV} ein ohmscher Verbraucher R_L , parallelgeschaltet mit einem Glättungskondensator C_a , verwendet wird. Somit muss mit der Spannung u_{C_a} , die am Kondensator abfällt, eine weitere Zustandsgröße bei der Modellierung beachtet werden, wodurch sich auch die Modellordnung erhöht. Zuzüglich der gleichbleibenden Betrachtung der Zelle als Ruhespannungskurve und Innenwiderstand, vgl. Abbildung 3.6, ergeben sich die Modellgleichungen

$$\begin{aligned} U_{OCV} &= R_b i_L + L \frac{di_L}{dt} + u_{C_a} \cdot u \\ 0 &= C_a \frac{du_{C_a}}{dt} + \frac{u_{C_a}}{R_L} - i_L \cdot u, \end{aligned}$$

bzw.

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{1}{L} (-R_b i_L - u_{C_a} \cdot u + U_{OCV}) \quad (3.3)$$

$$\frac{du_{C_a}}{dt} = \frac{1}{C_a} \left(-\frac{u_{C_a}}{R_L} + i_L \cdot u \right) \quad (3.4)$$

mit $i_L = -i_{bat}$.

Hier betragen die Ruhelagen

$$i_{L,S} = \frac{U_{OCV}}{R_b} + u_S^2 R_L \quad (3.5)$$

$$u_{C_a,S} = \frac{U_{OCV} u_S R_L}{R_b + u_S^2 R_L}, \quad (3.6)$$

die aus den durch den Tastgrad u_S gewichteten Spannungsteilern aus den beiden Widerständen R_b und R_L bestehen. Die bilineare Struktur, siehe [125] und Abschnitt 2.5.1, bedingt für die Verwendung der Zustandsrückführung eine Linearisierung um einen Arbeitspunkt, der naheliegend auf den mittleren Entladestrom von $\bar{i}_b = -1 \text{ C} = -2,5 \text{ A}$ gesetzt wird, wo-

mit sich anhand der Gleichungen (3.5) und (3.6) ein entsprechendes u_S berechnen lässt. Es ergeben sich die Matrizen

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -\frac{R_b}{L} & -\frac{u_S}{L} \\ \frac{u_S}{C_a} & -\frac{1}{C_a R_L} \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{u_{C_a,S}}{L} \\ -\frac{i_{L,S}}{C_a} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Erneut muss die Eigenbewegung des Systems, das inklusive des zusätzlichen Integrators aus drei Zustandsgrößen besteht, mittels der passenden Wahl der Reglermatrix

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \end{pmatrix}$$

und Polvorgabe bestimmt werden. Um den Aufwand eines händischen Koeffizientenvergleichs zu umgehen, bietet sich die „Ackermann-Formel“, siehe [131], an. Mit ihr lässt sich unter der für dieses System erfüllten Voraussetzung der Steuerbarkeit der Regler mittels der gewünschten Polstellen

$$p_1 = -10 \text{ s}^{-1},$$

$$p_2 = -160 \text{ s}^{-1},$$

$$p_3 = -1600 \text{ s}^{-1}$$

und der Transponierten der Steuerbarkeitsmatrix berechnen. Es folgt

$$k_1 = 0,12 \text{ A}^{-1},$$

$$k_2 = 0,017 \text{ V}^{-1},$$

$$k_3 = 1,46 \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

als geeignete Regelstrecke.

An dieser Stelle lässt sich der Nachteil der Zustandsrückführung erkennen: Die Methode benötigt stets Zugriff auf sämtliche Zustandsgrößen, sodass ohne weitere Maßnahmen jeder Zustand direkt gemessen werden müsste. Das erhöht auf der einen Seite die Kosten für zusätzliche Sensoren, kann auf der anderen Seite aber auch schlicht unmöglich sein, wenn beispielsweise gezielt Zustände der „inneren Dynamik“ zuzuordnen sind. Beispielsweise wäre eine vollständige Zustandsrückführung für das ausführliche Batteriemodell aus Abbildung 3.3 nicht möglich, da die Spannungen der einzelnen Glieder nicht separat gemessen werden können. In dieser Arbeit ist der Spannungssensor an der Kapazität aus Kostengründen und einem sparsamen Ansatz bezüglich notwendiger und optionaler

Signale ausgelassen worden, sodass die Zustandsgröße u_{C_a} durch einen Beobachter geschätzt wird. Dessen Dynamik

$$\dot{\mathbf{x}} = (\mathbf{A} - \mathbf{H}\mathbf{C}) \mathbf{x},$$

siehe Gleichung (2.15), wird unabhängig von der Zustandsrückführung gemäß [131] und Abschnitt 2.5.3 durch eine Beobachtermatrix

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \end{pmatrix}$$

bestimmt. Für das gegebene System aus den Gleichungen (3.3) und (3.4) ist es möglich, anhand des Ausgangs $i_{\text{bat}} = -i_L$ die Zustandsgrößen zu rekonstruieren, d. h. das System ist beobachtbar, sodass eine analoge Anwendung der Ackermann-Formel mit der Ausgangs- sowie der Beobachtbarkeitsmatrix zur Berechnung der Parameter der Beobachtermatrix möglich ist. Grundsätzlich können auch hier die Pole, sofern in der linken Halbebene befindlich, frei gewählt werden. Es ist jedoch nach [131] von Vorteil, wenn diese Pole deutlich „schneller“ gewählt werden, sodass die Zustandsschätzung durch den Beobachter nach Möglichkeit nur geringen Einfluss auf die Genauigkeit des Zustandsrückführungsreglers ausübt. Als tauglich erweisen sich

$$\begin{aligned} p_{h_1} &= -6000 \text{ s}^{-1}, \\ p_{h_2} &= -8000 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

und damit die Koeffizienten

$$\begin{aligned} h_1 &= 13\,790 \text{ s}^{-1}, \\ h_2 &= 13\,432 \text{ V A}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

der Beobachtermatrix.

Aufgrund seiner proportionalen Struktur kann der Beobachter zeitdiskret direkt übertragen werden. Die Implementierung der Modellgleichung zur Zustandsschätzung anhand des Ausgangs, siehe Abschnitt 2.5.3 erfolgt wie die des zusätzlichen Integrators anhand der Trapezregel, indem

$$s = 2f_s \frac{z - 1}{z + 1}$$

eingesetzt wird. Eine genauere Beschreibung der Implementierung der Regler und die wichtigsten Details des praktischen Aufbaus werden im kommenden Kapitel erläutert. Anhand des praktischen Aufbaus wird es

dann auch möglich sein, das Batteriemodell und die Regler durch Einschaltvorgänge zu validieren.

3.2.3 Praktischer Aufbau

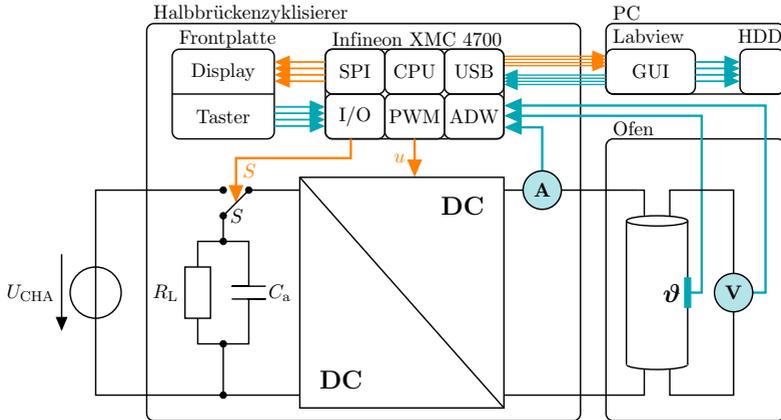


Abbildung 3.7: Blockschaltbild des vollständigen Versuchsstands

An Abbildung 3.7 ist eine Prinzipskizze des vollständigen Versuchsstands dargestellt. Er besteht aus der komplexeren Einheit des sog. „Halbbrückenzyklisierers“, der externen Spannungsquelle, der in einem Ofen befindlichen Testzelle mit Spannungs- und Temperatursensor sowie einem PC mit Labview-Interface und Datenspeicher. Innerhalb des Halbbrückenzyklisierers befindet sich die Halbbrücke selbst, der Stromsensor, die ohmsch-kapazitive Last, ein auf dem Evaluationsboard „XMC4700 Relax Kit“ Datenblatt siehe [152], befindlichen und auf dem „ARM Cortex M4“ Microcontroller basierenden „Infineon XMC4700“, Datenblatt siehe [153], die in der Skizze nicht explizit gezeigte, aber für die Messkette, Schnittstellen und Ansteuerung der Schalter notwendige Elektronik sowie eine Frontplatte mit Display sowie I/O-Basisfunktionen, die durch Taster, deren Zustandsänderungen auf dem Display ausgegeben werden und somit gezielt eingesetzt werden können, realisiert sind. In Abbildung 3.7 ist der Umstand, dass die Spannungsquelle U_{CHA} nicht nur zum Laden der Batterie verwendet wird, sondern auch die komplette Versorgung aller weiteren Elektronik realisiert, nicht explizit dargestellt. Der Microcontroller ist von dieser Versorgung ausgenommen, da dieser über USB betrieben wird.

Parameter und Bauteilwerte

Tabelle 3.3: Übersicht der Parameter und Bauteilwerte

Parameter	U_{CHA}	R_L	C_a	L	\tilde{R}_b	MOSFET
Wert	12 V	15 Ω	1 mF	860 μ H	\approx 125 m Ω	IRFB7437

Die wesentlichen Parameter und Bauteilwerte für den Aufbau der Halbbrücke sind in Tabelle 3.3 festgehalten. Hierbei ist zu beachten, dass \tilde{R}_b nicht dem Innenwiderstand der Batterie entspricht, sondern ebenso die durch Datenblattangaben der einzelnen Bauteile bestimmten Innenwiderstände der Induktivität, der MOSFET-Schalter und des Stromsensors enthält. Neben den in der Tabelle sonstig aufgeführten Werten wird dieser Gesamtwiderstand statt des Innenwiderstands der Zelle für die Auslegung der Regler, siehe Abschnitte 3.2.1 und 3.2.2, verwendet, um dem realen Aufbau so nahe wie möglich zu kommen.

Sensoren, Microcontrollerfunktionalität und Interfacebeschreibung

Tabelle 3.4: Übersicht über die verwendeten Sensoren

Parameter	Strom	Spannung	Temperatur
Wert	LEM LTS15-NP	AD623 (Instr.-Verst.)	LM35DZ



(a) Ansicht der Frontplatte



(b) Labview-GUI

Abbildung 3.8: Foto der Frontplatte und Screenshot der Labview-GUI

In Abschnitt 3.2.2 wird eine Regelung mit Beobachter zur Bestimmung der Zustandsgröße u_{C_a} vorgestellt, da diese Spannung nicht durch einen Sensor überwacht wird. Folglich beschränken sich die Messungen auf die

Seite der Zelle. Der Strom i_{bat} , der gleichzeitig auch die Zustandsgröße i_L ist, wird durch einen auf dem Hall-Effekt basierenden Sensor gemessen, während die Spannung an den Klemmen der Zelle mit einer Vierleitermessung durch einen Instrumentenverstärker bestimmt wird. Aus Darstellungsgründen impliziert Abbildung 3.7, dass sich der Spannungssensor im Ofen befindet. Tatsächlich ist er auf der Platine mit der o. g. Behelfselektronik untergebracht, sodass nur die Eingangskontakte heraus und zur Zelle geführt werden. Diese Kabel sind wie die Anschlusskabel der Zelle an die Halbbrücke zur Verringerung von Einkoppelnden Streueffekten paarweise verdreht, was u. a. durch die Betrachtungen in [24] motiviert wird. Der dritte Sensor ist ein durch Isolierband unmittelbar an die Zelle geklebter Temperatursensor. Dieser ist jedoch zur Erhaltung der Reversibilität und besseren Vergleichbarkeit der Messungen aufgrund des in Abschnitt 4.1 näher erklärten durch die Struktur des Alterungstests bedingten, häufigen Umsteckens der Zellen nicht mit Wärmeleitpaste versehen. In Tabelle 3.4 sind die genauen Bezeichnungen der verwendeten Sensoren notiert.

Die durch aktive Tiefpässe gefilterten Messsignale werden über die im Microcontroller integrierten Analog-Digital-Wandler mit einer Auflösung von zwölf Bit an den Prozessor übertragen und dienen im Falle des Stromes als Eingangsgröße der auf der CPU mit einer Abtastrate von

$$T_T = 50 \text{ kHz}$$

ausgeführten Regelung. Mit dieser hohen Abtastrate ist die Stabilität der Regelung bei einer Schaltfrequenz der Halbbrücke von 5 kHz sichergestellt. Daneben werden Spannungs- und Temperaturmessung sekundlich ausgeführt und werden neben der Verwendung in Sicherheitsfunktionen über die USB-Schnittstelle mit der Strommessung an einen PC, auf dem eine in Labview entworfenen grafische Bedienoberfläche (engl.: „graphical user interface“, kurz: GUI) in Betrieb ist, übertragen. Über die GUI können die Messwerte durch Auswahl eines Speicherortes in einer Textdatei abgespeichert werden und werden gleichzeitig in Echtzeit in Diagrammen dargestellt. Darüber hinaus erlaubt die GUI die Festlegung der Zyklientiefe, des mittleren Ladezustands, der maximal und minimal erlaubten Spannungen, der Schaltfrequenz, des mittleren Lade- bzw. Entladestroms sowie die erlaubte Maximaltemperatur. Diese Werte werden an den Prozessor zu Beginn der Messung übertragen und dienen den besagten Sicherheitsfunktionen als Grenzen. Ein Screenshot der GUI im Betrieb während einer zyklischen Alterung ist in Abbildung 3.8b zu sehen.

Des Weiteren steuert die CPU über die integrierte SPI-Schnittstelle³ einen Bildschirm an der Frontplatte des Gehäuses des Halbbrückenzyklisierers an, sodass auf diesem Display u. a. die aktuellen Messwerte in Textform überblickt werden können. Zusätzlich mögliche Ausgaben auf dem Display werden durch Betätigen der ebenfalls an der Gehäusefront befindlichen Steuerungstaster angezeigt. Gleichwohl ist es möglich, durch diese Taster den Stromfluss zur Batterie umgehend zu unterbrechen und die Messung ggf. wieder fortzusetzen bzw. zu starten. Mit den übrigen Tastern lassen sich unter Zuhilfenahme der Displayinformationen die selben Parameter einzustellen, die auch durch die GUI eingestellt werden können, um auch ohne angeschlossenen PC die Möglichkeit für eine Inbetriebnahme oder ein Testszenario zu besitzen. Einzig die Datenspeicherung ist ausschließlich über den PC möglich. Diese Funktionalitäten des Microcontrollers sind in der Programmiersprache C implementiert, wobei die von der Firma Infineon erstellte Entwicklungsumgebung „DAVE“ („Digital Application Virtual Engineer“ verwendet worden ist. Diese Software ermöglicht es, die einzelnen Komponenten des Controllers, siehe Abbildung 3.7, durch vorgefertigte „Apps“ zu programmieren, wodurch der Entwicklungsaufwand wesentlich verringert werden kann.

In Abbildung 3.8a ist diese Frontplatte als Teil des Gehäuses des sich zum Zeitpunkt des Fotos in Betrieb befindlichen Halbbrückenzyklisierers dargestellt. Das USB-Kabel auf der rechten Seite ist mit dem nicht im Bild befindlichen PC verbunden, während die Strom- und Spannungsanschlüsse für die Batterie sowie der Anschluss des Temperatursensors auf der Rückseite dieses Gehäuses angebracht sind und in den Ofen hineinführen.

Validierung

Dieser vollständige Aufbau wird auf seine Funktionsfähigkeit überprüft und ist damit ebenso in der Lage, das in Abschnitt 3.1 entworfene Batteriemodell und die in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellten Regelungen, verknüpft zu einem Gesamtmodell, zu validieren. Aus [26] und zahlreichen weiteren Lehrbüchern ist bekannt, dass die Sprungantwort eines Systems die gesamten dynamischen Eigenschaften wiedergibt. Daher wird zur Validierung sowohl des Lade- als auch des Entladevorgangs ein Sprung auf

$$I_{\text{soll}} = \bar{i}_{\text{bat}} = \pm 1 \text{ C} = \pm 2,5 \text{ A}$$

³Serial Peripheral Interface. Ein serielles Protokoll für einen Datenbus.

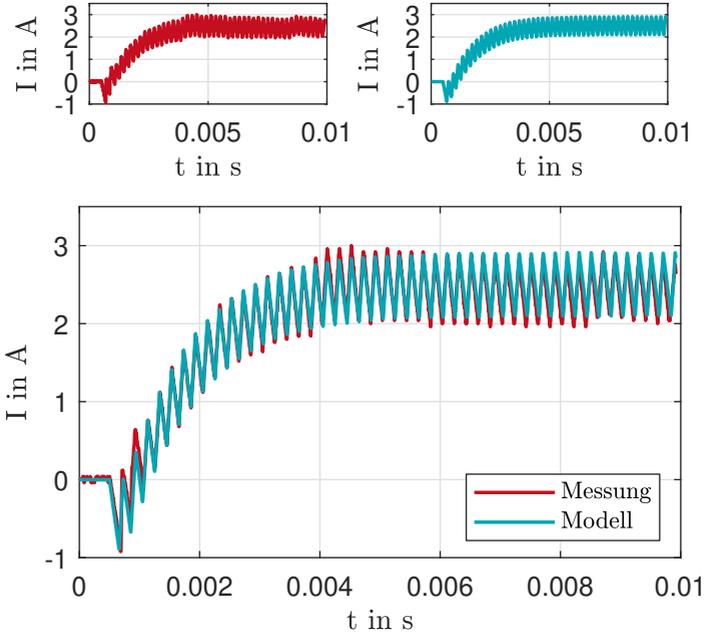


Abbildung 3.9: Verlauf der Sprungantworten der Simulation und des praktischen Aufbaus für den Ladevorgang

vorgegeben und der reale Stromverlauf gemessen sowie eine entsprechende Simulation durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in den Unterabbildungen von Abbildung 3.9 für den Ladevorgang und in den Unterabbildungen der Abbildung 3.10 für den Entladevorgang dargestellt.

Beim Ladevorgang ist eine äußerst zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Kurven zu beobachten, wobei die normalisierte, mittlere quadratische Abweichung

$$\text{NRMSE}_{\text{lad}} = 3,6\%$$

beträgt. Im Falle des Entladevorgangs sind auch optisch deutlichere Unterschiede zu erkennen, die sich auch in einer im Vergleich zum Laden fast verdoppelten mittleren Abweichung von

$$\text{NRMSE}_{\text{ela}} = 6,3\%$$

niederschlägt. Offenbar konnte die in der Simulation erreichte Dynamik

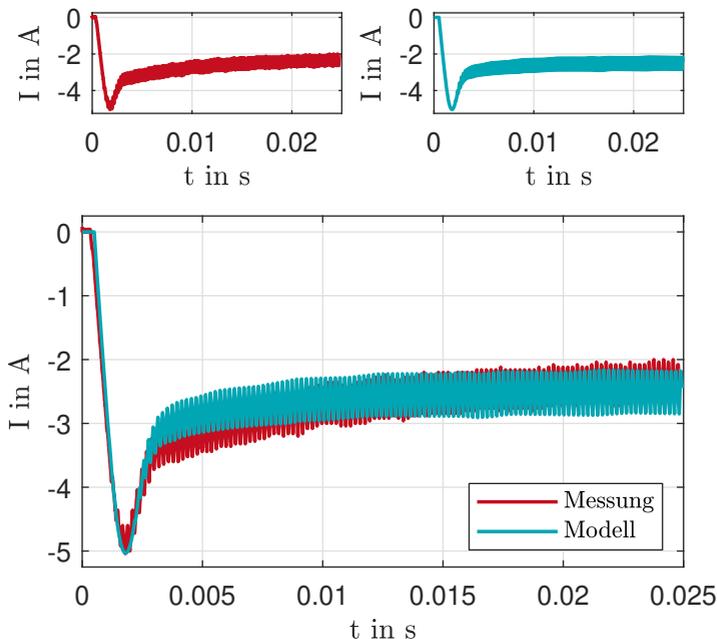


Abbildung 3.10: Verlauf der Sprungantworten der Simulation und des praktischen Aufbaus für den Entladevorgang

nicht vollständig auf das reale System übertragen werden. Es ist nicht verwunderlich, dass das bessere Ergebnis für die Ladeschaltung erzielt worden ist, da dort alle Zustände verfügbar sind und kein Zustandsbeobachter zu zusätzlichen Abweichungen führen kann. Gerade die übereinander gelegten Kurven in Abbildung 3.10 zeigen, dass dieses komplexere System durch weitere Optimierungen verbessert werden könnte. So ließen sich durch geeignete Vorsteuerungen und bzw. oder optimierte Polvorgaben, siehe u. a. [26, 131, 51], die anfangs auftretenden Überschwüngen eindämmen. Besonders das anfängliche Schwingen des Stromes „in die falsche Richtung“, das sog. „Unterschwingen“ beim Einschalten des Ladevorgangs in Abbildung 3.9, deutet auf die durch Abtastung und Verzögerungen in der digitalen Messkette hervorgerufenen Totzeiten hin, die durch ihr angenähertes Allpassverhalten auf ein insgesamt nicht minimalphasiges System hinweisen, siehe [26]. Da die Regler auch in der Simulation nicht kontinuierlich, sondern angenähert an den Microcontroller zeitdiskret und mit angenäherter Messkette implementiert sind,

lässt sich dieses Verhalten im simulierten und realen System beobachten. Mit großer Wahrscheinlichkeit lässt sich hier ein anfänglicher Stromfluss durch den unteren MOSFET der Halbbrücke beobachten, d. h. die Zelle ist anfänglich über den MOSFET kurzgeschlossen und wird für eine halbe Periode entladen, bevor die MOSFETS umschalten und die Zelle dann mit der Spannungsquelle verbunden ist und geladen wird. Abschließend muss jedoch konstatiert werden, dass diese Optimierungen das Ziel dieser Arbeit nicht beeinflussen, da diese Vorgänge nur beim Einschalten auftreten und die Zelle anschließend gleichmäßig zyklisiert wird. Daher sind keine weiteren Optimierungen implementiert.

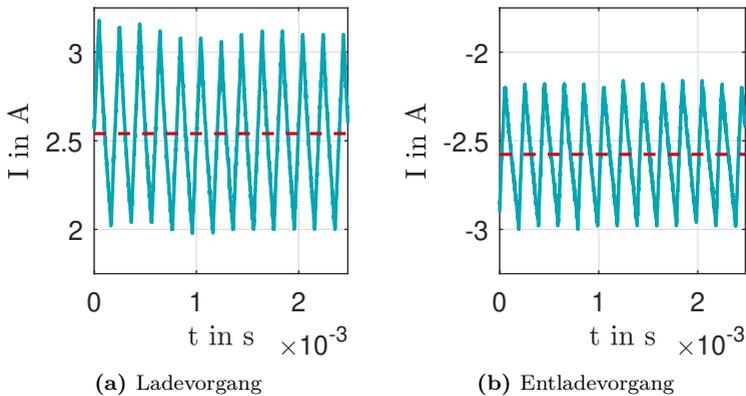


Abbildung 3.11: Verläufe des Lade- und des Entladestroms des Halbbrückenzyklisierers im stationären Zustand

Die Validierung des stationären Zustands unterstützt diese Aussage. In den Bildern 3.11a und 3.11b sind die mittels einer Stromzange und eines Oszilloskops aufgenommenen Momentaufnahmen des Lade- und des Entladestroms im stationären Zustand des Halbbrückenzyklisierers dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den Mittelwert an, der aufgrund der geringen Genauigkeit des Oszilloskops und der Stromzange etwas neben den gewünschten $\pm 2,5$ A liegt. Sie beträgt im Falle des Ladestroms jedoch nur ca. 1,6 % und im Falle des Entladestroms ca. 3,2 %. Diese Werte sind als im Rahmen liegend zu betrachten. Es zeigt sich, dass es mit diesem Aufbau nicht gelingt, die Rippel in beide Stromrichtungen auf die gleiche

Größe zu bringen. Es ergeben sich die am Oszilloskop abgelesenen Rippel

$$\Delta I_{\text{ela}} \approx 0,9 \text{ A},$$

$$\Delta I_{\text{lad}} \approx 1,26 \text{ A},$$

die einem Anteil von $36\% \bar{i}_{\text{bat}}$ im Falle des Entladens bzw. ca. $50\% \bar{i}_{\text{bat}}$ im Falle des Ladens entsprechen. Somit kann mit dieser Schaltung der Einfluss der expliziten Rippelhöhe im Vergleich zwischen Laden und Entladen nicht untersucht werden. Nach Auswertung der im nachfolgenden Kapitel vorgestellten Mess- und Analyseverfahren zeigt sich jedoch, dass eine derart kleinteilige Unterscheidung der Einflussparameter in diesem Messsystem aber auch kaum aussagekräftig wäre.

4.1 Struktur der Alterungstests

Dank zahlreicher Vorarbeiten kann auf einer fundierten Kenntnis des in Abschnitt 2.3 dargestellten Wissensstands über die Alterung von Lithium-Ionen-Zellen aufgebaut werden. Dabei liefert [154] einen guten Eindruck, welche Vielzahl an unterschiedlichen Alterungstests durchgeführt werden, um unterschiedliche Fragestellungen zielgerichtet zu beantworten. In dieser Arbeit steht eine anwendungsnahe Aussage über den Einfluss von Stromrippeln auf die Alterung von kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Zellen im Vordergrund. Somit ist naheliegend, dass zusätzliche Effekte nach Möglichkeit minimiert werden sollten, bzw. zumindest gut untersucht sein sollten, um eine Einzelzuordnung der Einflüsse zu ermöglichen.

Tabelle 4.1: Verteilung der Testzellen zwischen den vier verschiedenen Alterungstests bei konstanter Temperatur $\vartheta = 35^\circ\text{C}$ und konstantem mittlerem Ladezustand $\overline{SOC} = 50\%$

ΔDOD	Verwendete Testsysteme	
	konventioneller Tester	Halbbrückenzyklisierer
100 %	$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$
10 %	C_7, C_8	R_9, R_{10}

Auf Basis dieser Bedingung ist die in Tabelle 4.1 aufgelistete Teststruktur entwickelt worden. Sie basiert grundlegend auf dem Vergleich der zyklischen Alterung der Zellen durch den Halbbrückenzyklisierer und damit unter Einfluss von Stromrippeln sowie vollständig identischen Tests ohne Stromrippel mit einem kommerziellen Zelltester.¹ Dabei sind die mit dem Halbbrückenzyklisierer zyklisierten Zellen mit einem **R** gekennzeichnet.

¹Diese Alterungstests sind mit einem Zelltester vom Modell „BT2000“ Baujahr 2006, der Firma „Arbin Instruments“ durchgeführt worden.

net, während die mit dem konventionellen Testgerät zyklisierten Zellen mit einem C versehen sind. Insgesamt sind 18 Zellen getestet in vier verschiedenen Testszenarien untersucht worden. Die im Ofen voreingestellte Temperatur liegt stets bei $\vartheta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der mittlere Ladezustand beträgt für alle Tests $\overline{SOC} = 50\%$.

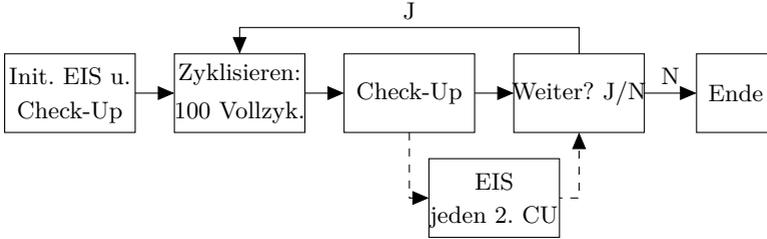


Abbildung 4.1: Ablauf der Alterungstests als Blockdiagramm

Die vier Testszenarien sind jeweils die zwei Zyklentiefen $\Delta DOD_1 = 100\%$ und $\Delta DOD_2 = 10\%$ für beide Testsysteme. Die Ladezustandsgrenzen werden anhand von Spannungsgrenzen definiert. Die Vollzyklen mit $\Delta DOD_1 = 100\%$ laufen zwischen $U_{\min} = 2,5\text{ V}$ und $U_{\max} = 4,2\text{ V}$. Diese Spannungsgrenzen ändern sich über den Alterungsverlauf nicht. Im Gegensatz dazu sollten die Grenzen für die Teilzyklen mit $\Delta DOD_2 = 10\%$ an den aktuellen Alterungszustand angepasst werden. Anhand der Ruhespannungskurve, die in Abschnitt 3.1.1, Abbildung 3.1 gezeigt ist, können die Spannungswerte für $SOC_{0,o} = 55\%$ und $SOC_{0,u} = 45\%$ abgelesen werden. Sie errechnen sich aus dem Mittelwert aus Lade- und Entladeruhespannungskurve und betragen

$$U(SOC_{0,o}) = 3,715\text{ V},$$

$$U(SOC_{0,u}) = 3,665\text{ V}.$$

Diese Werte werden abschließend durch eine ohmsche Überspannung, die auch einige Polarisierungseffekte enthält, auf Basis von [24] korrigiert. Während der Check-Up-Messungen, siehe nachfolgender Abschnitt 4.2, werden Pulsmessungen in Abständen von $\Delta SOC = 10\%$ durchgeführt. Zehn Sekunden, nachdem der Strom $I_{\text{Puls}} = 2,5\text{ A}$ abgeschaltet worden ist, wird die Spannungsdifferenz ΔU_{Puls} gemessen und ein Widerstand

$$R_{\text{corr}} = \frac{\Delta U_{\text{Puls}}}{I_{\text{Puls}}}$$

errechnet. Mittels dieses Widerstands errechnen sich die Grenzspannungen zum Wechseln der Stromrichtung zu

$$U(SOC_{\text{corr,o}}) = 3,715 \text{ V} + R_{\text{corr}} I_{\text{zyk}},$$

$$U(SOC_{\text{corr,u}}) = 3,665 \text{ V} - R_{\text{corr}} I_{\text{zyk}},$$

wobei I_{zyk} dem Betrag des Lade- bzw. Entladestroms entspricht. Da in dieser Arbeit $I_{\text{Puls}} = I_{\text{zyk}}$ gilt, hätte natürlich auch sofort die Spannungsdifferenz ΔU_{Puls} addiert, bzw. subtrahiert werden können. Ausschlaggebend für diese Korrektur ist jeweils die Check-Up-Messung, die unmittelbar vorher stattgefunden hat, um die Ladetiefe möglichst genau zu treffen.

Jedes Alterungsszenario läuft dann grundsätzlich nach dem selben Muster ab, das in Abbildung 4.1 als Blockdiagramm dargestellt ist. Zu Anfang wird jede Zelle durch einen initialen „Check-Up“, für Details siehe Abschnitt 4.2, sowie eine initiale EIS-Messung, die der Messung zur Erstellung des dynamischen Modells in Abschnitt 3.1 gleicht, parametrisiert. Anschließend findet eine zyklische Alterung über die Dauer von einhundert Vollzyklen statt, auf die ein weiterer Check-Up, identisch zum initialen Check-Up, zum Messen des derzeitigen Alterungszustands folgt. Alle zweihundert Vollzyklen, d. h. nach jedem zweiten Check-Up, wird erneut eine EIS-Messung durchgeführt. Anschließend wird entschieden, ob die Zelle einem weiteren Durchlauf aus einhundert Vollzyklen und Check-Up sowie ggf. einer EIS-Messung zugeführt wird, oder ob der Versuch beendet wird. Ein genaues Abbruchkriterium wie beispielsweise $C_{\text{Ende}} = 0,8C_{\text{N}}$ ist nicht festgelegt, da ebenso der Bereich nichtlinearer Alterung, siehe Abschnitt 2.3.3, untersucht werden soll. Während die Zyklen, je nach Szenario, am konventionellen Testsystem oder am Halbbrückenzyklisierer stattfinden, werden die Check-Ups für alle Zellen mit dem konventionellen System und die EIS-Messungen mit einem „Zahner IM6ex“ durchgeführt. Dabei werden die galvanostatischen EIS-Messungen hinsichtlich der Diskussion in [54] mit einem Anregestrom von $I_{\text{EIS}} = 50 \text{ mA}$ durchgeführt, um verlässliche Impedanzspektren zu erhalten, ohne dass der Anregestrom zu sehr auf den Zustand der Zelle Einfluss nimmt. Abschließend werden die Zellen nach der Zyklisierung unter einer Inertgasatmosphäre in einer mit Argon gefüllten Glovebox² geöffnet und die Zellen optisch sowie mit einem laserbasierten Oberflächenmikroskop „VK-X200“ der Firma Keyence untersucht.

²Fabrikat der Firma MBraun.

4.1.1 Diskussion der gewählten Testszenarien

Gemäß Abschnitt 2.3 und den Erkenntnissen in u. a. [65, 101] sind als wesentliche Faktoren, die den Alterungsprozess der Zelle wesentlich beeinflussen, die Temperatur, die Zyklientiefe, die Stromstärke und der mittlere Ladezustand zu nennen. Diese Parameter sollten somit derart optimiert werden, dass ihr Einfluss auf die Zellalterung so gering wie möglich ist, um mögliche Effekte des Stromrippels besser detektieren und extrahieren zu können. Nicht außer Acht gelassen werden sollte zudem die Nebenbedingung, dass begrenzte Labor- und Gerätekapazitäten das Testdesign ebenfalls beeinflussen, denn die Testmethoden und die Aussagequalität hängen, wie in [155] gezeigt, natürlich direkt miteinander zusammen und es sollte stets die im Rahmen des Equipments erreichbaren Möglichkeiten abgewogen werden.

Zyklientiefe und mittlerer Ladezustand

Die Zyklientiefe und Degradation hängen direkt miteinander zusammen, siehe Abschnitt 2.3 oder [101]. Gerade Zyklisierung in den Randbereichen, in denen die Interkalation und Deinterkalation des Lithiums aus den Graphitgitter mit spürbaren Volumenschüben verbunden ist, führt zu erhöhten Aktivmassenverlust. Somit sollte eine Exponierung des Einflusses von Stromrippeln am ehesten durch eine geringe Zyklientiefe um einen mittleren Ladezustand erfolgen. Diese ist durch die Tests mit $\Delta DOD = 10\%$ gegeben. Für die Tests mit $\Delta DOD = 100\%$ wird eine starke Alterung aufgrund der Zyklientiefe erwartet. Jedoch führen sowohl der Wunsch, bei begrenzten Laborkapazitäten (siehe unten) möglichst viele Tests durchzuführen als auch die Frage, ob Stromrippel nicht alleinstand, sondern ggf. katalysierend wirken, zur Auswahl eines Vollzyklus' als Testszenario.

Stromstärke

Gerade beim Laden muss auf eine begrenzte Stromstärke geachtet werden, um Lithiumplating zu verringern, siehe Abschnitt 2.3.1, da dies gerade auch bei gealterten Zellen bei mittleren Temperaturen auftreten kann. Jedoch zeigt beispielsweise [156] auch, dass erhöhte Stromstärken beim Entladen zu einer größeren Kapazitätsdegradation führen kann. Daher wird für diese Tests eine konstante Stromrate von $I_{\text{bat}} = 1 C_N = 2,5 \text{ A}$ gewählt. Von einer Variation des Stroms wird aufgrund begrenzter Kapazitäten und der Abhängigkeit des Stromrippels vom mittleren Strom, siehe Abschnitt 3.2, abgesehen.

Temperatureinfluss

Nach [64] oder [94] lassen sowohl hohe als auch niedrige Temperaturen aufgrund von Elektrolytzersetzung, Manganauflösung bzw. Lithium-Plating die untersuchte Zelle schneller altern. Somit sollte eine Temperatur zwischen 10 °C und 40 °C gewählt werden, was nach [154] auch am häufigsten bei Alterungstests anzutreffen ist. Die Untersuchungen in [157] ergeben darüber hinaus, dass dieser Temperaturbereich die Effekte durch Parameterschwankungen und Fertigungstoleranzen deutlich weniger stark hervorhebt und sich die kalendarische Alterung im Testzeitraum kaum auswirkt, siehe [101]. Wie in [158, 159] ausführlich gezeigt wird, können auch Temperaturgradienten entlang der Zelle bzw. häufige Temperaturwechsel sehr wohl zu zusätzlichen Degradation der Zelle beitragen. Es sollte also zusammenfassend eine niedrige bis mittlere Temperatur gewählt werden und davon abgesehen werden, die Zellen häufigen Temperaturschwankungen auszusetzen.

Laborkapazitäten

Für die Tests stehen drei Halbbrückenzyklisierer und drei Testkanäle des kommerziellen Batterietesters zur Verfügung. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die Check-Ups alle am kommerziellen Batterietester durchgeführt, wofür einer der drei vorhandenen Kanäle reserviert sein muss, denn selbst kleine Kalibrierungsabweichungen, die im Vergleich zwischen dem selbst entwickelten Halbbrückenzyklisierer und dem kommerziellen Testsystem nicht ausgeschlossen werden können, können gemäß [160] zu deutlichen Unterschieden in den gemessenen Parametern führen. Somit können am kommerziellen Tester maximal zwei Zellen und anhand der Halbbrückenzyklisierer drei weitere Zellen gleichzeitig zyklisiert werden. Mit dieser Ausstattung ist kaum eine ausführliche Testmatrix wie beispielsweise in [101] möglich. Somit ist die Szenarienzahl stark reduziert und bildet im Grunde die zwei Extrempunkte an beiden Enden des Spektrums von zyklischen Alterungstests ab. Nur so ist es möglich, mehrere Zellen für ein Szenario zu verwenden und eine angesichts [160] notwendige, gewisse statistische Aussagekraft zu generieren.

Auch steht nur ein Ofen zur Verfügung, womit Temperaturvariationen bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung redundanter Tests unmöglich werden. Zudem muss die Temperatur leicht erhöht werden, da Öfen nur Temperaturen, die einiges höher als die Raumtemperatur liegen, regeln können. Die gewählten $\vartheta = 35\text{ °C}$ bieten dort den besten Kompromiss und liegt im Sinne von [154] im typischen Bereich.

Eine häufigere Durchführung der EIS-Messung als nur jeden zweiten Check-Up ist aufgrund des Vorhandenseins nur eines mobilen Galvanostats, das auch für andere Experimente benötigt wird, kaum umsetzbar und führte zu erheblichen Wartezeiten und Testverzögerungen, sodass final weniger Zellen getestet werden könnten. Die Ergebnisse in [55] deuten jedoch darauf hin, dass die Veränderungen des Spektrums wahrscheinlich graduell genug sind, um durch die verringerte Häufigkeit der Tests keine wesentlichen Veränderungen zu verpassen, nicht abzubilden.

4.2 Analysemethoden

Die in Abschnitt 4.1 beschriebenen, wiederkehrenden Messungen zwischen den einzelnen Zyklisierungen dienen der Erfassung der Parameter, anhand derer die Alterung der Zellen greifbar gemacht und nach Möglichkeit auch in einen Zusammenhang mit den Alterungsmechanismen in Verbindung gebracht werden soll. Dafür werden auf die zielgerichteten Messungen die nachfolgend beschriebenen Methoden im Zeit- sowie im Frequenzbereich angewendet.

4.2.1 Messungen im Zeitbereich: Kapazitäts- und Widerstandsbestimmung

Das zentrale Element der Alterungstests ist der Check-Up. Anhand eines genau definierten Stromprofils können zahlreiche Parameter zur Bestimmung der Alterung abgebildet werden. Der Ablauf des Check-Ups ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Nach einer IU-Ladung auf die Ladeschlussspannung $U_{\max} = 4,2 \text{ V}$ mit dem Abbruchkriterium $I < 0,1 C_N$ wird die Zelle zur Bestimmung der Kapazität gemäß

$$C = \int_{t_{\max}}^{t_{\min}} i_{\text{bat}}(\tau) \, d\tau$$

mit den Zeitpunkten t_{\max} am Start der Entladung bei $U = U_{\max}$ und t_{\min} beim Erreichen von $U = U_{\min}$ vollständig mit einem konstanten Strom $i_{\text{bat}} = 1 C_N$ entladen.

Anschließend wird die Zelle erneut mit den gleichen Rahmenbedingungen wie zu Beginn des Check-Ups wieder aufgeladen, sodass eine vollständige Entladung mit $C/5 = 0,5 \text{ A}$, gefolgt von einer einstündigen Relaxationsphase und einer vollständigen Ladung mit $C/5$ möglich werden. Anhand dieser Entladung und Ladung, die auch als „Pseudo-OCV“, siehe

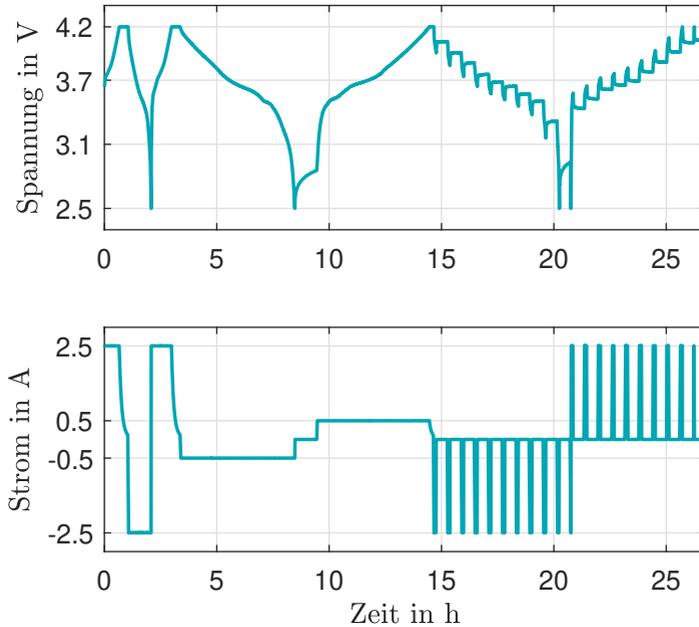


Abbildung 4.2: Verlauf der Check-Up-Messung

[161] benannt worden ist, wird die differentielle Spannungsanalyse (*engl.: differential voltage analysis, DVA*), siehe Abschnitt 4.2.2 durchgeführt.

Zuletzt erfolgen kurze Entladepulse in 10%-Schritten, woran sich jeweils eine Relaxationsphase von dreißig Minuten anschließt. Über den Verlauf der Alterungstests bleibt bei diesen Strompulsen der Entlade- und Ladestrom von $1 C_N$ gleich, jedoch wird die Dauer der einzelnen Pulse durch umgehende Auswertung der verbliebenen Kapazität anhand der vorherigen Komplettentladung zur Kapazitätsbestimmung (s. o.) an die verbliebene Kapazität angepasst und entsprechend verkürzt, sodass die Lade- und Entladeschritte jeweils immer genau 10% der zu dem Zeitpunkt noch verfügbaren Kapazität umsetzen. Das abrupte Abschalten des Stromes zu Beginn der Relaxationsphasen verursacht dabei einen Ausgleichsvorgang, an dem der Innenwiderstand und ein dynamisches Modell im Zeitbereich abgelesen werden können sowie anhand der Relaxation, wie in [162] beschrieben, das Diffusionsverhalten sichtbar wird.

4.2.2 Differentielle Spannungsanalyse (DVA)

In Abschnitt 2.3 werden u. a. die Alterungseffekte am Graphitgitter beschrieben. Somit sollten Messungen durchgeführt werden, in denen sich mindestens die Veränderungen der Anode widerspiegeln. Aus 2.3 ist bekannt, dass die Lithiumkonfiguration im Graphitgitter in distinktiven Stufen vorliegt und damit die Volumenänderungen des Gitters in Abhängigkeit vom Ladezustand unterscheidbar sind. Da sich die Spannung der Zelle zugleich aus dem Kathodenpotential und dem Anodenpotential zusammensetzt, d. h.

$$U_{\text{bat}} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}},$$

und die Elektrodenpotentiale Funktionen des Ladezustands und somit der Ladungsmenge $U = f(SOC)$ sind, muss dies auch für die Ableitung

$$\frac{dU_{\text{bat}}}{dQ} = \frac{dU_{\text{Kathode}}}{dQ} - \frac{dU_{\text{Anode}}}{dQ}$$

in Anlehnung an [163] oder [164] gelten. Aufgrund der hohen Fehlerempfindlichkeit des Verfahrens wegen der notwendigen Ableitung der Messergebnisse, wodurch Messrauschen u. ä. über Gebühr verstärkt wird, werden die Messergebnisse in dieser Arbeit vor der Differentiation durch einen „Savitzki-Golay-Filter“, siehe [165], gefiltert, da diese Filtermethode durch punktweises Bilden eines Ersatzpolynoms weder die Messwerte verschiebt, noch charakteristische Maxima und Minima filtert. Filter ohne diese Eigenschaften sind zum Glätten der Kurve kaum geeignet, da durch die Verschiebung fälschliche Annahmen über den Ladezustand, an dem charakteristische Kurvenformen auftreten, getroffen werden könnten und die Verschleierung schwächerer Maxima und Minima die grundlegende Idee des Verfahrens, Spannungsänderungen und damit Extrema zu detektieren, konterkariert.

Die strombedingten Überspannungen können die Effekte durch Änderungen der Interkalationsstufen und Volumenschübe rasch überdecken, sodass nur geringe Ströme und damit geringe Ladungsmengenänderungen infrage kommen. Zur Bestimmung der DVA sind neben den in dieser Arbeit gewählten $C/5$ auch andere Stromraten üblich, wobei genauere Ergebnisse durch geringere Entladeraten erzielt werden, was in dem in [161] bzw. in [166] durchgeführten Vergleich der Entladeraten bis auf ein Niveau von $C/40$ hinunter deutlich wird. Da mit dieser Methode primär die Interkalationsplateaus des Graphitgitters sichtbar gemacht werden sollen, s. o. und u. a. auch in [101] oder [161], könnte auch eine OCV-Kurve

durch Relaxationsmessungen, siehe Abschnitt 3.1.1, verwendet werden, jedoch wäre damit der Vorteil, dass die Pseudo-OCV ein kontinuierliche Messung ist und sich somit die Ableitung besser bilden lässt, aufgegeben und obendrein wäre eine deutlich längere Messdauer zu erwarten. Somit sind weder eine auf Relaxation basierende OCV noch eine Pseudo-OCV mit geringsten Stromraten angesichts der besprochenen Diskussion in [155] zeitlich kaum praktikabel. So werden in der Literatur verschiedene Stromraten verwendet: Neben $C/20$ in [163] werden auch $C/10$, z. B. in [167], verwendet. Die DVA-Analysen in [101] oder [168] mit einer Stromrate von $C/4$ zeigen jedoch ebenso sehr gut verwertbare Ergebnisse, die durch den Vergleich in [166] gestützt werden. Somit wird es als effiziente und durch die einfache Teilbarkeit sinnvolle Variante erachtet, den Zyklus mit geringer Stromstärke bei $C/5$ durchzuführen.

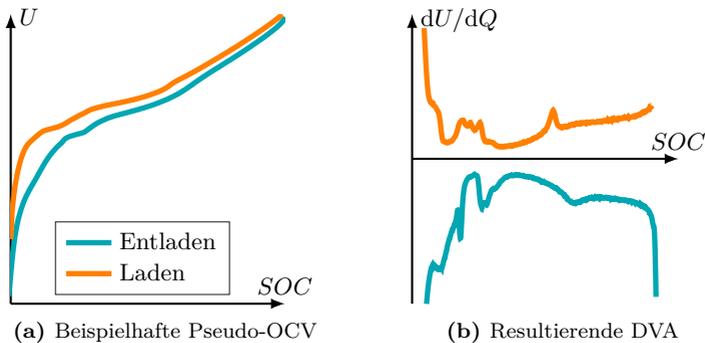


Abbildung 4.3: Beispiele für Pseudo-OCV-Kurven und die zugehörigen DVA-Kurven

In Abbildung 4.3 ist neben der zugrundeliegenden Pseudo-OCV in der linken Abbildung 4.3a das Ergebnis einer differentiellen Spannungsanalyse in Grafik 4.3b gezeigt. Es lassen sich gut charakteristische Minima und Maxima bzw. Plateaus erkennen. Eine ausführliche Einteilung dieser Extrema und Plateaus ist in [168] bzw. [66] oder [169] dargestellt. Gemäß dieser Quellen ist es üblich, das breite Plateau im Bereich mittlerer Ladezustände zwischen den Extrema bei niedrigem und hohem Ladezustand zu analysieren, da dies gemäß [66] direkt mit der Kapazität der Anode zusammenhängt. Zudem repräsentiert nach [66] die Schärfe der Extrema einen Hinweis auf inhomogen und lokal verlorenes Aktivmaterial an der Anode. Wird darüber hinaus die Differenz zwischen Minimum und Maximum bei niedrigem Ladezustand analysiert, können durch Verringerung

der Differenz, d. h. dem Abflachen der Extrema, eventuelle Rückschlüsse auf lokal höhere Entladeströme durch Inhomogenitäten getroffen werden.

Aufgrund dieser Vielzahl an Möglichkeiten, auf die grundlegende Beschaffenheit der Zelle und sogar ihre verbleibende Kapazität zu schließen, wird die DVA trotz ihrer aufwändigen Messmethode auch in Onlineverfahren für Batterie-Management-Systeme diskutiert, [164, 170].

4.2.3 Impedanzspektroskopie I: Direkte Analyse der Spektren

Die meisten Informationen einer Strompulsauswertung bzw. der Auswertung einer Relaxation können auch aus dem Impedanzspektrum abgelesen werden und umgekehrt, wie in [171] ausführlich besprochen wird. Neben dieser vorteilhaften Möglichkeit, Redundanzen zu bilden, um so eventuelle Messfehler zu kompensieren, werden die EIS-Messungen zur optischen Analyse ähnlich einer Modellbildung gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.2 untersucht.

Das aus der Impedanzspektroskopie direkt gewonnene Nyquistspektrum wird in zahlreichen Veröffentlichungen, u. a. in [172, 173, 174], verwendet, um Alterungseffekte schnell und in einfacher Form zu sichtbar zu machen. Illustriert wird dies durch die exemplarische und schematische Darstellung der Impedanzspektren der Zelle R6 im neuen sowie gealterten Zustand in Abbildung 4.4. Neben einer veränderten Morphologie fällt sofort die Verschiebung auf der reellen Achse auf, was insbesondere durch die Vergrößerung des Innenwiderstands hervorgerufen wird. Jedoch muss hier genauestens zwischen dem nach zehn Sekunden bzw. bei einer Anregfrequenz von 100 mHz aufgenommenen Wert zur Bestimmung des ohmschen Alterungsverhaltens und des rein ohmschen Schnittpunkts der Nyquistkurven mit der reellen Achse unterschieden werden, da dieser bei höheren Frequenzen, im Falle dieser Messungen aufgrund vergleichbarer Zellgeometrie in guter Übereinstimmung mit [54] bei ca. 1 kHz, gemessen wird. Dieser Wert wird wie beispielsweise in [175] näherungsweise i. A. zur Bildung des seriellen Widerstands in einem Ersatzschaltbild, siehe Abbildung 2.3, verwendet.

Aus den darauf folgenden, abgeflachten Halbkreisen lässt sich der Alterungseinfluss auf die Polarisation der Elektroden beobachten, wobei dies aus dem Verhalten der SEI im höheren Frequenzbereich und dem Ladungstransfer und der Doppelschicht im niedrigeren Frequenzbereich besteht. Für die meisten und auch die hier untersuchten Zellen lassen sich diese Effekte anfangs nicht gut voneinander trennen, da die Zeitkonstanten noch zu nahe beieinander liegen. Zudem ist gut zu sehen, wie

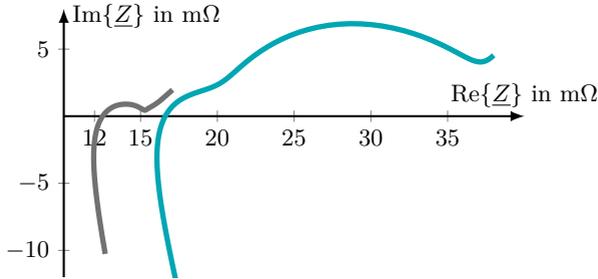


Abbildung 4.4: Beispielhafte Darstellung der Impedanzspektren der Zelle R6 im neuen Zustand (grau) und im gealterten Zustand (blau)

die mutmaßliche Vergrößerung der kapazitiven Anteile zu einem zunehmenden Dynamikverlust und damit einem Überlappen zwischen diesen Effekten und dem Diffusionsast führt.

Das im folgenden Abschnitt 4.2.4 näher eingeführte Verfahren der „Distributed Relaxation Times“ (DRT), d. h. der Analyse des dynamischen Verhaltens mit einer Verteilungsfunktion einzelner Zeitkonstanten, wird daher vermehrt angewendet, um die sich überdeckenden einzelnen Mechanismen besser voneinander trennen zu können.

4.2.4 Impedanzspektroskopie II: DRT

Die Darstellung von Impedanzspektren als Ortskurven wie beispielsweise in Abbildung 3.2 kann demnach durchaus gröbere Hinweise auf das Alterungsverhalten einer Zelle bieten. Verlässliche Aussagen über die einzelnen Zeitkonstanten der dynamischen Diffusions- und Polarisationsprozesse lassen sich aber kaum treffen. Zum einen ist die Beschreibung der Polarisation durch einzelne Zeitkonstanten, gemäß [21], nicht ausreichend, zum anderen ist schon bei einfachsten Konfigurationen das Auseinanderhalten der Zeitkonstanten nur bei sehr großer Differenz, mindestens deutlich mehr als eine Größenordnung, möglich. So liegen die Zeitkonstanten des illustrativen Beispielspektrums in Abbildung 4.5a, das zwei RC-Glieder repräsentiert, bei $\tau_1 = 10$ ms und $\tau_2 = 100$ ms. Zwar sind zwei Halbkreise auszumachen, ihre genaue Unterscheidung erscheint aufgrund der Überlappung aber als kompliziert. Als Lösungsvorschlag hat sich in den letzten Jahren die beispielsweise in [176] beschriebene „DRT“ (engl: *Distribution of Relaxation Times*) als Analyse des Spektrums anhand der Berechnung der Verteilung der Zeitkonstanten etabliert. Wird

sie auf das Beispielspektrum in Abbildung 4.5a angewendet, ergibt sich die meist über die logarithmische Frequenz- bzw. Zeitachse aufgetragene Verteilfunktion $h(\tau)$ in Abbildung 4.5b, aus der sich die Zeitkonstanten der beiden RC-Glieder direkt ablesen lassen.

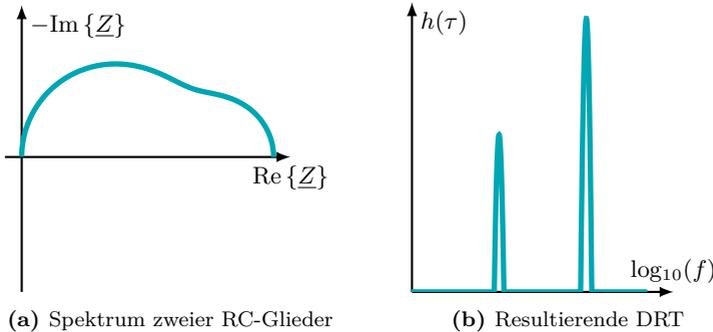


Abbildung 4.5: Exemplarisches Spektrum und das Ergebnis des DRT-Algorithmus' für dieses Spektrum

Die nachfolgende Beschreibung der DRT ist maßgeblich an die frühere Veröffentlichung [110] angelehnt. Der kapazitive Teil der Impedanz einer Zelle kann durch die Summierung über $h(\tau)$ gewichtete RC-Glieder

$$\underline{Z}_{RC, \text{frak}} = \frac{h(\tau)}{1 + j\omega\tau}$$

mittels

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Dabei steht R_0 für den ohmschen Anteil, wobei es in der Literatur keine eindeutige Entscheidung gibt, ob damit der Schnittpunkt mit der reellen Achse, siehe [176, 177], oder das Minimum $R_0 = \min(\text{Re}\{\underline{Z}\})$, siehe [178], gemeint ist. Es zeigt sich in den genannten Quellen, dass die schlussendliche Entscheidung zwar die Vorbereitung der Messung und geringfügig das Ergebnis beeinflusst, jedoch die Interpretation der Ergebnisse davon kaum beeinflusst wird. Häufig wird eine Normalisierung

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1$$

mit dem Durchmesser des kapazitiven Anteils des Zellspektrums als Polarisationswiderstand R_{pol} gefordert, sodass

$$h(\tau) = R_{\text{pol}}g(\tau)$$

gilt. Bei einer realen Messung ist die Zahl der anregenden Frequenzen ω_i und die daraus resultierende Anzahl an Messwerten $\underline{Z}_i(\omega_i)$ auf m Werte begrenzt, sodass das Integral in (4.1) zur diskreten Summe

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \sum_{k=1}^n \frac{g(\tau_k)}{1 + j\omega\tau_k}. \quad (4.2)$$

über n frei wählbare Zeitkonstanten τ_k wird. Um die Gewichtung der einzelnen RC -Glieder zu berechnen, müsste Gleichung (4.1) bzw. Gleichung (4.2) „nur“ nach $g(\tau)$ bzw. $h(\tau)$ umgestellt werden. Jedoch wird u. a. in [176] dargestellt, dass es sich dabei um die Lösung einer inkorrekt gestellten (*engl.*: „*ill posed*“) Gleichung des uneigentlichen Fredholmintegrals handelt. Das Lösen des Integrals, bzw. der Summe durch einen beliebigen numerischen Lösungsalgorithmus könnte deswegen gemäß [179] zu einer physikalisch nicht sinnvoll interpretierbaren, un stetigen Lösung führen. Dieses Problem kann mit der in [17] beschriebenen, die Eigenschaften des Fredholmintegrals ausnutzenden und aus der Signaltheorie kommenden Methode über Fouriertransformation in den Frequenzbereich, Umstellen und Rücktransformieren gelöst werden. Ein weiterer Lösungsansatz ist die Erweiterung der Integralgleichung zu einem regulierten Optimierungsproblem. Somit muss die zu lösende Gleichung als eine zu minimierende Kostenfunktion formuliert werden und zur Einhaltung der physikalischen Randbedingung über die Aufrechterhaltung der Stetigkeit durch einen Regularisierungsterm erweitert werden. Das resultierende Kostenfunktional

$$\min \{ \|\mathbf{Ax} - \mathbf{b}\|^2 + \|\lambda\mathbf{x}\|^2 \}. \quad (4.3)$$

wird auch „Tikhonov-Regularisierung“ genannt und wird in [176, 178, 179] zur Bestimmung der Verteilungsfunktion $g(\tau)$ vorgeschlagen. Dabei steht Matrix $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$ für alle RC -Glieder, deren n Zeitkonstanten τ_k frei gewählt werden können und anschließend auf alle m Anregefrequenzen ω_i angewendet werden. Dabei können nach [179] beliebig viele Zeitkonstanten τ_k innerhalb eines beliebigen Spektrums verwendet werden. Gute Ergebnisse, d. h. glatte Kurven und geringe Randeefekte, werden erreicht, wenn deutlich mehr Zeitkonstanten τ_k als Messwerte gewählt werden und

diese den Bereich der Messung unter- sowie überschreiten. In dieser Arbeit haben sich das Zehnfache des Messwerte als Zeitkonstanten, d. h. $n = 10m$, und der sehr breite Frequenzbereich $f_k = 1/\tau_k \in [1 \text{ mHz } 1 \text{ GHz}]$ als sinnvoll erwiesen. Letzteres ist erklärbar durch die in [178] gezeigte Möglichkeit, die DRT auch auf den induktiven Bereich zu erweitern, was weiter unten ausführlicher beschrieben wird.

Neben der Matrix \mathbf{A} besteht Gleichung (4.3) aus dem Vektor $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^m$, worin die Messwerte \underline{Z}_i repräsentiert werden und dem Optimierungsfaktor $\lambda > 0$, sodass die durch den Vektor $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ dargestellten Verteilungsfunktionen $g(\tau_k)$ gemäß [178] zu kleinen Werten streben. Nicht außer Acht gelassen werden sollte, dass die Größe von λ die Empfindlichkeit des Algorithmus einstellt. Während ein kleineres λ zu steileren und schärfer getrennten Spitzen führt, können ebenso numerisch bedingte Extrema auftreten und fehlinterpretiert werden. Ein größeres λ flacht die stärkeren Gewichtungen ab, wodurch jedoch feine Unterschiede zwischen den einzelnen, physikalisch relevanten, aber filigraneren und näher beieinander liegenden Ausschläge zu einem einzigen Extremum verschmelzen und somit Information verloren ginge. In dieser Arbeit hat sich $\lambda = 0,05$ als passender Wert herausgestellt. Zur Aufrechterhaltung der Vergleichbarkeit innerhalb dieses Alterungstests und mit anderen Alterungsmessungen sollten diese Werte stets genau benannt werden, siehe [179].

Wie ebenso in [179] gezeigt, kann Gleichung (4.3) dann durch ein numerisches Verfahren berechnet werden. Wichtig dabei ist, dass keine negativen Ergebnisse für $g(\tau)$ zugelassen werden. Somit bietet sich der in dieser Arbeit und in [179], bzw. [178] verwendete Algorithmus der kleinsten, nicht negativen Fehlerquadrate (*engl.*: „*non-negative least squares*“ (NNLS)) an. In Matlab ist dieser Algorithmus beispielsweise durch den Befehl „lsqnonneg()“ realisiert.

Erweiterung auf den induktiven Bereich

Die meiste Literatur, so auch [176] oder [177], beschränken die DRT aus naheliegenden Gründen auf den kapazitiven Bereich. Das wird schon durch Gleichung (4.1) deutlich. In [179] ist wahrscheinlich erstmals vorgeschlagen worden, die DRT zu verallgemeinern, was zumindest bei Verwendung der Tikhonov-Regularisierung realisierbar ist. Wie schon in Abschnitt 2.2.2 angedeutet und in Abschnitt 3.1 nachgewiesen, lässt sich der induktive Bereich durch RL-Glieder beschreiben. Diese weisen die Zeit-

konstante

$$\tau_{RL} = \frac{L}{R}$$

auf. Gleichung (4.1) wird dann einfach zu

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol},RC} \int_0^\infty \frac{g_{RC}(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau + R_{\text{pol},RL} \int_0^\infty \frac{j\omega\tau g_{RL}(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (4.4)$$

erweitert, woraus die diskrete Summation

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol},RC} \sum_{k=1}^n \frac{g_{RC}(\tau_k)}{1 + j\omega\tau_k} + R_{\text{pol},RL} \sum_{k=1}^n \frac{j\omega\tau_k g_{RL}(\tau_k)}{1 + j\omega\tau_k} \quad (4.5)$$

abgeleitet wird. Bei entsprechender Anordnung der RC- bzw. RL-Glieder in den Matrizen und Vektoren in Gleichung (4.3) untereinander, sodass $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times 2n}$, $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^m$ und $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{2n}$ resultieren, siehe auch [179], kann der selbe Algorithmus angewendet werden. Einzig der Optimierungsparameter λ und die Anzahl der RC- bzw. RL-Glieder, n , muss ggf. angepasst werden, welche jedoch weiter oben schon implizit für den Fall dieser verallgemeinerten DRT angegeben worden sind.

4.2.5 Impedanzspektroskopie III: Differenzen zwischen Spektren

Während gemäß den vorherigen Abschnitten die Auswertung der Nyquistdiagramme durch i. A. fehlende Trennschärfe erschwert wird und auch die für die DRT notwendige Parameterabwägung die Robustheit des Verfahrens verringert, wird in [55] ein mit „Delta-EIS“ bezeichnetes Verfahren zur Auswertung von Alterungsdaten von Lithium-Ionen-Batterien beworben, das einen guten Kompromiss zwischen Trennschärfe und Robustheit bietet, indem es die zur Bewertung der Alterung ausschlaggebende Differenz zwischen Experimentbeginn und -ende in den Fokus nimmt. Das Verfahren wird in [180] zur Untersuchung der Auswirkung von Parameteränderungen auf das Verhalten von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC, von engl.: *solid oxide fuel cells*) vorgestellt und ist in den folgenden Jahren der beginnenden 2010er Jahre wiederholt zur Charakterisierung von SOFC genutzt worden, siehe beispielsweise [181, 182]. In dieser Zeit hat sich offenbar auch die Bezeichnung „analysis of [the] difference in impedance spectra“ (ADIS) eingebürgert. Sie basiert darauf, elektrochemisch relevante Daten aus der logarithmisch über der Frequenz aufgetragenen Diffe-

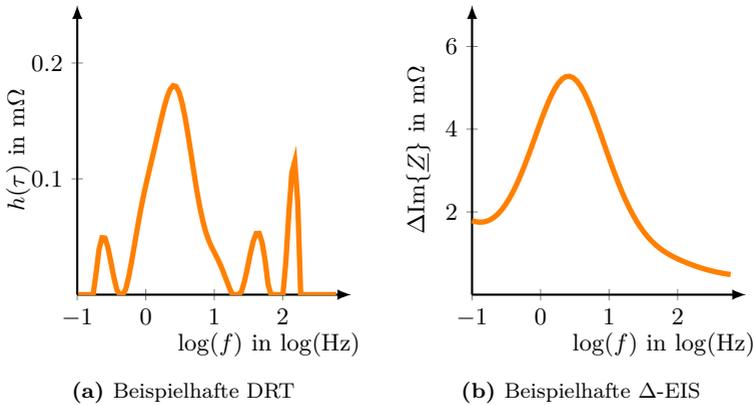


Abbildung 4.6: Beispielhafter DRT- und Δ -EIS-Verlauf über der logarithmisch aufgetragenen Frequenz, Zelle R6, siehe Abschnitte 4.1 und 5.2

renz der Realteile der einzelnen Spektren zu gewinnen. Gemäß [183] kann mit dieser Methode sehr gut eingegrenzt werden, in welchen Frequenzbereichen die wesentlichen Änderungen stattgefunden haben, wodurch eine anschließende Auswertung der Spektren oder der DRT zielgerichteter gelingen kann. Eine ähnliche Argumentation lässt sich auch in [184] finden. Darüber hinaus wird in [184] beschrieben, dass der Imaginärteil zur Differenzbildung ähnlich gut geeignet sei. Zur Abgrenzung zwischen Alterungsmessungen an Batterien und SOFC und damit in Anlehnung an [55] werden auch hier die Differenzen der Imaginärteile mittels

$$\Delta \operatorname{Im} \{Z(\omega, t)\} = \operatorname{Im} \{Z(\omega, t)\} - \operatorname{Im} \{Z(\omega, 0)\} \quad (4.6)$$

bestimmt, über einer logarithmischen Frequenzachse zur Vergleichbarkeit mit den DRT-Diagrammen aufgetragen und als „ Δ -EIS“ bezeichnet. In Abbildung 4.6 wird dieses Verfahren durch Darstellung der DRT und der Δ -EIS-Messung für die Testzelle R6 bei einem Kapazitätsverlust von 30 % veranschaulicht. In dieser Gegenüberstellung ist deutlich zu sehen, dass der Detailreichtum der DRT durch die Δ -EIS-Messung nicht erreicht wird, jedoch in dieser Darstellung eine gute Übereinstimmung des markantesten Teils der DRT-Kurve mit dem Maximum des Δ -EIS-Verlaufs aufweist. Aufgrund des für bestimmte Alterungseffekte relativ spezifischen Frequenzbands ist es nachvollziehbar, dass beide Kurven in ähnlichen Frequenzbereichen die größten Veränderungen bzw. Ausschläge

verzeichnen und somit vergleichbar bzw. im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit austauschbar sind. Eine qualitative Aussage, die in erster Linie auf die Unterschiede zwischen den Alterungskurven und nicht primär auf den direkten Zusammenhang zu einem bestimmten Alterungsmechanismus ausgelegt ist, bzw. für eine valide Aussage nur eine gewisse Tendenz vermuten lassen muss, ließe sich somit auch mit der deutlich einfacher durchzuführenden Δ -EIS-Methode erlangen.

Es wäre grundsätzlich auch möglich, zusätzlich die Differenz der Realteile zu bilden und das Ergebnis in einer Ortskurve darzustellen. Gemäß [55] bildeten sich Kurven, die an „normale“ Ortskurven erinnerten, wobei diese u. a. im induktiven Bereich starken Schwankungen aufgrund des z. B. durch Umstecken veränderten Versuchsaufbaus ausgesetzt sind und sich somit die Aussagekraft in diesem Bereich verringert. Da dieser Bereich beim Auftragen des Imaginärteils über der Frequenz und im direkten Vergleich mit der DRT nicht verwendet wird, ist diese Darstellungsform in Sinne des Vergleichs zwischen den Zyklisierungsmethoden robuster. Aus diesem Grunde verbleibt in dieser Arbeit der Fokus dieser Methode auf dem Vergleich mit der DRT und damit der Darstellung der Differenz zwischen den Imaginärteilen über der logarithmisch aufgetragenen Frequenz.

4.2.6 Post-Mortem-Analyse

Nach Abschluss der zyklischen Alterung werden die Testzellen einer Post-Mortem-Analyse unterzogen. Sofern die Zellen nicht während der Zyklisierung ausgefallen sind, werden sie auf die Entladeschlussspannung $U_{\min} = 2,5 \text{ V}$, die einem Ladezustand von $SOC = 0\%$ entsprechen, mit einer IU-Ladung gebracht. Der Entladevorgang wird als abgeschlossen angesehen, sobald der Entladestrom $-0,05 \text{ A}$ bzw. $-C/50$ betragsmäßig unterschreitet. Dieser Ladezustand ist jedoch in gewisser Weise willkürlich gewählt, wie auch in [185] diskutiert wird. Bestmögliche Sicherheit beim Öffnen wird durch Tiefentladen auf 0 V erreicht. Jedoch treten dabei unerwünschte Nebenreaktionen auf, wodurch Veränderungen aufgrund des Zyklisierens überlagert werden können und ggf. falsche Rückschlüsse gezogen werden. Somit hat sich laut [185] der o. g. Ladezustand $SOC = 0\%$ als Kompromiss aus Sicherheit und realistischem Zellzustand etabliert. Damit lassen sich jedoch keine möglichen Effekte beim bzw. nach dem Laden entdecken, sodass beispielsweise in [66] Zellen ebenso bei $SOC = 100\%$ mit entsprechender Vorsicht geöffnet werden. Eine Angabe des Ladezustands beim Öffnen ist demnach ein zentrales Element zur Erhaltung der

Vergleichbarkeit, das jedoch hinsichtlich von „spontanen“ Zellausfällen nicht immer eingehalten werden kann.

Zellöffnung

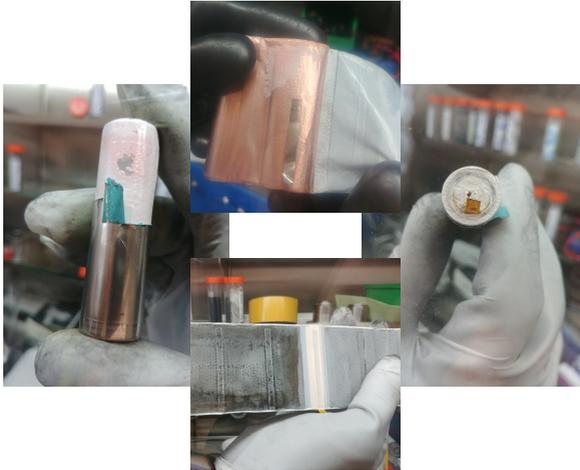


Abbildung 4.7: Collage verschiedener Momente der Zellöffnung. Neben einer Zelle mit zur Hälfte entferntem Gehäuse (links) und einer Draufsicht auf den Wickel mit abgetrenntem Kathodenableiter (rechts) sind die jeweiligen Positionen des Anodenableiters am Anfang des Wickels (oben) und des mittigen Kathodenableiters (unten) mit seinem typischen Abdruckprofil im Wickel zu sehen.

Abgesehen von der finalen Entladung finden alle nachfolgenden Schritte der Post-Mortem-Analyse unter reiner Argonatmosphäre mit Sauerstoff- und Wasseranteilen von weniger als 20 ppm statt, um Reaktionen der Zellmaterialien mit der Umwelt zu vermeiden.

Während es 2011 gemäß [186] noch keine standardisierte Methode zum Öffnen von Rundzellen gegeben habe, wird dort ein automatisierter Rohrschneider zum Entfernen des Pluspol bzw. Deckels der Zelle vorgeschlagen, was sich in den letzten Jahren zu einer Art Standardmethode entwickelt hat. So wird in [185] ein elektrisches Multifunktionswerkzeug³

³Umgangssprachlich wird für dieses Gerät stellvertretend meist der Markenname „Dremel“ verwendet.

genutzt, um den Deckel zu entfernen. In dieser Arbeit wird wie in [66] aufgrund seiner einfachen Handhabung und präziser Regulation der Schnitttiefe ein einfacher Rohrschneider verwendet.

Unter höchster Vorsicht, keinen Kurzschluss zu verursachen, wird anschließend das Gehäuse der Batterie mittels eines Seitenschneiders an der Oberseite umgebogen und anschließend abgedreht. Auf der linken Seite der Collage in Abbildung 4.7 ist eine Zelle mit zur Hälfte entfernter Hülle zu sehen. Zugleich ist ein Klebstoffrückstand der blaugrünlichen Schutzfolie auf dem Separator sichtbar. Sobald das Gehäuse vollständig entfernt ist, lässt sich der rechts in Abbildung 4.7 gezeigte Wickel abrollen und die einzelnen Komponenten sind voneinander separierbar.

Nach einer optischen Sichtung der Komponenten werden zur besseren Vergleichbarkeit anschließend Proben an den jeweiligen Enden der Wickel und in der Mitte sowie an auffälligen Stellen genommen und diese in einem dem Lösungsmittel des Elektrolyten weitestgehend gleichenden Gemisch aus identischen Stoffmengen Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat gewaschen, um eventuelle Elektrolytrückstände und Verschmutzungen gemäß den Hinweisen in [187] zu entfernen. Nach einer Trocknungsphase von mindestens 24 Stunden sind die Proben bereit, unter dem Lasermikroskop untersucht zu werden.

Lasermikroskopie

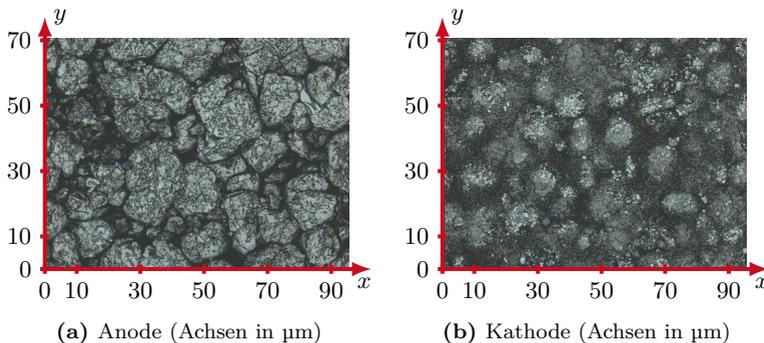


Abbildung 4.8: Aus durch einen Laserscan gewonnenes sowie ein lichtmikroskopiertes Bild zusammengesetzte Lasermikroskopieaufnahmen von Anode und Kathode einer Referenzzelle bei 150-facher optischer Vergrößerung. Darstellung angelehnt an [66].

Die vorbereiteten Proben der Kathode und der Anode werden mit dem bifokalen Lasermikroskop *Keyence VK-X200* ausgewertet. Neben der Untersuchung mit einer optischen, 150-fachen Vergrößerung lässt es dieses Mikroskop zu, die Oberflächenbeschaffenheit der Probe durch einen Laser genauer zu charakterisieren. Dadurch können dreidimensionale Bilder aufgrund der gewonnenen Tiefeninformationen sowie schärfere Konturen abgebildet werden. Zudem lassen sich durch die Laseranalyse Parameter wie etwa die Rauigkeit der Oberfläche auswerten. Jeweils ein Beispielbild der Kombination aus optischem und lasergestütztem Bild der Kathode bzw. der Anode einer zuvor ungenutzten, geöffneten Referenzzelle ist in Abbildung 4.8 zur Veranschaulichung und als Bezugspunkt für die tatsächliche Post-Mortem-Analyse gegeben. Insbesondere die mit Kopfsteinpflaster vergleichbare Struktur der Graphitpartikel ist in Abbildung 4.8a gut sichtbar. Ähnlich wie in [55] beschrieben, wird auch in dieser Arbeit der Fokus auf die Anode gelegt, da dort die Alterungserscheinungen deutlich stärker zutage treten.

Ergebnisse der Alterungstests

Schon die Struktur der Alterungstests in Abschnitt 4.1 impliziert die notwendige Kategorisierung der Testergebnisse, denn die Zielsetzung der Alterungstests ist nicht, ein vollständiges, auf viele Einflussparameter reagierendes Alterungsmodell zu erschließen und die grundsätzlichen Alterungsmechanismen zu analysieren. Sowohl die Alterungsmechanismen, beispielsweise in [55, 66, 161, 56, 79, 101, 54], als auch darauf aufbauende Alterungsmodelle, siehe u. a. [65, 18], sind ausführlich in der jüngeren Vergangenheit diskutiert worden, weswegen der Fokus dieser Studie nicht auf der Verbindung zwischen den sich verändernden Alterungsparametern und den entsprechenden Mechanismen liegt, sondern die vorhandenen Erkenntnisse nutzt, um eventuelle Unterschiede aufgrund veränderter Lade- und Entladeströme zu extrahieren. Alterungstests sind dabei i. A. unvermeidbaren Parameterschwankungen ausgesetzt, wodurch die Messergebnisse der Alterungstests insb. bei stärker gealterten Zellen zu z. T. deutlichen Unterschieden führen, siehe [97, 98]. Darunter fallen nicht nur die Fertigungstoleranzen und anfangs noch unsichtbare Inhomogenitäten, sondern auch spezifischere Einflüsse, die sich aus der Testbedingungen ableiten lassen: Neben der nicht exklusiven Verwendung des selben Impedanzmessgeräts für alle Zellen werden auch die Check-Ups zur besseren Vergleichbarkeit am selben konventionellen Zyklisierer durchgeführt, sodass es zu notwendigem, regelmäßigem Umstecken kommt. Dadurch ändern sich jeweils leicht die Anschlussimpedanzen sowie die umgebenden Bedingungen, da dies auch bei kürzestmöglicher Öffnung der Ofentür zu leichten Temperaturschwankungen führen kann. Darüber hinaus ist es nicht möglich gewesen, die Tests aufgrund fehlender Zyklisier- und Messkapazitäten alle gleichzeitig durchzuführen, sodass eine leicht unterschiedliche kalendarische Alterung nicht ausgeschlossen werden kann. Diese ist jedoch bei Raumtemperatur und mittleren Ladezustand gemäß den Ergebnissen in [101] nur sehr gering. Somit fließen in die Ergebnisauswertung nur systematische und deutliche Unterschiede zwischen den konventionell und mit Rippeln gealterten Zellen ein.

Einige Zwischenergebnisse der durchgeführten Alterungstests sind zuvor in [110] veröffentlicht worden. Aufgrund der nach der Veröffentlichung des Artikels fortgeführten Alterungstests sind die Ergebnisse in dieser Arbeit entsprechend angepasst bzw. erweitert.

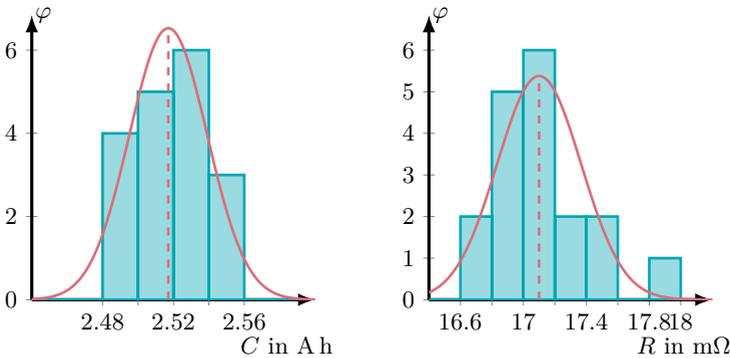
5.1 Startparamater der Batterien

Tabelle 5.1: Startparameter der verwendeten Zellen (*: Widerstände aus Pulsmessungen)

		Konventioneller Zelltester									
ΔSOC		100 %						10 %			
Name		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8		
C_0 (A h)		2,49	2,48	2,50	2,52	2,55	2,53	2,51	2,51		
$R_{10,0}$ (m Ω)		16.7*	18.0	17.1	16.9	17.0	16.1	17.0	16.7		
		Eigener Zyklierer									
ΔSOC		100 %								10 %	
Name		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
C_0 (A h)		2,49	2,51	2,51	2,49	2,53	2,54	2,53	2,54	2,54	2,55
$R_{10,0}$ (m Ω)		17.0	17.3	17.2	17.5	17.4*	17.1	17.2	17.1	16.9	17.0

Zu Beginn jedes Alterungstests wird jede Zelle einem initialen Check-Up und einer initialen Impedanzmessung zum Bilden von Referenzwerten unterzogen. Genau wie die während der zyklischen Alterung noch folgenden Check-Ups sind diese mit dem konventionellen Zelltester durchgeführt worden, siehe Abschnitt 4.2. Dabei wird die Kapazität durch ein Entladung mit $1C_N = 2,5 A$ bestimmt, nachdem die Zelle vorherig mit einer IU-Ladung bis $U_{max} = 4,2 V$ und einem Grenzstrom von $I_{min} = 100 mA$ aufgeladen worden ist. Als Referenzwert für die Entwicklung des inneren Widerstands der Zelle wird einer Wert mit einer Zeitkonstante von $\tau = 10 s$ gewählt, um auch einige Polarisierungseffekte abbilden zu können. Aufgrund eines systematischen Messfehlers, der erst im Verlaufe der Alterungstests beseitigt werden konnte und dessen nachträgliche Korrektur kompliziert und mit Ungenauigkeiten bzw. Annahmen behaftet gewesen wäre, werden dafür jedoch nicht die in Abschnitt 4.2 vorgestellten Strompulse während des Check-Ups verwendet, sondern der Realteil des Impedanzspektrums bei einer Anregfrequenz von 100 mHz, was in [171] als valide dargestellt wird. Aufgrund versäumter initialer Impedanzmessungen für die Zellen C1 und R5 sind die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werte aus den korrigierten Pulsmessungen gewonnen.

Neben diesen Werten sind auch alle anderen initialen Messwerte in 5.1 aufgelistet, wobei die Kapazitätswerte schon auf den ersten Blick eine nur geringe Abweichung von maximal 2% von der im Datenblatt notierten Kapazität von $C_N = 2,5 \text{ A h}$, siehe [137], aufweisen. Eine ähnliche Analyse ist für die Widerstandswerte leider nicht möglich, da diese im Datenblatt nicht notiert sind.



(a) Verteilung der Startkapazitäten: $\bar{C}_0 = 2,517 \text{ A h}$, $\sigma_0 = 0,02 \text{ A h}$ (b) Verteilung der Startwiderstände: $\bar{R}_{10,0} = 17,1 \text{ m}\Omega$, $\sigma_{10,0} = 0,27 \text{ m}\Omega$

Abbildung 5.1: Verteilung der Startwerte der 18 getesteten Zellen

Eine statistische Auswertung der Zellen untereinander ergibt die Histogramme in Abbildung 5.1. Neben der absoluten Verteilung der Zellen auf Intervalle von $0,02 \text{ A h}$, bzw. $0,2 \text{ m}\Omega$, was jeweils angenähert der Standardabweichung entspricht, ist eine nicht normierter Verlauf der angenommenen Normalverteilungsdichtefunktion der Parameter eingezeichnet. Bis auf eine Ausnahme, der initiale Widerstand von C2, befinden sich alle Zellen im jeweiligen 2σ -Konfidenzintervall mit einer maximalen Differenz zwischen den Zellen von $0,071 \text{ A h}$, bzw. $1,3 \text{ m}\Omega$ und $\sigma_0 = 0,02 \text{ A h}$ sowie $\sigma_{10,0} = 0,29 \text{ m}\Omega$. Die gestrichelt eingezeichneten arithmetischen Mittelwerte liegen bei $\bar{C}_0 = 2,517 \text{ A h}$ und $\bar{R}_{10,0} = 17,1 \text{ m}\Omega$.

5.2 Kapazitätsdegradation

Zentral für die Bewertung, ob insbesondere für praktische Anwendungen relevante Einflüsse durch schnell geschaltete und damit alternierende Ströme existieren, ist der Verlauf der Kapazitätsdegradation. Dieser ist in Abbildung 5.2a für alle Zellen, die mit Vollzyklen zyklisiert worden

sind, über den auf die Anfangskapazität bezogenen, äquivalenten Vollzyklen aufgetragen. Jeder markierte Datenpunkt entspricht dabei einer Check-Up-Messung, die zur besseren Zuordnung linear miteinander verbunden sind. Auf der rechten Seite von Abbildung 5.2, in Abbildung 5.2b, sind die jeweiligen arithmetischen Mittelwerte aufgetragen. Durch unterschiedliche Alterungsraten der Zellen variieren die äquivalenten Vollzyklen zwischen den Check-Ups, die alle hundert Vollzyklen durchgeführt werden, sodass Abbildung 5.2b eine Interpolation der Degradationsverläufe zugrunde liegt. Dadurch können die 2σ -Konfidenzintervalle für alle fünfzig äquivalenten Vollzyklen angegeben werden.

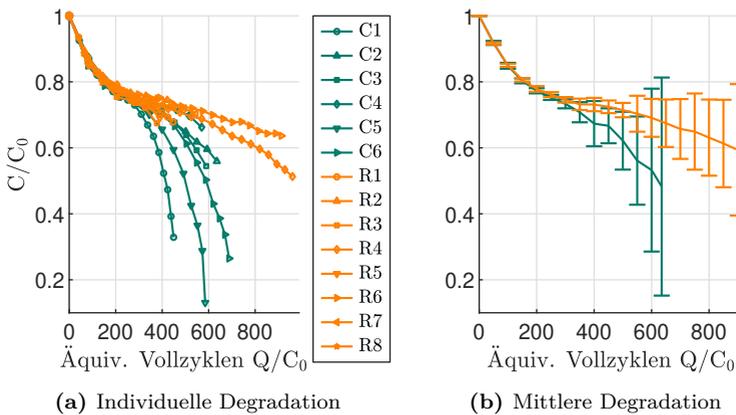


Abbildung 5.2: Kapazitätsverlust der 14 mit Vollzyklen zyklisierten Zellen in individueller und statistischer Darstellung. Das Konfidenzintervall der Fehlerbalken beträgt 2σ .

Der Kapazitätsverlust verläuft bis zu einer Restkapazität von ca. 75% erst steil, um danach abzufachen, d. h. ähnlich dem typischen wurzelförmigen Modellansatz, wie er beispielsweise in [65] oder [188] vorgestellt wird. In [54] werden vergleichbare Zellen mit einem vergleichbaren Ansatz zyklisiert und zeigen ebenso diesen charakteristischen Verlauf, der in [103] auch für größere, prismatische Zellen beobachtet werden kann. In [189] ist nicht nur der Beginn der Alterungsmessungen vergleichbar, sondern auch der vornehmlich bei den konventionell zyklisierten Zellen vorkommende, plötzliche und sehr drastische Kapazitätsverlust am Ende der Alterungstests.

Beim grundsätzlichen Verlauf der Kapazitätsdegradation unterscheiden sich demnach die konventionell zyklisierten Zellen kaum von denen, die

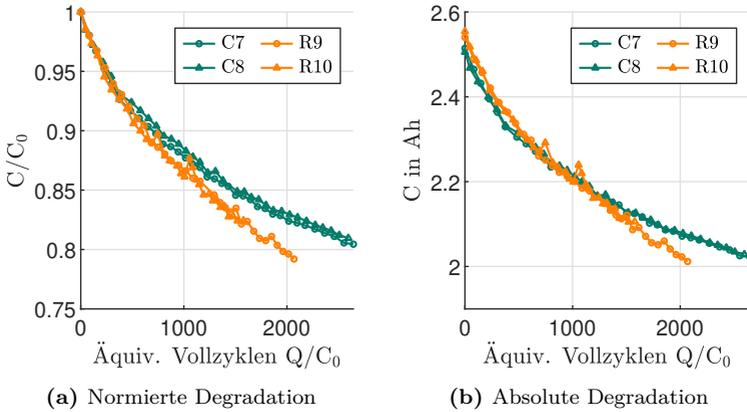


Abbildung 5.3: Kapazitätsverlust der 4 mit Teilzyklen von $\Delta SOC = 10\%$ zyklisierten Zellen, dargestellt mit normierter und absoluter Kapazitätsdegradation

mit Rippleströmen zyklisiert worden sind. Im typischen Anwendungsbereich, der i. A. spätestens bei einem Kapazitätsverlust von 30 % endet, liegt der Unterschied in einem vernachlässigbar kleinem Bereich. Sofern ein Einfluss der Stromripple vorhanden ist, wird dieser im anfänglichen Bereich von prominenteren Einflüssen, maßgeblich der Zyklientiefe, vgl. u. a. [101], überlagert. Je weiter die Alterung fortschreitet, desto distinktiver zeichnet sich ab, dass die mit Stromrippeln gealterten Zellen zunehmend langsamer altern und ein starkes Abfallen zum Ende der Alterungstests bei keiner dieser Zellen beobachtet werden konnte, wohingegen alle konventionell gealterten Zellen ein starkes Abknicken zeigen, das ggf. durch vorzeitigen Zellausfall, z. B. bei den Zellen C3 oder C4 beobachtbar, frühzeitig unterbrochen worden ist. Erneut zeigt sich jedoch wie schon in [97, 98], dass weit vorangeschrittener Zellafterung eine sehr hohe Vorhersagenunsicherheit anhaftet.

Diese Unsicherheit, bzw. kaum mögliche Vorhersage der Alterungsperformance anhand der Startparameter zeigt sich auch für die mit $\Delta SOC = 10\%$ zyklisierten Zellen, deren Kapazitätsverläufe in den Abbildungen 5.3a mit relativen Werten und 5.3b mit absoluten Werten dargestellt sind. Schließlich altern die Zellen R9 und R10 mit ihren höheren Startkapazitäten schneller und sinken auch absolut unter die konventionell gealterten Vergleichszellen. Es ist durchaus möglich, dass dies keine „zufällige“ Beobachtung ist, sondern systematisch durch den Stromripple verursacht wird.

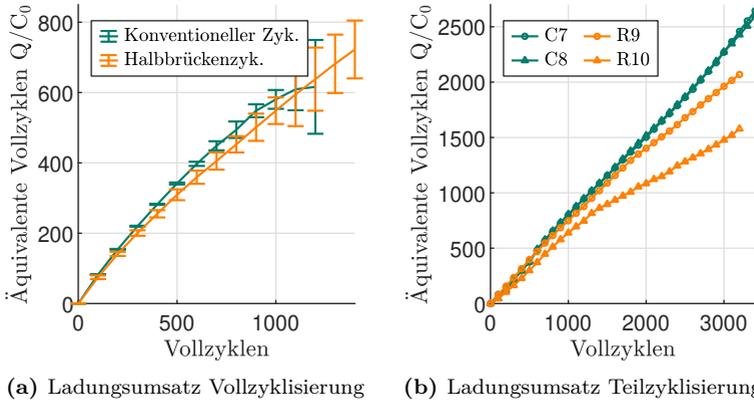


Abbildung 5.4: Bezug zwischen umgesetzter Ladung bzw. äquivalenten Vollzyklen und eigentlicher Zyklenzahl

Dafür spricht, dass bei beiden Zyklisierungstypen insgesamt 35 Check-Ups durchgeführt worden sind, der Ladungsumsatz zwischen den Tests für die Zellen **R9** und **R10** jedoch zunehmend absinkt. Sehr deutlich wird dies in Grafik 5.4b. In dieser Abbildung sind die jeweils umgesetzten Ladungsmengen, bezogen auf die jeweilige Startkapazität, d. h. die äquivalenten Vollzyklen, aufgetragen über den hypothetischen Vollzyklen, wobei die eintausend Teilzyklen eines Zyklustests, jeweils bestehend aus einer Entladung und Ladung mit jeweils $\Delta SOC = 10\%$, für einhundert Vollzyklen stehen, siehe auch Abschnitt 4.1. Während der Verlauf von **R10** sogar auf einen lokalen Zelldefekt hinweisen kann, lässt sich aus dem Verlauf von **R9** ein zunehmender Effekt beobachten, dessen Ursachen anhand der Analyse weiterer Alterungseffekte in den nachfolgenden Abschnitten gesucht werden. Eine Quantifizierung des Effekts scheidet jedoch nicht nur an der geringen Zellenzahl und damit begrenzten Datenlage, sondern auch am Verfahren, wie die Spannungsgrenzen der Teilzyklen eingestellt werden, siehe erneut Abschnitt 4.1. Aufgrund der sehr hohen Ähnlichkeit der Verläufe von **C7** und **C8**, dem allmählichen Abknicken der anderen Kurven und dem signifikanten Unterschied wird jedoch davon ausgegangen, dass der Effekt nicht allein durch systematische Einschränkungen des Testverfahrens erklärt werden kann.

Etwas abgeschwächt tritt dieser Effekt auch bei den mit Vollzyklen zyklisierten Zellen auf, wie Abbildung 5.4a zeigt. Anfangs geht die umgesetzte Ladungsmenge zwischen den Zyklisierungsformen stetig weiter

auseinander, wird jedoch zum Ende des Alterungstests durch das schnelle Abfallen der verbleibenden Kapazität der konventionell zyklisierten Zellen überlagert. Der grundlegende Eindruck wird jedoch unter Zuhilfenahme von Abbildung 5.2b und den Ergebnissen in Abschnitt 5.2.1 verstärkt, da ein geringerer Ladungsumsatz pro Zyklus durch erhöhte Überspannungen und damit geringere Ausnutzung der Zelle mit zunehmender Alterung verbunden sein muss. Darauf deutet ebenso die nur leichte Krümmung der Kurve der Stromrippelzyklisierung im Gegensatz zur gegen Ende deutlich erhöhten Krümmung der Kurve der konventionell gealterten Zellen in Abbildung 5.4a hin. Hinsichtlich Abbildung 5.2 wäre als von einer eher geringeren Alterung der Zellen R_x je Zyklus auszugehen, d. h. dass es eine spezifischere und ggf. durch die Stromrippel hervorgerufene Ursache für die beobachteten Phänomene geben muss.

5.2.1 Auffälligkeiten in den Lade- und Entladekurven

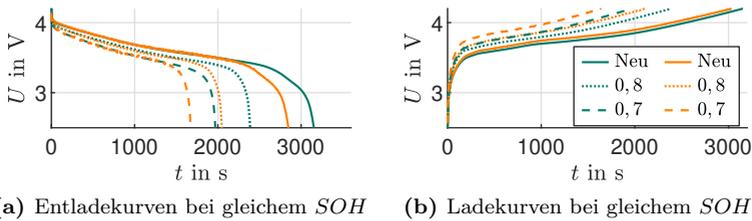


Abbildung 5.5: Beispielverläufe beim Laden und Entladen einer Zelle am Halbbrückenzyklisierer, R_4 , und einer konventionell gealterten Zelle, C_2 , bei jeweils gleichem SOH bzw. gleichem Kapazitätsverlust

Die exemplarischen Entlade- bzw. Ladekurven in Grafik 5.5 geben einen guten Hinweis darauf, wie die Diskrepanz in Abbildung 5.4a zustande kommt. In dieser Grafik sind die Entladekurven bei vergleichbaren und aus den Check-Ups extrahierten Alterungszuständen – Neuzustand und Restkapazitäten von 80 % bzw. 70 % – für die zwei exemplarisch gewählten Zellen C_2 und R_4 gegenübergestellt. Beim Entladen zeigt sich, dass die Spannung deutlich früher als erwartet auf $U_{\min} = 2,5\text{ V}$ fällt, wobei unterschiedliche Beträge der Entladeströme ausgeschlossen werden können, da die Kurvenverläufe ansonsten sehr gleichförmig sind und sich ein höherer Strom beispielsweise durch eine steiler abfallende Kurve im ohmschen Bereich ausdrückte. Es wäre durchaus möglich, dass unterschiedliche Entwicklungen der Zellparameter einen Unterschied zwischen

den benutzten Stromraten verschleierte, jedoch tritt der Effekt schon in den ersten Zyklen auf, sodass dieser Einwand mit hoher Sicherheit nicht zutreffend sein dürfte.

Im Gegensatz zum Entladevorgang gleichen sich die Verläufe beim Laden am Anfang der Alterungstests sehr, um sich anschließend zunehmend voneinander zu entfernen. Jedoch ist auch hier der Hauptanteil im Bereich niedriger Ladezustände, d. h. bei niedriger Spannung, zu finden. Während sich die Zellspannung der Zelle R4 beim Beginn der Ladung weiter von der jeweiligen Spannung von Zelle C2 entfernt, verlaufen die Spannungen anschließend annähernd parallel verschoben. Zu dem Ergebnis, dass sich die Entwicklungen der Polarisationsüberspannungen offenbar kaum unterscheiden, kommt auch die Analyse der Effekte in Abschnitt 5.3.

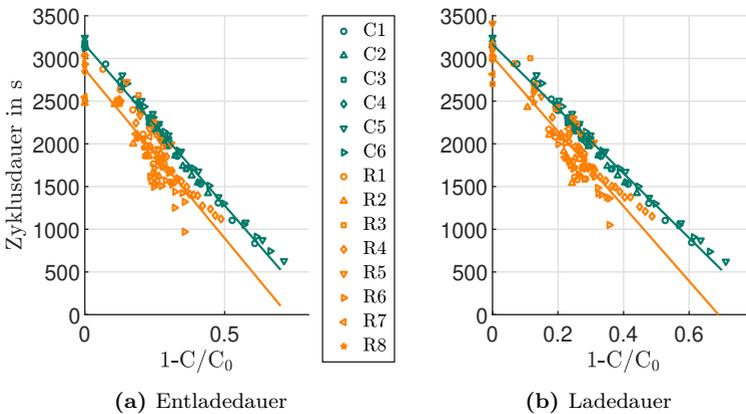


Abbildung 5.6: Entlade- und Ladedauern der jeweiligen Zellen über Kapazitätsverlust mit Regressionsgeraden

Eine umfängliche Analyse der Entlade- und Ladedauern ist in den Abbildungen 5.6a und 5.6b gegeben. In diesen Grafiken sind die jeweiligen Entlade- und Ladedauern, links bzw. rechts, über den durch die Check-Ups festgestellten Kapazitätsverlust dargestellt. Die Zyklusdauern beziehen sich auf den zehnten Vollzyklus aus den dem jeweiligen Check-Up folgenden Zyklisierungen. Die einzelnen Werte unterliegen einer gewissen Streuung, die externen Effekten zugeordnet werden können, jedoch ist der zu erwartende Trend, dass Kapazitätsverlust und Zyklusdauer vornehmlich linear zusammenhängen, erfüllt. Aufgrund dessen sind den Punktwolken Regressionsgeraden hinzugefügt, anhand derer sich der Unterschied zwischen den konventionell und mit Ripplestrom zyklisierten Zellen gut

erkennen lässt. So lassen sich auch die Unterschiede, die schon in Grafik 5.5 aufgetreten sind, reproduzieren; während sich die Zyklusdauern beim Entladen geringfügiger voneinander entfernen und das wesentliche Merkmal maßgeblich eine durchgehende Verschiebung ist, erhöht sich der Abstand zwischen den Zyklisierungstypen beim Laden deutlicher.

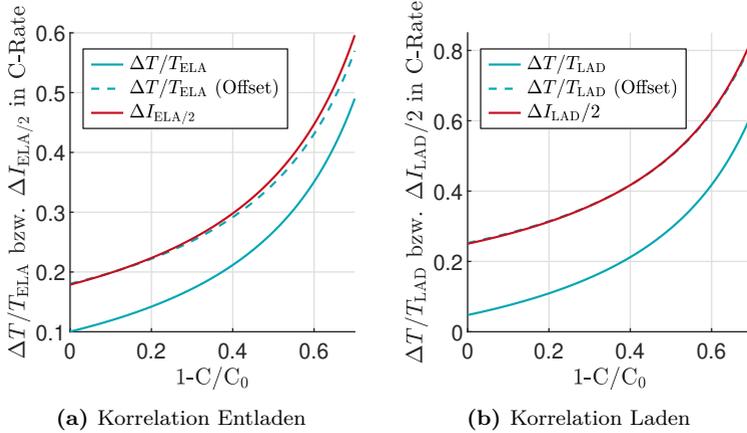


Abbildung 5.7: Korrelation zwischen Stromrippel und Entlade- bzw. Ladezeitdifferenz

Der Verdacht, dass die reduzierten Lade- und Entladedauern mit dem Stromrippel zusammenhängen, erhärtete sich, sofern Zeitdifferenz und Stromrippel korrelierten, wofür zum jeweiligen Alterungszeitpunkt das Verhältnis aus der Zeitdifferenz und der erwarteten Entlade-, bzw. Ladedauer mit dem Verhältnis des halben Stromrippels, $\Delta I_{\text{ela/lad}}/2$, siehe Abschnitt 3.2.3, und der verbliebenen Kapazität, d.h. im Grunde mit der C-Rate des Überschreitens des mittleren Lade- bzw. Entladestroms, verglichen wird. Ausgehend von den Regressionsgeraden aus Abbildung 5.6 ergibt die Auswertung von

$$\frac{T_{\text{konv}} - T_{\text{rip}}}{\frac{C}{C_0} T_{\text{rip}(1)}} \stackrel{?}{\sim} \frac{\Delta I_{\text{ela/lad}}/2}{\frac{C}{C_0} \bar{C}_0}$$

die in Abbildung 5.7 gezeigten Kurven mit den Verhältnissen beim Entladen auf der linken Seite in Unterabbildung 5.7a und den Verhältnissen beim Laden auf der rechten Seite in Unterabbildung 5.7b. Die Grafiken sind aus Gründen der besseren Darstellung, und weil dies in etwa der größte Kapazitätsverlust aller Tests ist, nur bis zu einem Kapazitätsverlust

von 70 % aufgetragen. Es zeigt sich insbesondere bei Addition eines rein empirischen Offsets relativ gut, dass beide Verhältnisse einen sehr ähnlichen Trend verfolgen, wobei i. A. Stromrippel und Restkapazität näher beieinander sind als die Zeitdifferenz und die erwartete Zyklusdauer. Im Gegensatz dazu ist dieser Offset beim Laden größer. Zudem steigt die Zeitdifferenz im stärkeren Maße, was schon bei der Auswertung von Grafik 5.6 ersichtlich gewesen ist. Das Verhältnis aus Rippel und Restkapazität ist erwartungsgemäß aufgrund des größeren Stromrippels beim Laden ebenfalls stärker ansteigend. Da dennoch die Trends praktisch identischer Natur bleiben, deutet dies auf einen klaren Zusammenhang zwischen den Zeitdifferenzen und dem Stromrippel hin oder etwas direkter ausgedrückt: Die durch Rippelströme zyklisierten Zellen erreichen ihre Lade- bzw. Entladeschlussspannungen aufgrund des Rippels schneller als die konventionell gealterten Zellen. Ob es weitere Ursachen dafür gibt, bzw. ob sich dieses Phänomen auch in weiteren Alterungsparametern niederschlägt, wird nachfolgend bei der Auswertung des Innenwiderstands, der DVA, der DRT und den Beobachtungen der Post-Mortem-Analyse diskutiert.

5.3 Diskussion der Auffälligkeiten

Die Analyse in Abschnitt 5.2.1 und die Tatsache, dass die mit dem Halbbrückenzyklisierten zyklisierten Zellen i. A. geringere Kapazitätsverluste bei gleicher äquivalenter Zyklenzahl aufweisen, vgl. Abb. 5.2, legen nahe, dass ein Zusammenhang zwischen Stromrippel und der Ladeakzeptanz bzw. dem Ausnutzungsgrad der Batterie besteht, da die mit Stromrippel zyklisierten Zellen bei gleichem mittleren Strom und gleichem *SOH* stets kürzere Lade- und Entladezeiten aufweisen als die konventionell gealterten Zellen. Gleichwohl lassen sich in Abbildung 5.5 mit Ausnahme des Bereichs geringer Ladezustände sehr gleichförmige Kurvenverläufe ablesen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Elektrodenpolarisation und die Veränderung des Innenwiderstands höchstens kaum explizit durch den Rippel beeinflusst werden, sondern diese Parameter maßgeblich durch andere Faktoren, wozu hauptsächlich die Zyklientiefe gehört, beeinflusst werden, was nachfolgend tiefgehender analysiert wird.

5.3.1 Widerstandssteigerung

Neben [101] werden u. a. auch in [56, 54] oder [190] die Innenwiderstände als Ergebnis einer Strompulsmessung erfasst und ausgewertet. Dabei wird z. T. unterschiedlich lange nach dem Beginn des Strompulses ge-

wartet, bis die zugehörige Spannungsdifferenz, die die Überspannungen hervorrufen, gemessen wird. Dadurch lassen sich gemäß [191] nicht nur Informationen über die rein ohmsche Überspannung, sondern ebenso über die Reaktionsüberspannung gewinnen.

Die Verläufe des so gewonnenen Ersatzwiderstands, der zehn Sekunden nach einem hypothetischen Strompuls in den Zellen wirkten, sind statt über eine Strompulsmessung durch Auswertung des reellen Anteils der Zellimpedanz bei einer Anregefrequenz von 100 mHz zustande gekommen. Aufgrund der Begebenheiten in den verschiedenen Laborräumen ist es zu Messungenauigkeiten bei den Strompulsen gekommen, sodass die Aussagekraft dieser Pulse stark eingeschränkt worden ist und stattdessen die Impedanzspektren zur Auswertung herangezogen sind. Dadurch verringert sich aufgrund der nur alle zweihundert Vollzyklen durchgeführten impedanzspektroskopischen Messung zwar die Auflösung, jedoch lassen sich die Ergebnisse problemlos übertragen bzw. besitzen sie eine vergleichbare Aussagekraft, siehe Abschnitt 4.2.

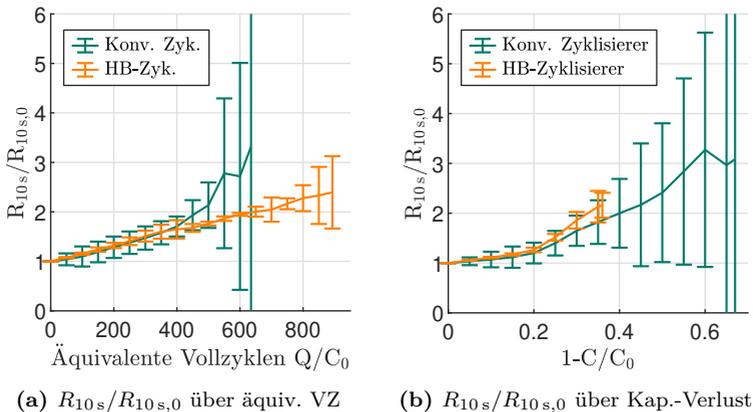


Abbildung 5.8: Relative Widerstandsveränderung bei Zyklisierung mit Vollzyklen, aufgetragen über äquivalenten Vollzyklen und dem Kapazitätsverlust. Das Konfidenzintervall der Fehlerbalken beträgt 2σ .

Für die Zellen C1-C6 und R1-R8, die mit Vollzyklen zyklisiert worden sind, ergeben sich die Verläufe in den Abbildungen 5.8a und 5.8b. Wie zuvor bei den Kapazitätsverläufen sind auch in diesem Falle Interpolationen der Messdaten durchgeführt worden, um so die Mittelwerte und die darauf basierenden 2σ -Konfidenzintervalle zu bilden. In Abbildung 5.8a ist

durch die Auftragung der Widerstandswerte über die äquivalenten Vollzyklen gut zu sehen, dass Kapazitätsverlust und Widerstandssteigerung im ähnlichen Maße ablaufen, was u. a. in *SOH*-Schätzungen in Elektrofahrzeugen zur robusteren Berechnung des *SOH* eingesetzt wird, siehe beispielsweise [192]. Erneut verlaufen die Kurven für beide Zyklisierungsmethoden bis zum Erreichen von ca. 400 äquivalenten Vollzyklen bis zu einem Faktor von ca. 1,7 im hohen Maße identisch, um anschließend stark auseinander zu driften. Auch anhand der Widerstandswerte lässt sich die relativ plötzliche, deutliche Verschlechterung der Parameter bei den konventionell zyklisierten Zellen beobachten, die bei den mit Rippelströmen zyklisierten Zellen kaum auftritt. Jedoch verbleibt auch in diesem Falle eine gewisse Unsicherheit durch die große Streuung zwischen den Zellen zum Ende der Alterungstests, der weit in dem Bereich liegt, in dem nichtlineare Alterungseffekte einen zunehmenden Einfluss besitzen und die Vorhersagesicherheit maßgeblich verschlechtern. Jedoch deutet auch diese Kurve darauf hin, dass die durch den Halbbrückenzyklisierer gealterten Zellen durch die geringere Ausnutzung aufgrund des Rippelstroms insgesamt keine echten Vollzyklen „gesehen“ haben und somit langfristig langsamer altern.

Ob der Rippelstrom einen zusätzlichen Einfluss auf den Innenwiderstand an sich hat, lässt sich somit besser bzw. überhaupt untersuchen, wenn die Widerstandsverläufe nicht mehr über den äquivalenten Vollzyklen aufgetragen sind, sondern über dem jeweiligen Kapazitätsverlust, wie es in Abbildung 5.8b dargestellt ist. Durch den deutlich geringeren Kapazitätsverlust über den gesamten Alterungstest ist die Kurve der Zellen **R1-R8** ohne große Überraschung deutlich kürzer. Es zeigt sich erneut ein nahezu identischer Verlauf bis zu einem Kapazitätsverlust von ca. 20 %. Von diesem Punkt an lässt sich eine kleine Beschleunigung des Innenwiderstandswachstums der mit Rippelstrom zyklisierter Zellen erahnen, der für eine tiefgreifendere Analyse jedoch zu wenig ausgeprägt ist und sich die Konfidenzintervalle für eine belastbare Aussage zu sehr überschneiden, wobei in beiden Fällen die geringeren Streuungen bei den mit Rippelstrom zyklisierten Zellen auszumachen sind, was nicht nur auf die größere Zellenanzahl, acht statt sechs, zurückführbar ist. Zumindest lässt sich mit einiger Sicherheit feststellen, dass die verringerte Kapazitätsdegradation sich nicht auf den Innenwiderstand überträgt. Bei gleichem Kapazitätsverlust haben sich auch die Widerstände ähnlich entwickelt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Analyse der Widerstandsverläufe der teilzyklisierten Zellen, die in Abbildung 5.9 dargestellt sind. Im Verlaufe des Alterungstests lässt sich eine insbesondere für Zelle **R10** zunehmen-

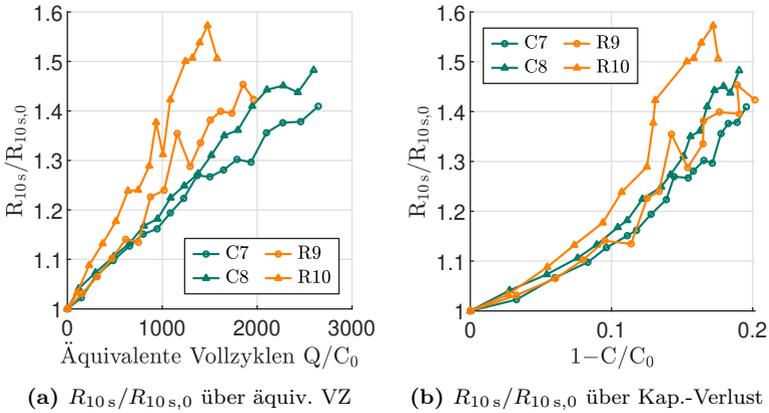


Abbildung 5.9: Relative Widerstandsveränderung bei Zyklisierung mit Teilzyklen, aufgetragen über äquivalenten Vollzyklen und dem Kapazitätsverlust

de Abweichung von den konventionell zyklisierten Zellen feststellen, siehe Unterabbildung 5.9a. Im Gegensatz zum Kapazitätsverlauf, vgl. Abbildung 5.3, beginnt die Abweichung jedoch unmittelbar und nicht erst zu einem späteren Zeitpunkt. Ohne bestätigende Messungen ist dieser Effekt jedoch kaum eindeutig dem Einfluss von Stromrippeln anzurechnen, sondern könnte ebenso durch Fertigungstoleranzen und damit anfangs unsichtbare Fehlstellen hervorgerufen worden sein. Diese Annahme bestätigt sich beim Block auf Unterabbildung 5.9b. Wird die durch den höheren bzw. frühzeitigeren Kapazitätsverlust der gerippten Zellen implizierte Annahme, dass die Zellen schon stärker gealtert sind und damit auch einen verhältnismäßig größeren Innenwiderstand aufweisen müssten, durch Auftragen über den Kapazitätsverlust bzw. den *SOH* negiert, zeigt Zelle R9 sogar einen größtenteils identischen Verlauf zu den konventionell gealterten Zellen. Damit lässt sich aus dieser Analyse ein ähnliches Fazit wie zuvor bei den voll zyklisierten Zellen ziehen: Die Alterungsgeschwindigkeiten zwischen den konventionell und mit Rippleströmen zyklisierten Zellen unterscheiden sich spürbar und werden im späteren Abschnitt der Alterungsmessungen zunehmend sichtbar. Bezogen auf den *SOH* ist dieser Unterschied jedoch nur noch kaum oder sogar gar nicht mehr auszumachen. Ein vergleichbarer Kapazitätsverlust impliziert demnach einen ähnlichen Wert des Innenwiderstands, jedoch ggf. ohne Kenntnis über die Dauer, bis dieser *SOH* erreicht worden ist.

Dass Zelle **R10** in Abbildung 5.9b auch sichtbar abweicht, erhärtet den Verdacht, dass die Abweichungen durch eine minderwertige Zelle und nicht durch die Zyklisierung hervorgerufen worden sind.

Insgesamt fällt auch bei der Analyse des Innenwiderstands auf, dass die Kurven der Zellen **R9** und **R10** deutlich unruhiger sind. Wahrscheinlich liegt das maßgeblich an zufälligen Temperaturschwankungen durch nicht kontrollierbare äußere Einflüsse und zu einem kleineren Teil womöglich auch an der aufgrund des notwendigen Umsteckens nicht vollständig reproduzierbaren Versuchsanordnung und wird durch die nur geringen Veränderungen zwischen den einzelnen Parametertests optisch verstärkt. Derartige Unruhen sind in Alterungstests jedoch häufiger anzutreffen und lassen sich nie ganz vermeiden, vgl. u. a. [56] oder [101].

Die Auswertung des Innenwiderstands bzw. genauer gesagt des Quotienten aus Spannungs- und Stromänderung nach zehn Sekunden enthält schon einige Informationen über die Polarisations- und Reaktionsüberspannungen. Da diese durch den rein ohmschen Anteil überlagert sind, werden sie durch die nachfolgend ausgewerteten Alterungsparameter spezifischer untersucht.

5.3.2 Differentielle Spannungsanalyse (DVA)

In den vier Unterabbildungen der Abbildung 5.10 sind sämtliche differentiellen Spannungskurven aller mit Vollzyklen zyklisierten Zellen im Neuzustand und zu zwei möglichst gleichen Alterungszuständen, $SOH \approx 70\%$ in den Abbildungen 5.10a und 5.10b sowie $SOH \approx 80\%$ in den Abbildungen 5.10c und 5.10d, aufgetragen. Die Zellen **R2** und **R8** kommen in der Auswertung bei $SOH \approx 70\%$ nicht vor, da sie im Falle von **R2** früher ausgefallen bzw. im Falle von **R8** nicht bis zu diesem Punkt zyklisiert worden sind. Die Abbildungen für den jeweils identischen SOH unterscheiden sich in ihrem Bezug auf die Anfangskapazität, Abbildungen 5.10a und 5.10c auf der linken Seite bzw. auf die zum Zeitpunkt der Messung vorhandene Restkapazität in den Abbildungen 5.10b und 5.10d auf der rechten Seite, sodass sich aus den Kurven auf der linken Seite gemäß [66] leichter die Verluste an zyklisierbarem Lithium und auf der rechten leichter der Verlust an Aktivmaterial, siehe ebenso [66], sowie die Veränderung des Kathoden- und Anodenverhältnisses einfacher feststellbar ist, wie es u. a. in [55] oder [54] beschrieben wird. Aufgrund vollständiger Äquivalenz und zur Wahrung der deskriptiven Nähe zum SOH sind die Kurven stets über dem Bezugs-ladezustand aufgetragen. Angesichts der schon in Abschnitt 5.1 gezeigten, geringen Streuung der Zellen zu Beginn des Tests,

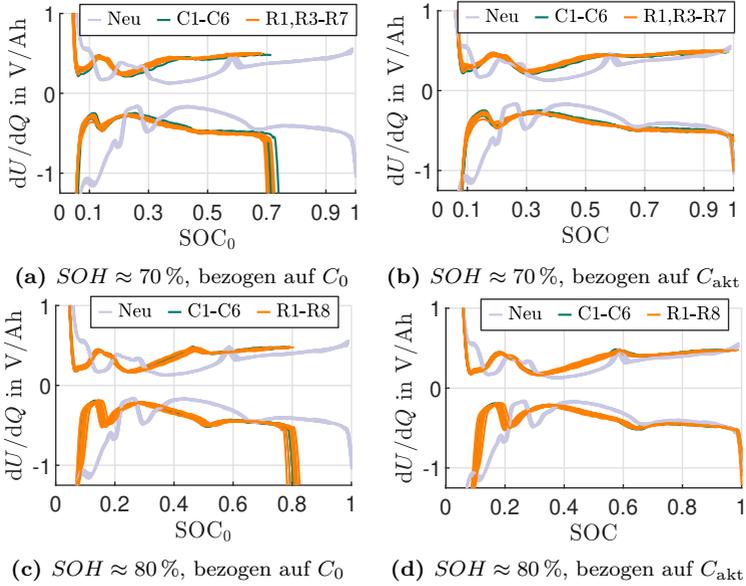


Abbildung 5.10: Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, sowohl bezogen auf die Anfangskapazität C_0 als auch auf die aktuelle Kapazität C_{akt}

ist es kaum verwunderlich, dass die DVA-Analyse der neuen Zellen kaum ersichtliche Unterschiede aufweist. Mögliche Fertigungstoleranzen treten weiterhin höchstens im weiteren Alterungsverlauf auf und sind dort, wenn überhaupt vorhanden, aufgrund der Überlagerung verschiedener Effekte kaum direkt auszumachen. Somit liegt der Übergang zum niedrigsten Anodenpotential, siehe [54], für jede Zelle bei einem Ladezustand von ca. 60%, d. h. es lässt sich die für Zellen dieses Typs typische und ausführlich in [55] diskutierte Überdimensionierung der Anode feststellen. Des Weiteren sind die in [54] deutlich auftretenden Maxima- bzw. Minima bei sehr hohen Ladezuständen, die mit der Kathode in Verbindung stehen, nicht ersichtlich, was mit hoher Wahrscheinlichkeit an den unterschiedlichen Kathodenmaterialien der untersuchten Zellen, NCA statt NMC, liegen wird. Schließlich lassen sich die Maxima bzw. Minima der Kathode auch in [55] oder [66], in denen wie in dieser Arbeit ebenso Zellen mit NMC-Kathoden verwendet worden sind, nicht beobachten. Folglich lässt die Analyse der vorliegenden differentiellen Spannungskurven nur Aussagen über das Anodenverhalten zu.

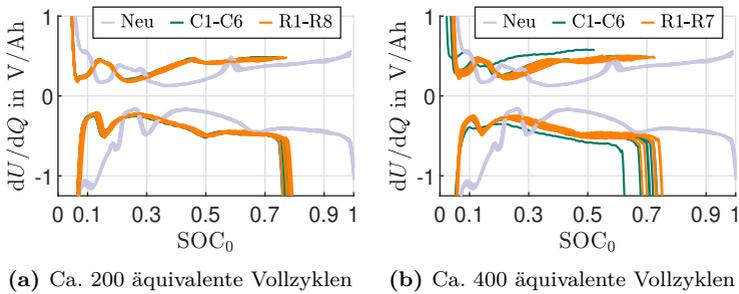


Abbildung 5.11: Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungstestdauern von Zweihundert, bzw. Vierhundert äquivalenten Vollzyklen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0

Es fällt sofort ins Auge, dass ein vergleichbarer *SOH* bei Zellen, deren Zyklisierungsprofil sich ausschließlich in der Stromform unterscheidet, mit vergleichbarem Anodenverhalten korreliert. Sowohl der im Bereich eines niedrigen SOC gut sichtbare Verlust an Aktivmaterial als auch der Verlust von zyklisierbarem Lithium ist im höheren SOC-Bereich gut zu erkennen. Letzterer Effekt nimmt im Alterungsverlauf zwischen $SOH \approx 80\%$ und $SOH \approx 70\%$ weiter zu, sodass schon an dieser Stelle für alle stärker gealterten Zellen Lithiumablagerungen bzw. Plating erwartet wird, was in Abschnitt 5.3.6 auch bestätigt werden kann.

Die Grafiken zeigen daneben eindrücklich und in Übereinstimmung mit der in diesem Abschnitt benannten Literatur, dass die gemäß [55] mit hoher Wahrscheinlichkeit primär mit der Zyklentiefe und dem bei Vollzyklen stets gegebenen Überschreiten der jeweiligen Anodenpotentiale bzw. deren Plateaus zusammenhängende, Abschwächung der charakteristischen Maxima bzw. Minima durch Rippelströme nicht bzw. nur in so geringem Maße beeinflusst werden, dass sie durch die Zyklentiefe komplett überlagert werden. Im Gegensatz zu [55] fällt dieser Effekt für die hier zyklisierten Zellen jedoch geringer aus. Der Verlust von Aktivmaterial ist in diesen Zellen demnach geringer.

Dies manifestiert sich auch in Abbildung 5.11. in deren Unterabbildungen die differentielle Spannungscurven nicht mehr für einen vergleichbaren *SOH* ausgewertet werden, sondern für vergleichbare, äquivalente Zyklenzahlen, d. h. im Einzelnen für zweihundert bzw. vierhundert äquivalente Vollzyklen in den Unterabbildungen 5.11a bzw. 5.11b. Da die gewünschte Menge an umgesetzter Ladung nicht zwangsläufig genau auf

den Moment eines Check-Ups trifft, streuen die tatsächlichen Zyklenzahlen im geringen Maße. Im Durchschnitt liegen die am besten geeigneten Check-Ups um circa zehn äquivalente Vollzyklen daneben, wobei dieser Wert mit 8,9 für die Abweichung von den vierhundert äquivalenten Vollzyklen etwas geringer ausfällt als die durchschnittliche Abweichung von 12,5 bei zweihundert äquivalenten Vollzyklen. Angesichts der Verläufe können diese Abweichungen vernachlässigt werden, da gerade in Abbildung 5.11a alle Kurven sehr nahe beieinander liegen. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen des Kapazitätsverlusts und der Widerstandserhöhung, da diese Verläufe, vgl. Abbildungen 5.3a und 5.8, sogar noch über die zweihundert äquivalenten Vollzyklen hinaus, unabhängig von der Zyklisierungsart, praktisch identisch verlaufen. Bis die Zellen vierhundert äquivalente Vollzyklen erreicht haben, haben sie schon den Bereich nichtlinearer Alterung mit hohem Lithiumverlust, der in Abbildung 5.11b durch die starke Verschiebung und deutliches Abflachen des lokalen Maximums bzw. Minimums im Bereich hoher Ladezustände angedeutet wird. Die Schnittpunkte mit der *SOC*-Achse in Abbildung 5.11b fangen vergleichbar mit Abbildung 5.3b an, zu streuen und der deutlich höheren Kapazitätsverlust von Zelle C1 zeigt sich durch die deutlich ausgerissenen Kurve. Diese Kurve zeigt nicht nur den Lithiumverlust und den Verlust an Aktivmaterial, sondern auch eine deutliche Abflachung der Anodenmaxima bzw. -minima, d. h. dass in dieser Zelle zum aufgetragenen Zeitpunkt schon deutliche Strukturveränderungen im Graphit aufgetreten sein müssen.

Das Gegenüberstellen exemplarischer Entwicklungen der differentiellen Spannungskurven über alle Check-Ups hinweg in den Abbildungen 5.12a bis 5.12d für die Zellen C5 und C6 sowie R4 und R6, die ausgewählt worden sind, da sie die für die jeweiligen Gruppen am ehesten stellvertretenden Alterungsverläufe genommen haben, bestätigt diese Vermutung. Wie schon Zelle C1 in Abbildung 5.11b zeigen auch die Zellen C5 und C6 einen Zusammenhang zwischen der deutlich geringeren Ausprägung der Anodenminima bzw. -maxima im Bereich niedriger *SOC* und dem abrupten Absinken des *SOH*. Interessanterweise verhalten sich die mit Ripplestrom zyklisierten Zellen umgekehrt. Für Zelle R6 ist eine deutliche Abflachung der besagten, lokalen Extrema zu beobachten, jedoch ist ihr *SOH*-Verlauf weniger steil als der von Zelle R4. Jedoch ist es leider nicht mehr möglich gewesen, einen sich für R6 dadurch also ggf. ankündigenden, abrupten Abfall der Kapazität durch weitere zyklische Alterungstests zu überprüfen. Dass die Kurven für alle Zellen stetig in betragsmäßig höhere Bereiche wandern liegt am gleichbleibenden Entladestrom von in C-Rate angegebenen $I_{DVA} = C_0/5$, d. h. die Entladung bzw. Ladung mit diesem

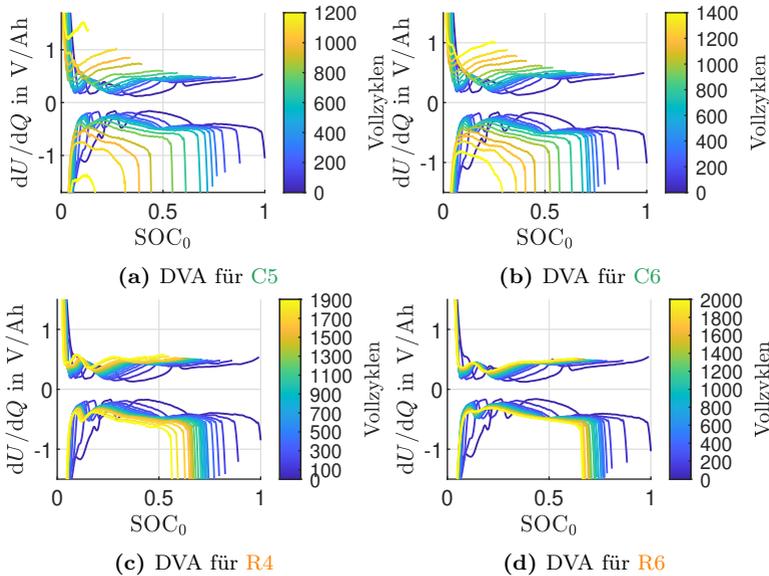


Abbildung 5.12: Vollständige differentielle Spannungsanalyse für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierten Zellen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0

Strom verläuft zunehmenden steiler, was sich auch in den Ableitungen bemerkbar macht. Dass dies zuerst im Bereich hoher Ladezustände bzw. niedriger Anodenpotentiale von statten geht und erst bei sehr deutlichen Kapazitätsverlusten auch auf den Bereich hoher Anodenpotentiale bzw. fast vollständig delithierter Anoden übergeht, kann auch in [55] beobachtet werden. Darin unterscheiden sich die konventionell zyklisierten Zellen von den mit Rippeln zyklisierten Zellen jedoch nicht.

Allen Zellen ist gemein, dass sie sehr schnell, d. h. schon beim dritten oder vierten Check-Up bzw. nach einem Kapazitätsverlust von ca. 20 %, ihr lokales Extremum bei höheren Ladezuständen verlieren. Offenbar neigen die untersuchten Zellen zu inhomogener Lithiumverteilung und begünstigen somit Plating [66]. Die in Abschnitt 5.2.1 besprochene, geringere „reale Zyklentiefe“ der mit dem Halbbrückenzyklisierten zyklisierten Zellen bestätigt sich in diesem Punkt nur durch die bei den in diesem Bildern wiederkehrend sichtbaren Kapazitätsverlusten im Verhältnis zur Zyklenzahl. Die schon anhand von Abbildung 5.10 getätigte Annahme, dass die Stromrippel bei Vollzyklen keinen nennenswerten Einfluss auf das

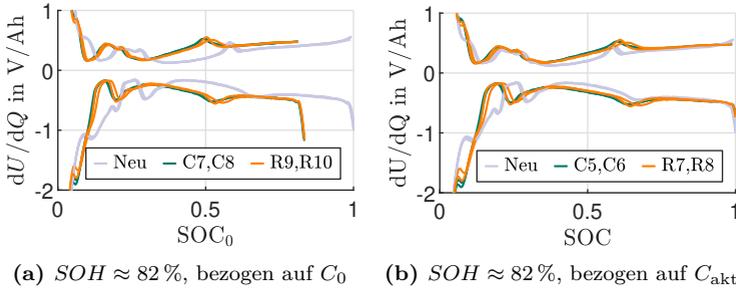


Abbildung 5.13: Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand, sowohl bezogen auf die Anfangskapazität C_0 als auch auf die aktuelle Kapazität C_{akt}

Anodenverhalten haben und die Alterungsparameter der Anode bei ähnlichem Kapazitätsverlust nahezu identisch sind, bestätigt sich demnach auch bei exemplarischer Betrachtung der gesamten Alterungsverläufe der differentiellen Spannungskurven.

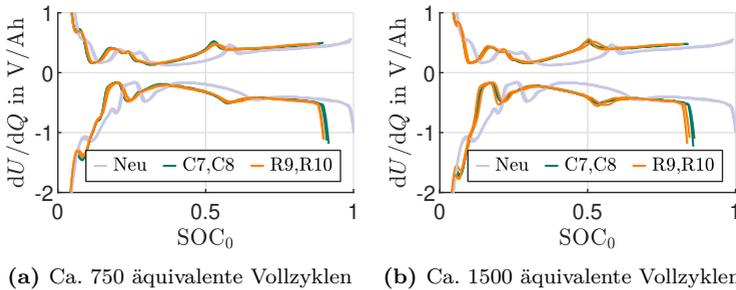


Abbildung 5.14: Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die teilzyklisierten Zellen zu festen Alterungstestdauern von 750, bzw. 1500 äquivalenten Vollzyklen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0

Die Auswertung der DVA für die teilzyklisierten Zellen, insbesondere in den Abbildungen 5.10 und 5.11 ergibt ein sehr ähnliches Bild. Die Kurven in den Abbildungen 5.13a und 5.13b sind bei einem $SOH \approx 82\%$ aufgenommen worden, d. h. kurz vor Ende der Alterungstests und dennoch sind Unterschiede zwischen den Kurven kaum vorhanden. Auch hier gilt offenbar, dass bei einem vergleichbaren SOH die Veränderungen der

Anode im wesentlichen von der Zyklentiefe und im Falle dieser Zellen wegen der langen Testdauer auch von der kalendarischen Alterung abhängt. Einzig für Zelle **R10** lassen sich leichte Unterschiede ausmachen, beispielsweise hinsichtlich der zunehmenden Inhomogenität der Lithiumverteilung und dem damit flacheren Extremum bei höheren Ladezuständen. Da dies für **R9** jedoch nicht beobachtet werden kann, wirkt die Vermutung einer internen Fehlstelle durch Fertigungstoleranzen weiterhin stichhaltig.

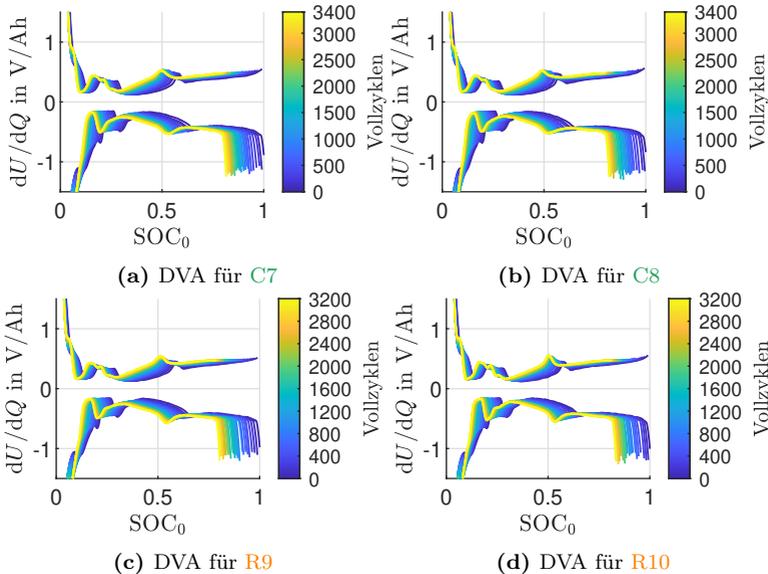


Abbildung 5.15: Vollständige differentielle Spannungsanalyse für die teilzyklisierten Zellen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Kurven etwas, sobald als Bezugsgröße äquivalente Vollzyklen, hier: 750 und 1500, verwendet werden, siehe Abbildung 5.11. Die mit Rippleströmen teilzyklisierten Zellen erfahren einen auch hier sichtbaren, schnelleren Kapazitätsverlust, siehe Abbildung 5.3, jedoch bleiben alle weiteren Beobachtungen unverändert.

Abschließend seien noch die Einzelverläufe aller teilzyklisierten Zellen in den Unterabbildungen 5.15a bis 5.15c untersucht. Die Zellen verlassen während der Zyklisierung offenbar zu keinem Zeitpunkt ihre Plateaus in der mittleren Ladezustandsregion. Bestätigend zu [55] bleibt somit auch ihre strukturelle Integrität intakt, sodass weder die homogene Lithium-

verteilung, noch die Anodenstruktur durch die Zyklen, geschweige denn die Stromrippel, beeinträchtigt wird. Es ist einzig die Verschiebung der Kurven aufgrund des Kapazitätsverlusts sichtbar und zudem unterstützen diese Kurven die Annahme, dass der Kapazitätsverlust maßgeblich auf Lithiumverlust zurück zu führen ist, da die Ausprägung der Minima und Maxima bei niedrigen Ladezuständen über die Gesamtdauer der Tests nahezu identisch bleibt. Somit deutet die differentielle Spannungsanalyse der teilzyklisierten Zellen darauf hin, dass auch Teilzyklen um $SOC = 50\%$ mit hochfrequent alternierenden Strömen nur sehr geringe Einflüsse auf die Anode haben, sofern ihr ΔDOD nicht die Phasengrenzen des Graphits überschreitet.

5.3.3 Impedanzspektroskopie I: Analyse der Spektren

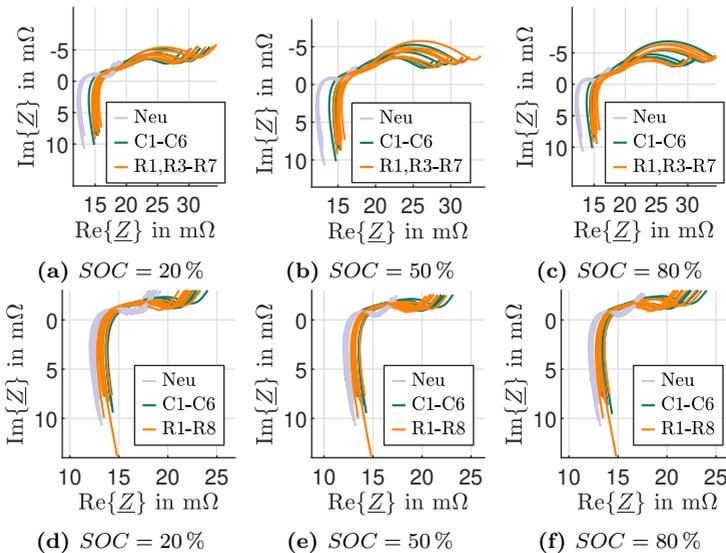


Abbildung 5.16: Auswertung der Spektren für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, oben $SOH_1 \approx 70\%$, unten $SOH_2 \approx 80\%$, bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

Die Analyse der Alterungsparameter und so auch der Spektren dient primär dem Vergleich zwischen den verschiedenartig zyklisierten Zellen. Somit sei die u. a. sehr ausführlich in [55] dargestellte Entwicklung der

einzelnen Spektren stets nur eine Randnotiz zur besseren Einordnung womöglicher Unterschiede. Zudem werden die Spektren u. a. aus Gründen der Darstellung nur bis zu einer Anregefrequenz von $f = 10$ kHz gezeigt. Darüber hinaus ergibt die Untersuchung des induktiven Astes keine nennenswerten Unterschiede; weder zwischen neuartigen und gealterten Zellen, wie u. a. in [54] analysiert, noch zwischen konventionell und mit Rippelströmen zyklisierter Zellen. Die grafische Auswertung des Alterungsverhaltens des induktiven Astes ist zur Vollständigkeit im Anhang in Abbildung A.2 für die voll- und die teilzyklisierten Zellen gegeben. Veränderungen hinsichtlich des positiven Imaginärteils in den nachfolgenden Abbildungen sind dabei aufgrund ihres unsystematischen Auftretens mit allergrößter Wahrscheinlichkeit ein Hinweis auf geringe Unterschiede beim Anschluss der Zelle, die unter den gegebenen Bedingungen kaum vermeidbar sind, sich jedoch stark auf den hochfrequenten Bereich auswirken können.

Wie zuvor bei der Analyse der differentiellen Spannungskurven sind in den Abbildungen 5.16a bis 5.16f die Spektren aller Zellen im direkten Vergleich für spezifisch ausgewählte Alterungszustände, 30 % bzw. 20 % Kapazitätsverlust, und im Neuzustand für drei verschiedene Ladezustände, 20 %, 50 % und 80 %, dargestellt. Dabei sind anfänglich Abweichungen des rein ohmschen Anteils, d. h. des Schnittpunkts der Spektren mit der reellen Achse, zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren kompensiert. Dabei fällt wie zuvor bei der differentiellen Spannungsanalyse auf, dass die Zellen anfangs erwartungsgemäß ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen.

Grundsätzlich zeigen alle Zellen ein relativ ähnliches Alterungsverhalten mit einer deutlichen Zunahme der Halbkreise, die auf das SEI-Wachstum und die Verschlechterung des Ladungstransfers bzw. der Dynamik der Doppelschicht hinweisen. Hierbei lässt sich die interessante Beobachtung machen, dass die Unterscheidbarkeit dieser Effekte bei $SOH \approx 80$ % anhand der einfachen Betrachtung der Spektren noch nicht möglich ist. Offenbar muss erst die im vorherigen Abschnitt 5.3.2 konstatierte Verschlechterung der Zellbalancierung eintreten, um die Dynamik der Effekte weit genug voneinander zu entfernen. Die deutliche Verschiebung der Dominanz des Diffusionsasts in einen Bereich kleinerer und in dieser Arbeit nicht gemessener Frequenzen, d. h. der sich für stark gealterte Zellen verbreiterte Frequenzbereich der Doppelschicht, zeigt diese Entwicklung ebenso unmittelbar.

Alle bisherigen Erkenntnisse gelten für beide Zyklisierungsvarianten gleichermaßen, da die Unterschiede zwischen den mit Rippelstrom zykli-

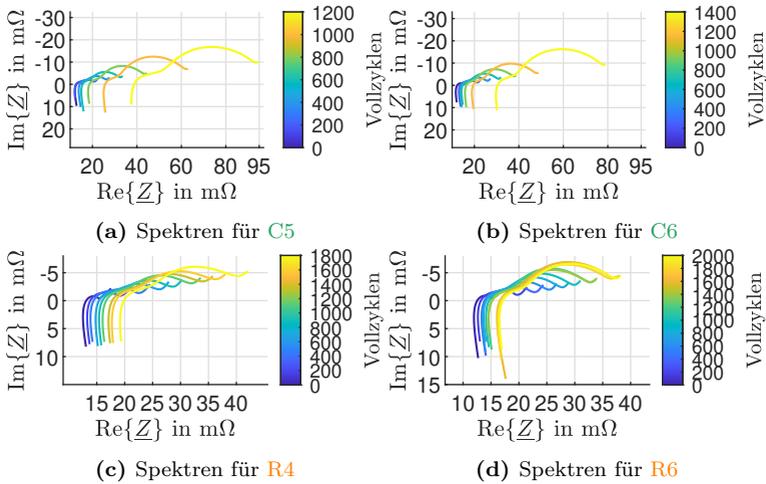


Abbildung 5.17: Vollständige Darstellung aller Spektren für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierte Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

sierten und den konventionell zyklisierten Zellen derart gering ausfallen, dass ein vollständig valide beobachteter Zusammenhang kaum möglich ist. Es fällt einzig eine Radiusverschiebung der abgeflachten Halbkreise der Doppelschichten zwischen den verschiedenen Alterungszeitpunkten auf. Während diese für $SOH = 80\%$ für die mit Ripplestrom zyklisierten Zellen noch weitestgehend nach links verschoben und maximal einen ähnlichen Radius besitzen, so erscheinen sie für $SOH = 70\%$ in den meisten Fällen größer. Diese Veränderung könnte auf eine langfristig leicht verschlechterte Ladungsträgerverteilung hinweisen, ist jedoch kaum signifikant genug, um sie bei dieser begrenzten Zellenzahl als eindeutigen Hinweis auf eine Veränderung des Alterungsverhaltens durch Rippleströme zu verwenden.

In den Abbildungen 5.17a bis 5.17d sind alle Spektren über den kompletten Alterungsverlauf der Zellen dargestellt, die auch schon in Abbildung 5.12 dargestellt sind. Die Spektren in den Abbildungen 5.17a und 5.17b zeigen nicht nur hinsichtlich des deutlich nach rechts wandernden Schnittpunkts mit der reellen Achse und der insgesamt stark zunehmenden Verbreiterung der Spektren bei deutlich weniger Vollzyklen eine beschleunigte Alterung, sondern weisen auch das deutlich schlechtere dynamische Verhalten hinsichtlich der Polarisation und des Ladungsdurch-

tritts auf. Im Gegensatz zur differentiellen Spannungsanalyse, lassen sich, ähnlich dem Widerstandsverlauf, siehe Abbildung 5.8, trotz des für alle Zellen gleichermaßen rapiden Kapazitätsverlusts zu Anfang der Alterung, vgl. Abb. 5.2, keine massiven Änderungen der Spektren erkennen. Erst zum Zeitpunkt der nichtlinearen Alterung bzw. des abrupten Abfallens der verbleibenden Kapazität, vergrößern sich auch die Spektren der Zellen C5 und C6 sprunghaft. Dieser Punkt ist weder für Zelle R4 noch Zelle R6 in den Alterungstests erreicht, sodass deren relativ gleichförmiger Alterungsverlauf der Spektren kaum verwundert. Dass die mit Ripplestrom zyklisierten Zellen aufgrund des geringeren Ladungsumsatzes langsamer gealtert sind, geben auch diese exemplarischen Abbildungen her, jedoch sind sie davon abgesehen ein weiterer Hinweis darauf, dass Stromripple im Bereich einer typischen Schaltfrequenz keinen bzw. im Vergleich zur Zyklentiefe zu vernachlässigenden Einfluss auf die Polarisationsfähigkeit der Zelle haben. Eine Untersuchung des Einflusses auf das Diffusionsverhalten lässt sich aufgrund des beschränkten Frequenzbandes anhand dieser Messungen nicht durchführen.

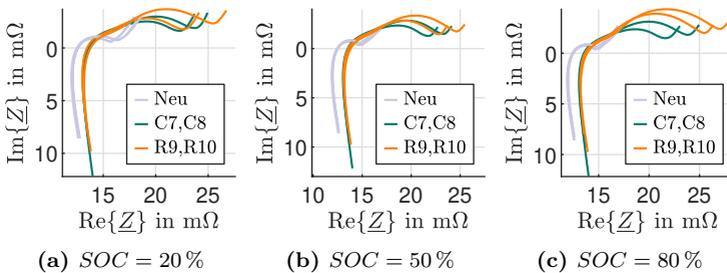


Abbildung 5.18: Auswertung der Spektren für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 81\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

Bei der Untersuchung der teilzyklisierten Zellen in den Abbildungen 5.18a, 5.18b und 5.18c sind erneut Unterschiede zu erkennen, wobei diese für Spektren beim höheren bzw. niedrigeren Ladezustand stärker ausgeprägt erscheinen. Während die höherfrequenten Anteile in allen Fällen identisch sind, zeigt sich beim Ladungsdurchtritt unterschiedliches Alterungsverhalten. Vergleichbar mit dem Kapazitätsverlust, siehe Abbildung 5.3, scheint die Reaktionskinetik der mit Ripplestrom zyklisierten Zellen geringfügig schneller abzunehmen als die der konventionell zyklisierten Zellen.

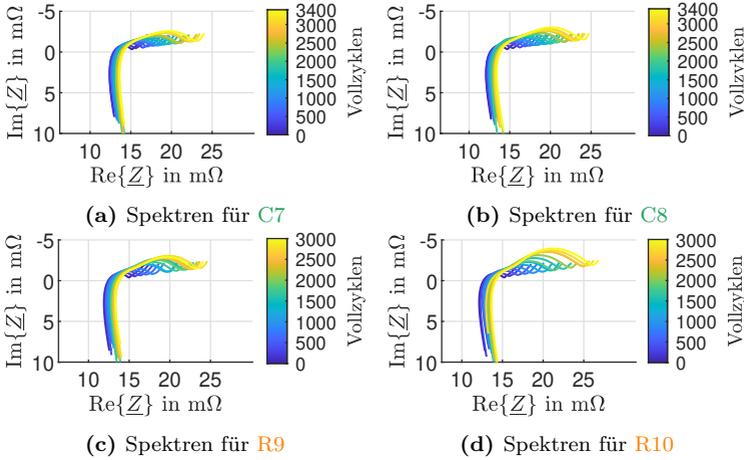


Abbildung 5.19: Vollständige Darstellung aller Spektren für die teilzyklisierten Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

Ein weiterer Unterschied tut sich auf, sobald sämtliche Spektren der teilzyklisierten Zellen wie in den Abbildungen 5.19a bis 5.19d einzeln gezeichnet sind und sich die Spektren der verglichenen Zellen nicht überdecken: Das SEI-Wachstum ist für die mit Ripplestrom teilzyklisierten Zellen stärker ausgeprägt. Das ist insbesondere auffällig im Vergleich mit der Analyse der vollzyklisierten Zellen bei einem Alterungszustand von $SOH \approx 80\%$ in den Abbildungen 5.16d bis 5.16f, da dieser in etwa dem Alterungszustand der teilzyklisierten Zellen entspricht. Die vollzyklisierten Zellen weisen den charakteristischen Buckel in geringerer Ausprägung auf. Wäre dies ein rein kalendarischer Effekt, so müsste dies beispielsweise auch bei den Zellen C7 und C8 in vergleichbarem Maße auftreten. Der in [53] oder [193] dargelegte Zusammenhang zwischen einer Porositätsveränderung und den durchgängigen Volumenveränderungen durch langfristiges Zyklieren mit aufgrund des Rippels z. T. leicht erhöhtem Strom könnte also sehr langfristig zu einem verstärkten SEI-Wachstum, bzw. einer Verschlechterung der Oberflächenbeschaffenheit, die sich im selben Frequenzspektrum wie die SEI-Bildung abspielen kann, siehe [55], im Vergleich zu konventionell zyklisierten Zellen führen. Eine systematische Auswertung dieses Verdachts bedürfte jedoch einer Vielzahl an Tests mit unterschiedlichen Rippleintensitäten, was aufgrund der Teilzyklisierung sehr langwierig wäre.

Folglich lässt sich auch die direkte Untersuchung der Impedanzspektren damit zusammenfassen, dass der geringere Ladungsdurchsatz bei mit Rippleströmen vollzyklisierten Zellen zwar im Sinne der langsamer gealterten Zellen auch in den Spektren auftritt, jedoch ein direkter Einfluss auf die Polarisationsdynamik deutlich von der Zyklentiefe überlagert wird.

5.3.4 Impedanzspektroskopie II: DRT

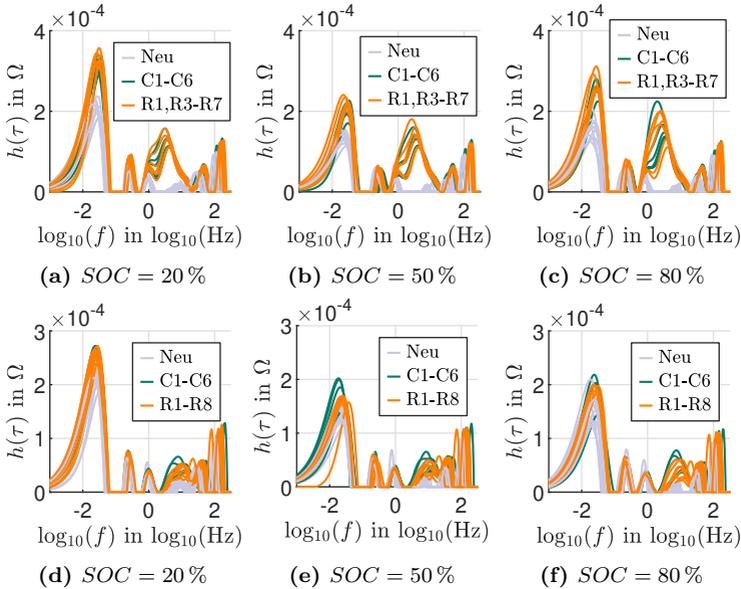


Abbildung 5.20: Auswertung der DRT für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, oben $\text{SOH}_1 \approx 70\%$, unten $\text{SOH}_2 \approx 80\%$, bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

Im Gegensatz zur direkten Interpretation der Spektren bietet das Bilden einer Verteilfunktion vieler, dicht beieinander liegender Zeitkonstanten, d. h. die DRT-Analyse, die Möglichkeit, die einzelnen Prozesse, die zum dynamischen Verhalten der Zelle beitragen, voneinander zu trennen, vgl. Abschnitt 4.2.4 bzw. [55, 179, 178]. Dann ist bei passender Wahl der Optimierungsparameter das Überlappen der einzelnen Prozesse weitestgehend kompensiert, sodass ggf. eine bessere Beschreibung der Auswirkung zyklischer Alterung auf die jeweiligen Prozesse möglich ist und

sogar direkte Quantisierungen durchführbar sind. Insbesondere dadurch lassen sich die bisher rein durch direktes Beobachten und Interpretieren erfolgten Aussagen über die Auswirkungen der unterschiedlichen Stromformen belastbarer darstellen. Zugrunde liegen der DRT jedoch weiterhin die Impedanzspektren, sodass nachfolgend zur besseren Vergleichbarkeit die selben Messungen wie in Abschnitt 5.3.3 als Grundlage für die DRT-Auswertung verwendet werden.

In 4.2.4 wird die Erweiterung der DRT auf den hochfrequenten Bereich eingeführt, sodass grundsätzlich auch die hochfrequenten Prozesse grundsätzlich einzeln sichtbar gemacht werden können. Da die Auswertung der hochfrequenten Anteile keinerlei Informationen über das charakteristische Alterungsverhalten aufweist, geschweige denn Hinweise auf einen systematischen Unterschied zwischen mit Ripplestrom und konventionell zyklisierten Zellen liefert, sind auch die daraus entstandenen Kurven zur Vollständigkeit im Anhang in Abbildung A.3 gezeigt. Abgesehen von einem unerwarteten und damit höchstwahrscheinlich tatsächlichen, zufälligen Ausreißer verändern sich die Kurven über die Alterung nicht. Es sieht viel mehr so aus, als seien die Prozesse völlig unbeeinflusst von der Zellalterung, sodass die unsystematischen Unterschiede im Grunde nur auf Abweichungen beim Zellanschluss zurück zu führen sind.

In den Abbildungen 5.20a bis 5.20f sind die DRT aller Zellen in identischer Form wie in Abbildung 5.16 gezeigt, d. h. die Ladezustände liegen bei 20 %, 50 % und 80 % und die Alterungszustände betragen jeweils circa $SOH_1 \approx 70\%$ und $SOH_2 \approx 80\%$. Durch die Kompensation des Innenwiderstands ist in diesen Grafiken gut zu sehen, was sich zuvor auch in der entsprechenden Darstellung der Spektren in Abbildung 5.16 abgezeichnet hat: Erst ab einem Kapazitätsverlust, der 20 % übersteigt, verändert sich die Zelldynamik als Folge der Zellalterung wesentlich und dies weitestgehend unabhängig von der Stromform. Nach [55] bildet sich im Bereich weniger Hertz, d. h. im schon häufiger erwähnten Bereich des Ladungsdurchtritts, ein Prozess heraus, der durch seine Verschiebung in niedrigere Frequenzbereiche die zunehmende Inhomogenität der Zelle repräsentieren könne und in seiner Größenentwicklung gleichwohl die Folge des Lithiumverlusts ist, d. h. der auf diese Weise spezifisch abgebildete Prozess ist direkt verbunden mit dem Kapazitätsverlust. Dies deckt sicher sehr gut mit der Analyse der differentiellen Spannungskurven in Abschnitt 5.3.2 und der schlichten Feststellung, dass die Zellen in der oberen Bildhälfte „älter“ sind. Der Bereich am unteren Ende des Frequenzbands unter einem Hertz wird mit der beobachteten Aufblähung der Spektren und deren damit verbundenes Hereinreichen in diesem Frequenzbereich erklärt. Eine

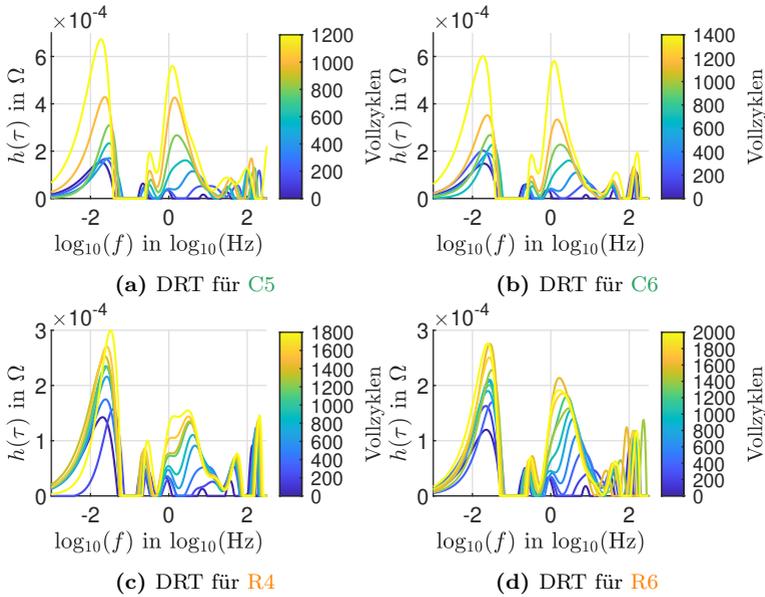


Abbildung 5.21: Vollständige Darstellung aller DRT-Analysen für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierte Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

genauere Analyse des Diffusionsbereichs ist auch in diesem Bild aufgrund der mit 100 mHz relativ hoch gewählten Startfrequenz nicht möglich. Von den darüber hinaus sichtbaren Spitzen wird nur die am stärksten ausgeprägte bei ca. 100 Hz als tatsächliche Repräsentation eines Prozesses wahrgenommen und verändert sich wie in [55] kaum über die Alterung. Alle weiteren Ausschläge können aufgrund fehlender Möglichkeiten nicht weiter untersucht werden und sind mit hoher Wahrscheinlichkeit eher Artefakte aufgrund des gewählten Optimierungsfaktors.

Diese Analysen gelten grundsätzlich gleichermaßen für alle dargestellten Ladezustände. Es ist jedoch interessant zu sehen, dass sich die jeweiligen Teilbereiche bei unterschiedlichen Ladezuständen teilweise erheblich voneinander unterscheiden. Der Einfluss des mit dem Lithiumverlust und der Gitterinhomogenität verbundenen Prozesses in der Mitte des Spektrums wächst offenbar und zumindest sobald er ausgeprägt vorkommt, mit steigendem Ladezustand, während der Ausschlag bei niedrigen Frequenzen für mittlere Ladezustände sein Minimum hat und dies offenbar

sogar alterungsunabhängig ist. Der Vergleich zwischen den Zyklisierungsformen liefert auch in diesem Falle naheliegenderweise keine eindeutigen bzw. quantifizierbaren Unterschiede und liefert somit eine weitere gute Übereinstimmung mit den Alterungsmessungen an vergleichbaren Zellen in [55]: Die Verbindung aus Kapazitätsverlust, Verlust an aktivem Lithium und dem Herausbilden des Prozesses bei einigen Hertz impliziert direkt, dass ein ähnlicher Kapazitätsverlust an dieser Stelle auch zu ähnlichen Spektren führt und, sofern die Zyklen tief genug sind, nur bedingt von der Vorgeschichte abhängig ist.

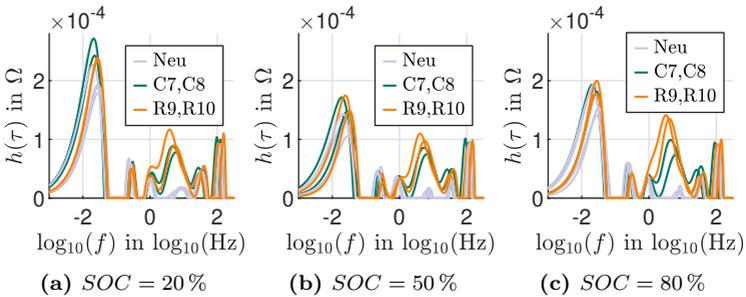


Abbildung 5.22: Auswertung der DRT für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 82\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

Diese Erkenntnisse pflanzen sich bei der Einzelauswertung aller DRT-Analysen für exemplarisch ausgewählte Zellen in den Abbildungen 5.21a bis 5.21d fort. Ein starkes Anwachsen der niederfrequenten Prozesse im Millihertz- bzw. im einfachen Hertzbereich sowie die Verschiebung des mittleren Prozesses in Richtung niedrigerer Frequenzen sind direkt verbunden mit einem deutlichen Kapazitätsverlust bzw. der dies bedingenden und mittels der DRT sichtbar gemachten, starken Strukturveränderung innerhalb der Zelle aufgrund der zyklischen Alterung. Die hypothetische Annahme eines formellen Zusammenhangs zwischen dem Wachstum der mittleren Spitze und dem Kapazitätsverlust kann sich aufgrund von Zelle R4 im direkten Vergleich mit Zelle R6 jedoch nicht verfestigen. Abbildung 5.2a zeigt, dass der Kapazitätsverlust von R4 wesentlich größer ausfällt, die zugehörige Spitze jedoch deutlich geringfügiger gewachsen ist und ebenso weniger weit nach links verschoben worden ist. Womöglich deutet ein in diesem Bereich ausgeprägter Prozess auf einen baldigen, abrupten Kapazitätseinbruch aufgrund der schwerwiegenden Degradation hin. Einen weiteren Hinweis darauf liefert Abbildung 5.6, da die dort

aufgetragenen Lade- und Entladedauern für R6 deutlich nach unten ausreißen, d. h. der Ausnutzungsgrad der Zelle aufgrund der Zellbeschaffenheit weiter verringert ist als durch den Ripplestrom ohnehin schon, die tatsächlichen Zyklen nochmals kleiner werden und so der sehr geringe Kapazitätsverlust erklärbar würde. In zukünftigen Messungen wäre es demnach sinnvoll, auch diese Zellen über die in dieser Arbeit gewählten Punkt hinaus zu zyklisieren und ggf. einen abrupten Kapazitätseinbruch schlussendlich zu erzwingen.

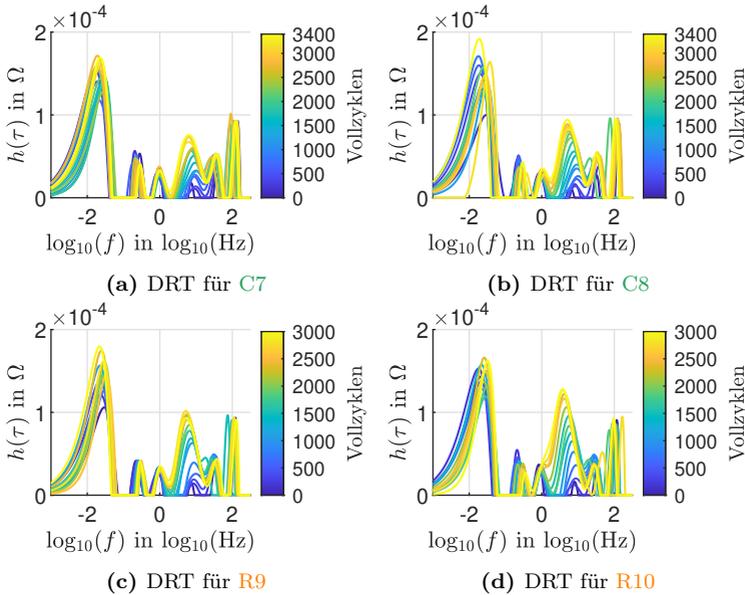


Abbildung 5.23: Vollständige Darstellung aller DRT-Analysen für die teilzyklisierten Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

Von einem solchen, hypothetischen Punkt sind die teilzyklisierten Zellen zweifelsfrei noch weiter entfernt. Die in den Abbildungen 5.22a bis 5.22c gezeigten DRT-Analysen für die teilzyklisierten Zellen ergeben erneut das geringfügige Ausreißen von Zelle R10 und beinhaltet ebenso, dass die Unterschiede bei höheren Ladezuständen deutlicher werden, was auch in Abbildung 5.18 sichtbar ist. Die soeben konstatierten Zusammenhänge zwischen den Ausprägungen der Prozesse und dem Ladezustand lassen sich auch für diese Zellen wiederfinden, d. h. dass der Prozess im Hertz-

bereich mit dem Ladezustand anwächst und der niederfrequente Prozess im Millihertzbereich sein Minimum im mittleren Ladezustandsbereich besitzt. Es zeigt also auch die DRT-Analyse, dass eine sehr lange Zyklisierungsphase mit Rippelströmen über sehr viele Zyklen hinweg langfristig zu einer Verschlechterung der Oberflächenbeschaffenheit bzw. niedrigeren Homogenität der Lithiumverteilung führen kann.

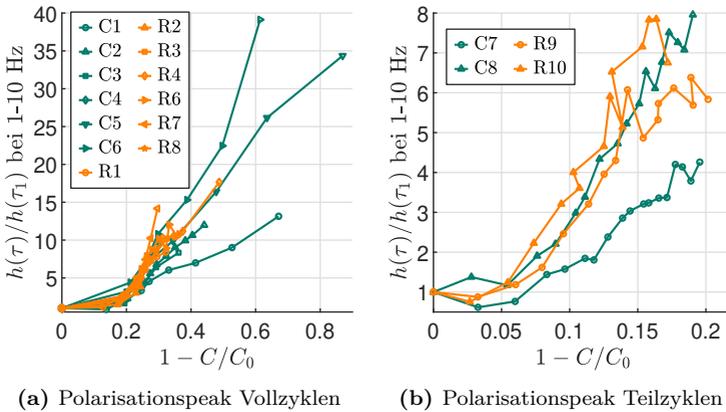


Abbildung 5.24: Auswertung des Maximums bei ca. 1-10 Hz, bezogen auf den Kapazitätsverlust für die vollzyklisierten und die teilzyklisierten Zellen

Die Einzelbetrachtung aller DRT-Analysen für die teilzyklisierten Zellen in den Unterabbildungen von Abbildung 5.23 unterstützt diesen Gedanken. Während sich der Ausschlag im niedrigen Frequenzbereich kaum und z. T. unsystematisch ändert, hat sich die mittlere Spitze für beide mit Rippelstrom zyklisierten Zellen stärker ausgeprägt und verfügt ebenso über die größere Verschiebung nach links, wobei diese Unterschiede zwischen C7 und R9 sowie R10 stärker ausgeprägt sind als zwischen diesen Zellen und C8.

Eine mögliche und systematischere Quantifizierung dieses Aspekts ist die normierte Darstellung der Entwicklung dieser Spitze in Abhängigkeit vom Kapazitätsverlust, wie es in Grafik 5.24b für die teilzyklisierten Zellen und in Grafik 5.24a für die vollzyklisierten Zellen vorgenommen worden ist. Der zuvor postulierte Unterschied für die teilzyklisierten Zellen wird durch den Vergleich mit dem Kapazitätsverlust etwas relativiert, jedoch erforderte der offenbar sehr geringe Ausschlag dieses Prozesses für Zelle C7 weitere Tests mit Teilzyklen, um eine belastbarere Aussage zu erhalten.

Für die mit Vollzyklen gealterten Zellen unterstreicht das Ergebnis indes die Aussage aus [55], dass die Spektren ähnlich im Sinne der Kapazität degradierter Zellen auch ähnlich aussehen werden. Dass sogar die Verläufe der sehr stark gealterten Zellen C5 und C6 anfangs identisch mit den meisten übrigen Zellen sind und sich leicht als eine Extrapolation der weniger stark vom Kapazitätsverlust betroffenen Zellen vorstellen lassen, unterstreicht diese These. Sie lassen darüber hinaus sogar die These zu, dass diese beiden Zellen „durchschnittlich“ gealtert sind und die Tests der anderen Zellen durch die plötzlichen Zellausfälle zwangsläufig vorzeitig beendet worden sind, noch bevor diese Zellen einen vergleichbaren Verlauf zeigen konnten. Somit wäre einzig C1 ein Ausreißer, der jedoch auch im Kapazitätsverlauf, vgl. Abbildung 5.2a, einen Ausreißer darstellt.

5.3.5 Impedanzspektroskopie III: Delta-EIS

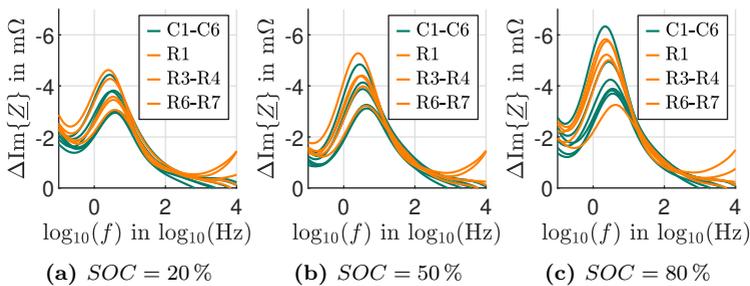


Abbildung 5.25: Δ -EIS für die vollzyklierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 70\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

Es ist kaum zu erwarten, dass die Δ -EIS-Methode ein anderes Ergebnis als die Analyse der Spektren durch direkte Interpretation bzw. durch die DRT-Analyse liefert. Es stellt sich viel mehr die Frage, ob die in [55] aufgestellte Behauptung, die Δ -EIS-Methode könne wesentliche Informationen der DRT robuster und einfacher zum Vorschein bringen, bewahrheitet.

Die exemplarische Auswertung der Δ -EIS-Methode für die vollzyklierten Zellen ist für den Alterungszustand $SOH = 70\%$ in den Abbildungen 5.25a, 5.25b und 5.25c gegeben und entspricht somit genau der oberen Hälfte der Abbildung 5.20, wobei für die Δ -EIS logischerweise keine Kurven für die neuen Zellen angegeben werden können, da die Veränderung implizit schon in den Abbildungen vorhanden ist. Daher kann

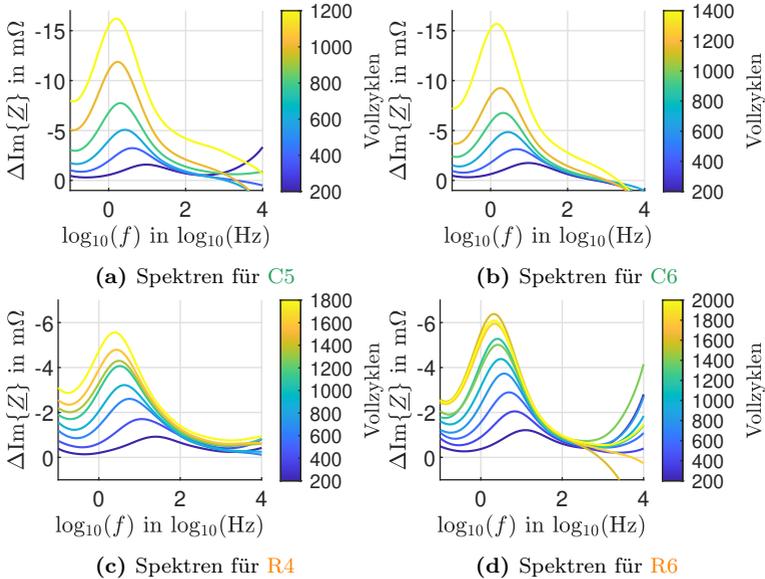


Abbildung 5.26: Vollständige Darstellung aller Δ -EIS für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierte Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

auch R5 nicht ausgewertet werden, da für diese Zelle eine Impedanzmessung zum Start der Alterungsmessung versehentlich nicht durchgeführt worden ist. Jedoch zeigen auch ohne diese Zelle die Verläufe eindrucklich, dass der Prozess im einfachen Hertzbereich, d. h. ein wesentlicher Hinweis auf die Integrität der Zelle bzw. ihren Alterungszustand, auch bei dieser Methode sehr gut abgebildet wird. Er ist nicht nur an der richtigen Stelle zu finden, sondern zeigt auch über die Ladezustände hinweg nahezu identisches, d. h. anwachsendes Verhalten. Sogar die Anordnung, bzw. Reihenfolge der einzelnen Kurven erscheint identisch.

So ist es nicht verwunderlich, dass sich diese Beobachtungen fortsetzen, sobald auch sämtliche Δ -EIS-Analysen der exemplarisch ausgewählten Zellen ausgewertet werden. Diese Auswertung ist für die vollzyklisierten Zellen in den Abbildungen 5.26a bis 5.26d durchgeführt worden. Neben der zuvor schon erwähnten, gut sichtbaren und grundsätzlichen Entwicklung des Prozesses bei wenigen Hertz, ist in diesem Falle auch zu sehen, wie sich das Maximum bzw. eigentlich das Minimum in den Bereich niedriger Frequenzen verschiebt. In diesen Grafiken ist zusätzlich gut zu se-

hen, dass leichte Veränderungen des Zellanschlusses im hochfrequenten Bereichen zu völlig unterschiedlichen Verläufen führen kann, die kaum systematisch auswertbar sind und somit vernachlässigt werden sollten. Alle sonstigen Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen gleichen den Ausführungen in Abschnitt 5.3.4.

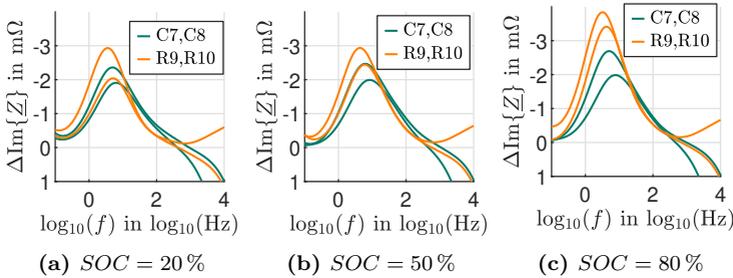


Abbildung 5.27: Δ -EIS für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 82\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

Eine ebenbürtige Beobachtung lässt sich auch für die teilzyklisierten Zellen durchführen, siehe Abbildungen 5.27a, 5.27b und 5.27c. In diesen Grafiken ist ebenso das Anwachsen des Ausschlags über die Ladezustände ersichtlich, als auch die Tatsache, dass die Spitze für die Zelle **R10** stets am höchsten ist und der größte Abstand bzw. Unterschied zwischen den mit Rippleströmen und konventionell zyklisierten Zellen für einen Ladezustand von $SOC = 80\%$ am deutlichsten ausgeprägt ist.

Aufgrund des Fokus auf einen einzigen Prozess lassen sich die unterschiedlichen Entwicklungen zwischen den Zellen bei der Einzelbetrachtung aller Δ -EIS-Analysen für die teilzyklisierten Zellen sogar noch etwas besser sehen als zuvor in Abbildung 5.23. In den Unterabbildungen 5.28a bis 5.28d wird dies sichtbar. So zeigt sich auch hier erneut das leicht ausreißende Verhalten von Zelle **R10**. Einen weiteren Informationsgewinn erbringen diese Bilder nach Auswertung der DRT allerdings nicht, aber es gehen auch kaum wesentliche Informationen verloren, sodass grundsätzliche Aussagen durch die Δ -EIS-Methode sehr zügig und mit sehr wenig notwendiger Rechenleistung erlangt werden können. Schließlich müssen einzig simple Subtraktionen zwischen den Messwerten ausgeführt werden. Folglich erscheint die Methode als ein einfacher, schneller und robuster Weg, um erste Informationen über den Alterungszustand der Zellen zu erfahren.

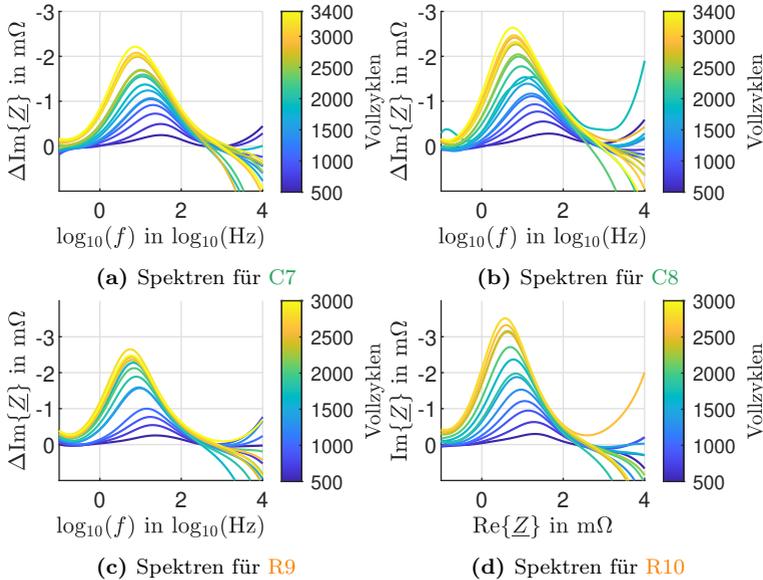


Abbildung 5.28: Vollständige Darstellung aller Δ -EIS für die teilzyklisierten Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

5.3.6 Post-Mortem-Analyse

Zum Abschluss der Alterungstests sind alle Testzellen unter Argonatmosphäre behutsam geöffnet worden, um sie ersten optischen und lasermikroskopischen Untersuchungen zu unterziehen, wobei die Zellen im Normalfall nach dem letzten Check-Up zuvor noch entladen worden sind. Da einige Zellen während der Zyklisierungstests mit einem nachträglich nicht mehr feststellbaren Ladungszustand ausgefallen sind und nicht mehr entladen werden konnten, ist bei diesen ggf. die Vergleichbarkeit eingeschränkt, sodass auch in diesem Abschnitt einzig gut ablesbare Trends und Unterschiede hervorgehoben werden sollen. Daneben beschränkt sich die Untersuchung, vergleichbar mit [56, 55, 66] auf die Graphitanoden, da auch in dieser Arbeit mit den verfügbaren Mitteln kein wesentlicher Alterungsmechanismus an den Kathoden feststellbar ist.

Makroskopische Betrachtung

Nach dem Öffnen der Zellen, vgl. dazu Abschnitt 4.2.6, werden die einzelnen Schichten auseinander gerollt und voneinander getrennt. Dabei

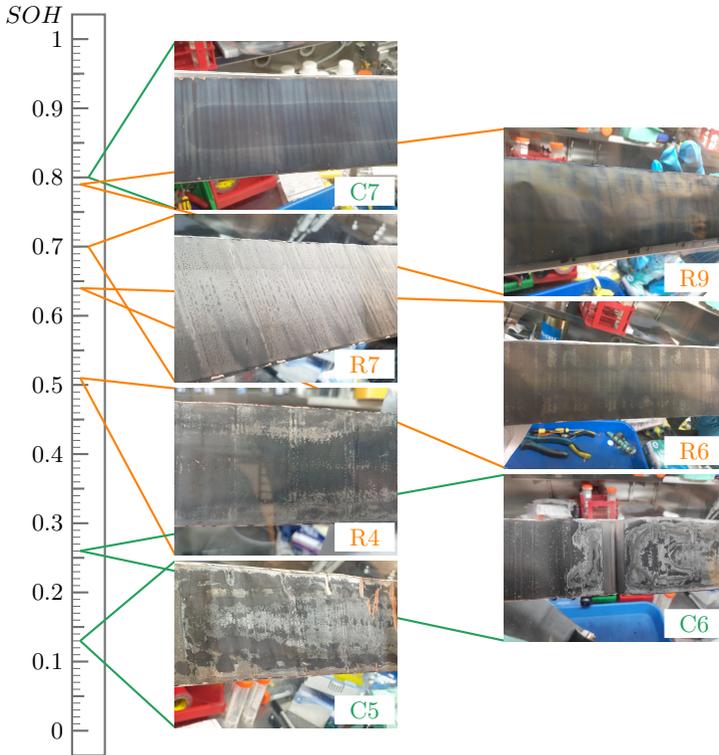


Abbildung 5.29: Beispielhafte Aufnahmen der Anoden verschiedener Zellen unmittelbar nach dem Öffnen unter Argonatmosphäre

fällt ein Hauptaugenmerk auf die Beschaffenheit der Anoden, deren Fotografien für einige exemplarisch gewählte Zellen in Abbildung 5.29 in absteigender Abfolge ihres *SOH* beim letzten Check-Up dargestellt sind. In guter Übereinstimmung mit [55, 66] oder [194] zeigt sich bei den Zellen, deren *SOH* noch über 60 % liegt, die typische Ausbildung eines Streifens in der mittleren Region der Anode, um den herum es zu unregelmäßigen Ablagerungen kommt. Dies dürften zum einen noch nicht ausgewaschene Elektrolytreste, ungleiche Ladungsverteilungen, siehe [194] oder Anfänge von Lithiumplating sein. Im Allgemeinen ist zudem die regelmäßig wiederkehrende Ausbuchtung durch den lokal erhöhten Druck durch den Ableiter zu erkennen, wodurch gemäß [99] oder [195] vermehrt Plating

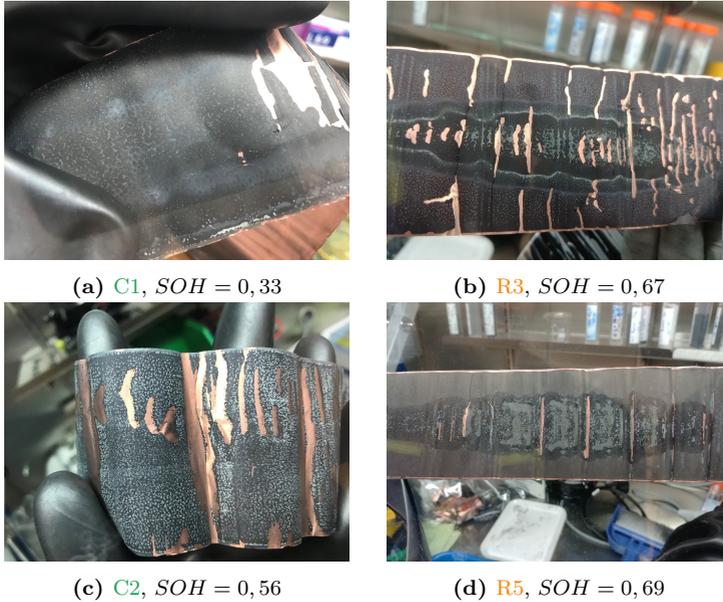


Abbildung 5.30: Beispielbilder der Anoden der Zellen C1, C2, R3 und R5 mit deutlich sichtbaren Deckschichten und abgelätterttem Elektrodenmaterial

an diesen lokalen Druckstellen entstehen kann. Insgesamt zeigen die Zellen mit sinkendem SOH einhellig eine deutlich steigende Bildung inhomogener Deckschichten und damit Verringerung der Materialintegrität, vergleichbar mit den fotografierten Anoden in [196]. Gerade die stark gealterten Zellen R4, C5 und C6 zeigen breite, metallisch schimmernde Flächen, die auf Ablagerungen metallischen Lithiums bzw. durch Elektrolytbestandteile reduzierte Lithiumverbindungen, siehe [66], hindeuten.

Ein deutlicher Unterschied zwischen konventionell bzw. mit Stromrippeln zyklisierten Zellen, lässt sich jedoch nicht herausarbeiten, bzw. reihen sich die makroskopischen Alterungserscheinungen gemäß ihres SOH gut in die Abstufung ein. Hinsichtlich der bisherigen Auswertung der elektrischen Messdaten verwundert dies jedoch kaum, da dies mit der durchgehenden Feststellung, dass vergleichbare Alterungszustände auch vergleichbare Messergebnisse bei den Alterungsparametern ergeben, übereinstimmt. Zusätzlich wird der Vergleich durch die teilweise deutlich voneinander abweichenden Restkapazitäten zum Zeitpunkt der Zellöffnung erschwert.

Die Bildung deutlicher, metallfarbener Deckschichten gehen zumeist mit dem in [55] beobachteten starken Abblättern des Anodenmaterials vom Ableiter einher und ist ebenso in den Fotografien in Abbildung 5.30 für beide Zyklisierungsarten gleichermaßen zu sehen, wobei die Bildung der Schichten für die mit Stromrippeln zyklisierten Zellen mehr im mittleren Bereich stattfinden und deutlich weniger homogen verteilt bzw. flächiger statt punktförmig sind. Vermutlich hängen das Abblättern des Materials mit der Beobachtung des Austrocknens des Elektrolyten im Bereich nichtlinearer Alterung und somit der Begünstigung von Lithium-Plating bei hohen Temperaturen zusammen, vgl. [66] oder [107]. Jedoch findet auch dieses Verhalten unabhängig von der Zyklisierungsmethode statt und es ist aufgrund der Langlebigkeit der Zellen R4 sowie R6 bei gleichzeitigem Ausbleiben bzw. erst deutlich späterem Auftreten dieser starken Deckschichtbildung kaum davon auszugehen, dass die besagten, nicht punktförmigen Bereiche systematisch mit den alternierenden Strömen zu tun haben.

Untersuchung mit bifokalem Lasermikroskop

Die rein makroskopische Analyse der Graphitelektroden der geöffneten Zellen kann durch die lasergestützte Oberflächenanalyse und ein optisch mit Faktor 150 vergrößertes Lichtmikroskopbild des *Keyence VK-X200* bestätigt werden.

So stellen die Unterabbildungen 5.31a bis 5.31f in Abbildung 5.31 einen Vergleich zwischen den konventionell und mit dem Halbbrückenzyklisierten zyklisierten Zellen C5 sowie R4 her. Beide Zellen zeigen die u. a. auch in [55, 81] oder [197] und [198] beobachtete, typische, großflächige Ausbreitung einer als moosartig beschreibbaren Oberflächenstruktur, die sich auf die Graphitpartikel legt, die darunter liegende, pflastersteinartige Struktur jedoch z. T. weiterhin erkennen lässt. Es ist unklar, ob die in den unteren Bildern für Zelle R4 aufgerissene Deckschicht durch das Öffnen der Zelle oder das Zyklisieren entstanden ist, jedoch lässt sich daran im Höhenprofil in Abb. 5.31 gut erkennen, dass die dichte Schicht tatsächlich auf den weitestgehend intakten Graphitpartikeln aufliegt. Am oberen Bildrand der Darstellungen für Zelle C5 kommt zudem die metallisch schimmernde, deutlich dichtere Deckschicht hinzu, wie sie auch in [55, 66] oder [197] zu beobachten ist. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit sind dort die Ablagerungen des irreversiblen Platings zu sehen. Auch wenn die Diskussion über den tatsächlichen Nachweis von metallischem Lithium weiterhin im Gange ist, so zeigt eine in [199] erst kürzlich veröffentlichte

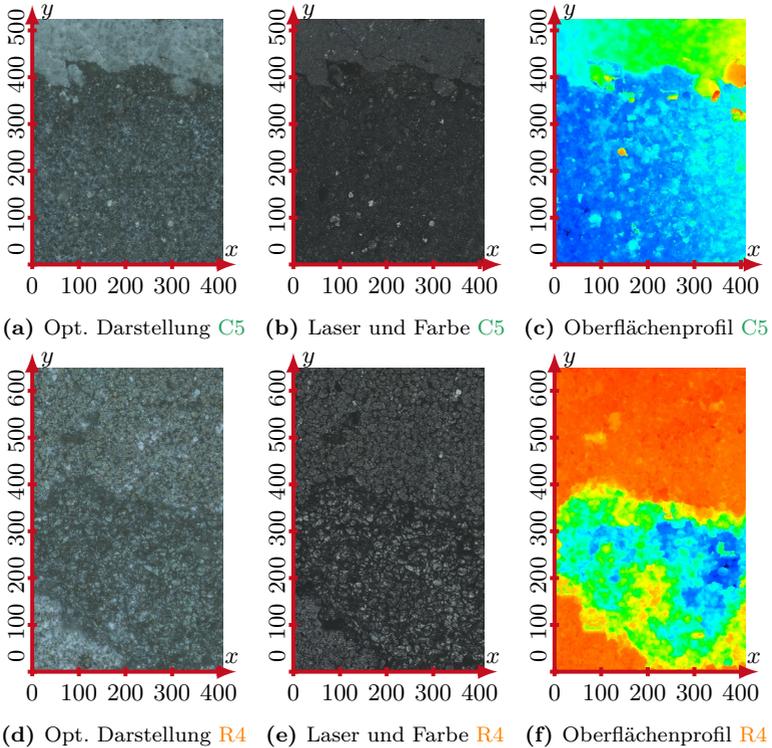


Abbildung 5.31: Vergleich exemplarischer Materialproben der Anoden der Zellen C5 und R4 mit deutlich sichtbarer Deckschichtbildung. Achseneinteilung in μm .

Studie einen Nachweis von Lithium durch Spektralanalyse des durch einen Laser abgetragenen Anodenmaterials gealterter Lithium-Ionen-Zellen und bestätigen damit den Zusammenhang zwischen den metallischen Ablagerungen und dem Vorhandensein von metallischem Lithium.

Der Miteinbezug des in Abbildung 5.32 durchgeführten Vergleichs zwischen den Zellen C2 und R3, die jeweils bei deutlich geringerem Kapazitätsverlust als dem von Zelle C5 ausgefallen sind, zeigt deutlich, dass der direkte Zusammenhang zwischen der zumindest lokal starken Deckschichtausprägung und dem Kapazitätsverlust nicht unbedingt deutlich sein muss, sondern dass offenbar lokale Inhomogenitäten zu Stellen mit deutlicher Deckschichtbildung führen, wie es u. a. auch durch [99] oder

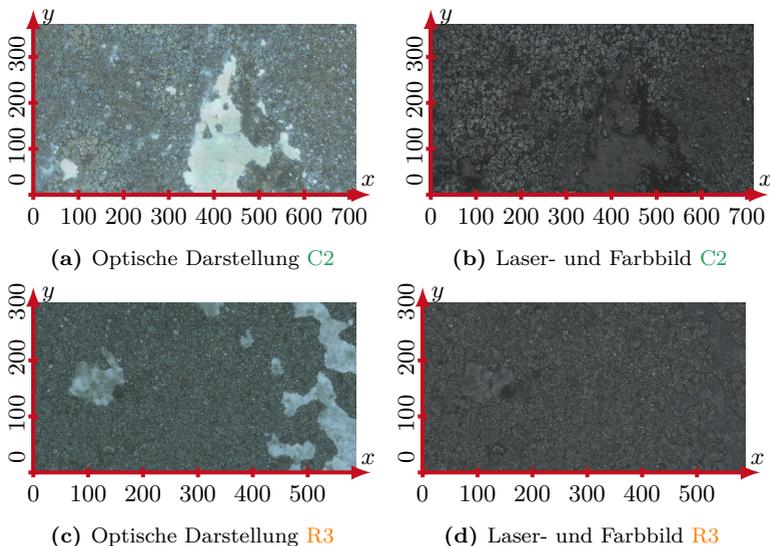


Abbildung 5.32: Vergleich exemplarischer Materialproben der Anoden der Zellen C2 sowie R3 mit einer deutlich sichtbaren, fein strukturierten Deckschichtbildung sowie deutlich dichterem, punktuellen, metallisch schimmernder Ablagerungen. Achseneinteilung in μm .

[195] gezeigt worden ist. Die in [66] diskutierten, lokalen Überladungen und daraus resultierendem Plating könnten grundsätzlich durch die alternierende Stromform und damit hypothetisch wahrscheinlichere inhomogenere Stromverteilungen erklärt werden, jedoch bestätigen die Untersuchungen diesen Umstand nicht.

Wenn dem so wäre, so ließe sich die Erwartung formulieren, dass sich Resultate dieser hypothetischen Inhomogenitäten in den Elektrodenstrukturen der mit dem Halbbrückenzyklisierten teilzyklisierten Zellen wiederfinden. Ein Blick auf die Gegenüberstellung der teilzyklisierten Zellen C7 und R9 zeigt, dass diese Hypothese zumindest für Teilzyklen kaum standhält. Beide Zellen zeigen keinerlei unter dem Lasermikroskop sichtbaren Deckschichten wie die Zellen zuvor und verfügen über eine äußerst intakte Graphitstruktur, die der einer neuwertigen Zelle, siehe Abbildung 4.8a, gleicht. Kleinere Abweichungen im Höhenprofil, siehe Unterabbildungen 5.33c und 5.33f, und in der Färbung der optischen Darstellung, siehe Unterabbildungen 5.33a und 5.33d, entstehen durch zum einen durch die

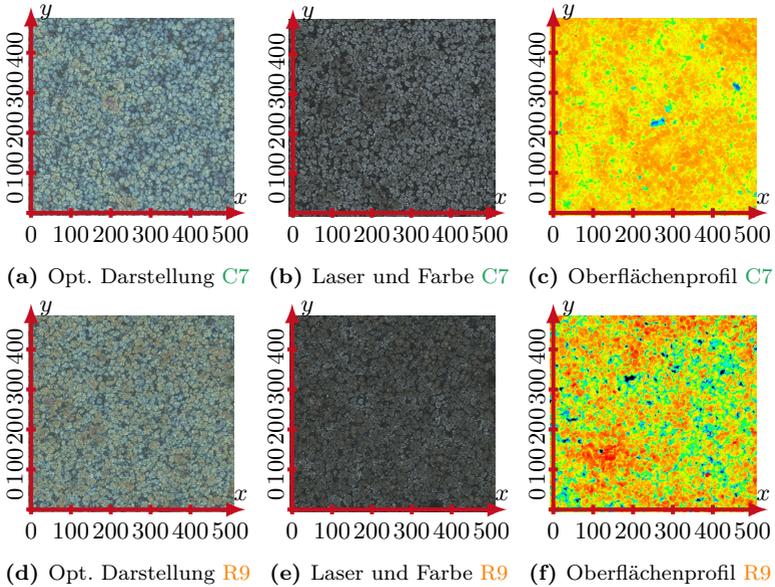


Abbildung 5.33: Vergleich exemplarischer Materialproben der Anoden der Zellen C7 sowie R9 ohne deutlich sichtbare Deckschichtbildung und Erhalt der Integrität der Graphitpartikel. Achseneinteilung in μm .

relative Messmethode des Höhenprofils ohne absoluten Nullpunkt sowie durch die nie ganz identische Wahl der Proben. Die leicht andere Färbung der Probe für Zelle R9 könnte schlicht durch stärkere Elektrolytreste hervorgerufen worden sein. Unterschiedliche Teilladungen werden aufgrund der deutlich anderen Farben geladener Teilchen, verglichen mit [55, 66] oder [197], und die vorherige Entladung als unwahrscheinlich angesehen.

5.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Nach dieser ausführlichen und vergleichenden Analyse zwischen den Alterungsverhalten der durch einen konventionellen Zelltester und durch die Halbbrückenzyklisierung zyklisch gealterten Zellen bleibt die Frage, inwieweit sich die Ergebnisse prägnant und hinsichtlich der Frage nach systematischen Unterschieden zusammenfassen lassen. Dafür werden die Beobachtungen über den Kapazitätsverlauf, der Einfluss des Zyklisierens auf das Polarisationsverhalten der Zellen, die Auffälligkeiten während der

Zyklisierungsvorgänge selbst und die Post-Mortem-Analyse kritisch eingeordnet.

Kapazitätsverlauf

Der Kapazitätsverlust und der davon direkt abgeleitete *SOH* der Zellen bilden die Grundlage aller weiteren vergleichenden Alterungsuntersuchungen und werden auch in verschiedensten Anwendungen als eine der zentralen Größen zur Bewertung der Zellenperformance wie beispielsweise die Reichweite eines Elektrofahrzeugs herangezogen. Somit fällt diesen Größen eine herausragende Bedeutung zu, d. h. ein Auftreten systematischer Unterschiede zwischen den Zyklisierungsarten beim Kapazitätsverlust zöge direkte Konsequenzen für die Anwendung nach sich.

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigt sich durchgehend und unabhängig von der Zyklentiefe, dass die Abweichungen zwischen den Zyklisierungsmethoden erst nach einer gewissen Dauer sichtbar werden. So lassen sich für die teilzyklisierten Zellen erst bei einem $SOH \approx 92\% - 93\%$ und für die vollzyklisierten Zellen bei einem $SOH \approx 75\%$ Unterschiede feststellen. Anfangs bewegen sich die mit Vollzyklen zyklisierten Zellen sehr gleichförmig. Die aus der Automobilindustrie stammende Grenze bei $SOH = 80\%$, siehe [95], wird unabhängig von der Zyklisierungsart schon nach nur knapp Zweihundert äquivalenten Vollzyklen erreicht, bevor die Unterschiede zunehmend sichtbar werden. Entgegen der Intuition, dass die Stromrippel zu einer beschleunigten Alterung führen müssten, und den diese Intuition bestätigenden Ergebnisse der teilzyklisierten Zellen, lässt sich eine Verlangsamung der Alterung feststellen. Abgesehen von den spontanen Zellausfällen, deren genaue Ursache nicht geklärt werden konnte, deren Trends jedoch kaum die Erwartung eines abweichenden Verhaltens zulassen, erleiden ausschließlich die konventionell zyklisierten Zellen im Zeitrahmen der Alterungstests den in anderen Veröffentlichungen, u. a. [101], geprägten Begriff des „Sudden Death“, d. h. einen abrupten, massiven Verlust an Kapazität durch umfassendes Lithium-Plating. Darüber hinaus knicken die Kurven im einem *SOH*-Bereich ab, den die mit Stromrippel zyklisierten Zellen ebenso durchlaufen, ohne merklich abzuknicken. Die nicht allzu große Anzahl an untersuchten Zellen lässt zwar keine noch genauere Quantisierung zu, jedoch kann auch aufgrund der geringen Zellstreuung zu Beginn der Tests, siehe Abbildung 5.1, davon ausgegangen werden, dass hier ein systematischer Zusammenhang gefunden worden ist.

Polarisationsverhalten

Ähnlich intuitiv wie zuvor sollte sich demnach die Entwicklung der Kapazität im Polarisationsverhalten widerspiegeln. Jedoch zeigen weder der Verlauf des Innenwiderstands, noch die differentielle Spannungsanalyse oder die Analyse der Spektren durch Ortskurven, DRT bzw. die Δ -EIS-Methode systematische Unterschiede zwischen den Zyklisierungsarten. Anders ausgedrückt: Bei gleichem *SOH* ähneln sich die Alterungserscheinungen - unabhängig von der Zyklisierungsart. Gleichwohl zeigen alle Grafiken, in denen Parameterverläufe über den gesamten Alterungsverlauf aufgetragen worden sind, auch die ausreißenden Parameter der abrupt stark alternden Zellen, was am besten in der Gegenüberstellung der Widerstandsverläufe in den Unterabbildungen der Grafik 5.8 sichtbar wird.

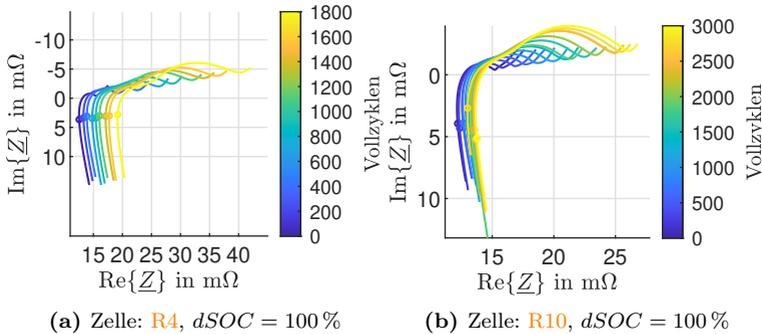


Abbildung 5.34: Beispielhafte Impedanzspektren der Zellen R4 und R10 mit Markierung der Schaltfrequenz im Spektrum

In den Abbildungen 5.34a und 5.34b sind erneut die Spektren über die Vollzyklen für zwei exemplarisch gewählte Zellen wie in Abschnitt 5.3.3 dargestellt. Zusätzlich ist die Lage der Schaltfrequenz von $f_S = 5\text{ kHz}$ in jedem Spektrum eingezeichnet und liegt stets relativ deutlich im induktiven Bereich. Es ist kaum verwunderlich, dass eine Schaltfrequenz, die im induktiven Bereich und damit außerhalb des Frequenzbereichs der Polarisierungseffekte, $f \leq 1\text{ kHz}$, liegt, kaum Einfluss auf die damit verbundenen Alterungsmechanismen hat. Dies bestätigt die Aussagen, die u. a. in [111] oder [113] getätigt worden sind. Auch diese Arbeit bestätigt, dass ein womöglicher, direkter Einfluss von Stromrippeln mit anwendungstypischen und sich damit im induktiven Bereich befindlichen Schaltfrequenzen größtenteils durch die Doppelschicht kompensiert wird und somit ggf. üb-

rig bleibende, marginale Einflüsse durch die weitaus größeren Faktoren, vorrangig Zyklentiefe und Temperatur, überlagert werden. Die Abweichungen zwischen den Zyklisierungstypen beim Kapazitätsverlauf müssen demnach aus anderen, im Betrieb auftretenden, aber nicht zwangsläufig zu gesteigerter Alterung führenden Phänomenen resultieren.

Auffälligkeiten im Lade- bzw. Entladeverlauf

Die Gegenüberstellung der Lade- und Entladeverläufe zeigt, dass während einer vollständigen Entladung und Ladung mit rippelförmigen Strom weniger Ladung umgesetzt wird, da die Zellen aufgrund gesteigerter Diffusionsüberspannungen im Bereich niedriger Ladezustände die zuvor definierte Ober- bzw. Unterspannungsgrenze schneller erreichen. Dass die Diffusionsüberspannungen hier die größte Rolle spielen müssen, resultiert daraus, dass die Einflüsse der Polarisationsüberspannungen bei den verglichenen Zellen nahezu gleichförmig, bzw. einzig parallelverschoben verlaufen. Zudem treten die Unterschiede im Falle der Entladung erst, bzw. im Falle der Ladung schon und beiderseits exklusiv bei niedrigen Ladezuständen auf. Dabei korreliert die Intensität des Rippels im Verhältnis zur Restkapazität mit der Entlade- bzw. Ladedauerdifferenz, d. h. Stromrippel und erhöhte Überspannung hängen miteinander zusammen.

In [44] wird vermutet, dass hohe Schaltfrequenzen zu inhomogenen Stromverteilungen und damit ggf. zu stärkerer Alterung führen. Diese Arbeit legt nahe, dass derartige Inhomogenitäten tatsächlich existieren, diese jedoch aufgrund der geringeren Zellausnutzung zu verringerten Alterungsraten führt. Eine genauere Analyse von [200, 201, 202] zeigt, wie diese hohen Überspannungen bei niedrigen Ladezuständen entstehen können und dass die beschränkte Aufnahmefähigkeit des Graphitgitters bei geordneten Phasenübergängen, wie sie in diesem Ladezustandsbereich auftreten, dabei eine wesentliche Rolle spielt. Eine genaue Validierung dieses Zusammenhangs kann in dieser Arbeit jedoch nicht geleistet werden. Grundsätzlich lässt sich jedoch festhalten, dass hochfrequente Stromrippel zumindest bei Vollzyklen zu einer Veränderung des Betriebsverhaltens führen und die daraus resultierende, insgesamt langsamere Alterung primär mit der unbeabsichtigt verringerten Zyklentiefe und nicht direkt mit dem Stromrippel als solchen zu tun hat.

Post-Mortem-Analyse

Wegen der o. g. Eckpunkte ist es kaum zu erwarten gewesen, dass die expliziten Effekte des Stromrippels sichtbar werden. Schließlich deuten

die Messungen nicht auf andere bzw. anders verteilte, sondern lediglich auf später bzw. vermindert einsetzende Alterungseffekte hin. Sollten die Effekte vollständig reversibel sein, so könnten sie ohnehin nur in-situ, vergleichbar mit [196], sichtbar gemacht werden. Die Post-Mortem-Analyse wird zusätzlich durch die Tatsache erschwert, dass sich die Zellen beim Öffnen in teilweise weit voneinander abweichenden Alterungszuständen befunden haben. Ein deutlich größeres Testsample, die alle bei vergleichbaren Alterungszuständen geöffnet werden und dies nicht zwangsläufig am Ende der prognostizierten Lebensdauer, wirkte systematisierend.

Kurzfasit

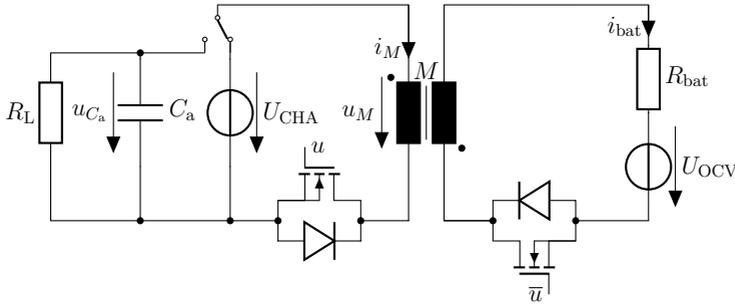
Insgesamt ordnen sich diese Ergebnisse, bezogen auf den nur sehr eingeschränkten, direkten Zusammenhang zwischen Stromrippel und Zellalterung, gut in die vorhandene Literatur, siehe Abschnitt 2.3.4, ein. Es ist also nicht davon auszugehen, dass zumindest dreiecksförmige Stromrippel bei kontinuierlicher Stromführung und relativ hoher Schaltfrequenz einen wesentlichen Einfluss auf die Zellalterung besitzen. Sie können sich jedoch auf die Leistungsfähigkeit während der Anwendung auswirken.

Weitere Messungen müssen zeigen, ob sich dieses Bild bestätigt. Bei diesen Messungen muss jedoch darauf geachtet werden, dass eine Vielzahl an Parametern, u. a. Schaltfrequenz, mittlere Stromrate, Zellzusammensetzung und -typ sowie unterschiedliche Ladezustandsbereiche, einen Einfluss besitzen können.

Eine naheliegende Möglichkeit, genau einen Parameter zu variieren, wäre es, mittels eines alternativen Zyklisierers die grundsätzliche Form des Stromrippels zu variieren. Es wäre durchaus denkbar, dass pulsierende Ströme, wie sie beispielsweise jeweils an den Seiten höherer Spannung eines Tiefsetzstellers bzw. Hochsetzstellers auftreten, einen größeren Einfluss auf die zuvor untersuchten Effekte haben könnten. Eine mögliche Schaltung, bei der die angeschlossene Zelle stets pulsierenden Strömen ausgesetzt ist, ist der bidirektionale Sperrwandler. In diesem Kapitel werden sein Aufbau kurz vorgestellt und die damit durchgeführten Alterungstests untersucht sowie ausgewertet. Eine Vielzahl der grundlegenden Konzepte zur Realisierung eines Zyklisierers auf Basis des Sperrwandlers basieren auf einer am Fachgebiet „Elektrische Energiespeichertechnik“ erstellten Masterarbeit der damaligen Studentin Bolormaa Große, siehe [203]. In dieser Arbeit ist ebenso die Inbetriebnahme eines Prototyps zum Zwecke der Batteriezyklisierung skizziert.

6.1 Modell des Sperrwandlers

In Abbildung 6.1 ist ein funktionales Ersatzschaltbild des Zyklisierers aufgezeichnet und dient als Grundlage für die nachfolgende Entwicklung des Modells und der Stromregelung. Wie zuvor wird die Zelle, die in dieser Abbildung schon dem Regelungsersatzschaltbild aus Abbildung 3.6, siehe Abschnitt 3.2, entspricht, über eine 12 V-Spannungsquelle geladen und durch Umlegen des als in der praktischen Ausführung als Mosfet ausgeführten Schalters auf der linken Seite über einen Widerstand R_L entladen. Dieser ist zur Erhaltung einer nahezu konstanten Ausgangsspannung $u_{C_a} \approx U_{C_a}$ mit einem Glättungskondensator C_a versehen. Durch das periodische Ab- bzw. Anschalten der Schalter ergeben sich in den jeweiligen Betriebsmodi die pulsierenden Verläufe des Batteriestroms, die in den Unterabbildungen 6.1b und 6.1c schematisch und nicht unbedingt maßstabsgetreu skizziert sind.



(a) Schematischer Schaltungsaufbau mit einfachem Batteriemodell



(b) Stromverlauf beim Laden



(c) Stromverlauf beim Entladen

Abbildung 6.1: Ersatzschaltbild und schematische Stromverläufe des Sperrwandlers in Lade- und Entladerichtung

Durch den gegenläufigen Wicklungssinn der einzelnen Transformatorspulen wird das in Abschnitt 2.4 in Gleichung (2.7) formulierte, stationäre Übertragungsgesetz aufgrund der dadurch herbeigeführten Spannungsrichtungsänderung auf Sekundärseite zu

$$U_{\text{bat}} = \frac{N_2}{N_1} \frac{D}{1-D} U_{\text{CHA}}, \quad (6.1)$$

wobei mit U_{bat} die Klemmenspannung der Zelle bezeichnet ist. Der Tastgrad D bezeichnet weiterhin das Verhältnis der Einschaltzeiten der beiden Transistoren auf Primär- und Sekundärseite. Das Verhältnis N_1/N_2 aus der Anzahl an Primärwindungen N_1 und der an Sekundärwindungen N_2 wird meist als Übersetzungsverhältnis \ddot{u} bezeichnet und gibt unter Annahme eines streufreien und verlustlosen Transformators auch das aus einschlägigen Lehrbüchern wie beispielsweise [204] bekannte Verhältnis

$$\frac{N_1}{N_2} = \ddot{u} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{i_2}{i_1}$$

zwischen den jeweiligen Strömen und Spannungen der Primär- bzw. Sekundärseite an. Zusätzlich gelten für die Kopplungsinduktivität M und

die Selbstinduktivitäten L_1 und L_2 der jeweiligen Wicklungen die an dieser Stelle nicht hergeleiteten, sondern lediglich wiedergegebenen Zusammenhänge

$$\ddot{u} = \frac{L_1}{M} = \frac{M}{L_2}$$

sowie

$$M = \sqrt{L_1 L_2}.$$

Zudem gilt für die meist, beispielsweise in [120], zur Modellbildung herangezogene Hauptinduktivität aufgrund der Streufreiheit

$$L_h = L_1.$$

Die Annahme eines streufreien und verlustlosen Transformators wird auch während der Modellbildung und Reglersynthese beibehalten.

6.1.1 Laderegelung

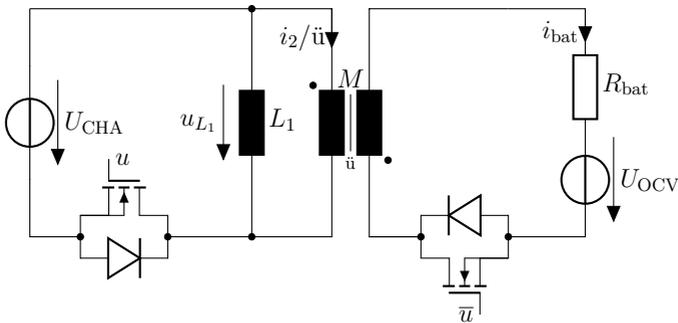


Abbildung 6.2: Ladeschaltung mit verlust- sowie streufreiem Transformator

Das Ersatzschaltbild zur Modellbildung für den Ladevorgang ist in Abbildung 6.2 gegeben. Um den Zusammenhang zwischen der Ausgangsgröße, d. h. dem Batteriestrom i_{bat} , und der Zustandsgröße, d. h. dem Strom durch den Transformator i_1 bzw. i_2 , zu verdeutlichen, wird als Zustandsgröße der Sekundärstrom i_2 verwendet und alle Größen mittels des Übersetzungsverhältnisses auf die Sekundärseite bezogen. Somit ergibt sich die

Systembeschreibung

$$\frac{di_2}{dt} = \frac{U_{\text{CHA}}}{M} u - (1 - u) \frac{\ddot{u}}{M} (i_2 R_{\text{bat}} + U_{\text{OCV}}), \quad (6.2)$$

$$y = i_{\text{bat}} = (1 - u)i_2. \quad (6.3)$$

Als Ruhelage ergibt sich der stationäre Zustand

$$i_{2,s} = \frac{1}{R_{\text{bat}}} \left(U_{\text{CHA}} \frac{1}{\ddot{u}} \frac{u_s}{1 - u_s} - U_{\text{OCV}} \right).$$

Durch Linearisierung dieses bilinearen Systems, siehe [125], folgen die 1×1 -Matrizen

$$\mathbf{A} = -\frac{(1 - u_s)\ddot{u}R_{\text{bat}}}{M}, \quad \mathbf{B} = \frac{1}{M} (\ddot{u}i_{2,s}R_{\text{bat}} + \ddot{u}U_{\text{OCV}} + U_{\text{CHA}}),$$

$$\mathbf{C} = 1 - u_s, \quad \mathbf{D} = -i_{2,s}.$$

Da die Zustandsgröße i_2 im Gegensatz zum Halbbrückenzyklisierer nicht mehr direkt der Ausgangsgröße, dem Batteriestrom, entspricht und auch nicht direkt messbar ist, bietet sich für dieses System eine Ausgangsrückführung an, siehe Abschnitt 2.5.4. Aufgrund der Einfachheit des Systems ist sogar eine vollständig äquivalente Ausgangsrückführung möglich, d. h. es ergibt sich ein Ausgangsregler, der die vorgegebene Dynamik des geschlossenen Regelkreises mit Zustandsregler exakt einhält. Um dieses System mit dieser äquivalenten Ausgangsrückführung zu regeln, wird zuvor eine Zustandsrückführung durchgeführt. Erneut wird dem System der Integrator der Ausgangsgröße

$$\dot{\sigma} = y - r = \mathbf{C}i_2 + \mathbf{D}u - r$$

hinzugefügt, sodass die Ausgangsgröße asymptotisch einen stationären, vorgegebenen Wert r anstrebt. Somit modifiziert sich die Zustandsrückführung aus Gleichung (2.13) aus Abschnitt 2.5.2 zu

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{x}} \\ \dot{\sigma} \end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ \mathbf{C} & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{D} \end{pmatrix} \mathbf{K} \right) \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \sigma \end{pmatrix}$$

mit

$$\mathbf{x} = i_2$$

und wird mit dem Regler

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_1 & k_2 \end{pmatrix}$$

durch Polvorgabe der Pole

$$\begin{aligned} p_1 &= -50 \text{ s}^{-1}, \\ p_2 &= -1000 \text{ s}^{-1}, \end{aligned}$$

die sich als tauglich erwiesen haben, und Anwendung der Ackermannformel, siehe [131], stabilisiert. Um daraus den äquivalenten Ausgangsregler, \mathbf{K}_y , zu berechnen, wird die Matrix

$$\tilde{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} \mathbf{C} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

die auch den Integrator σ beachtet, in die hier reproduzierte Gleichung (2.17),

$$\mathbf{K}_y \mathbf{C} = \mathbf{K},$$

eingesetzt, sodass sich

$$\mathbf{K}_y = \left(\frac{k_1}{1-u_s} \quad k_2 \right) \quad (6.4)$$

als Regler ergibt.

6.1.2 Entladeregelung

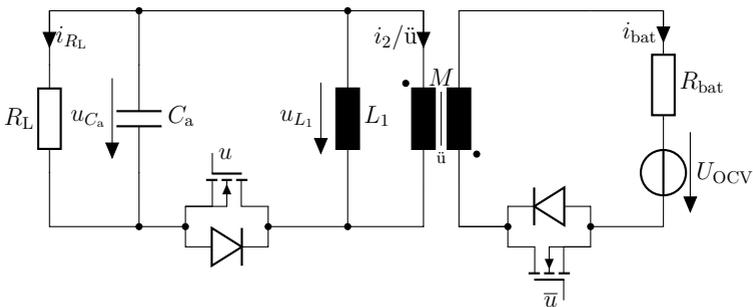


Abbildung 6.3: Entladeschaltung mit verlust- sowie streufreiem Transformator

Das in Abbildung 6.3 gezeigte Ersatzschaltbild zur Modellbildung des Entladevorgangs besitzt, verglichen mit Abbildung 6.2, auf der linken Seite statt einer Spannungsquelle nun ein RC -Glied als passive Last. Somit kommt durch die Spannung u_{C_a} eine weitere Zustandsgröße hinzu. Obwohl der Energiefluss nun von der Sekundärseite zur Primärseite, d. h. von der Zelle zur passiven Last, verläuft, wird an den vorherigen Seitenbezeichnungen und den zugehörigen Bezügen festgehalten.

Daraus ergibt sich das auf die Sekundärseite bezogene Differentialgleichungssystem

$$\frac{di_2}{dt} = \frac{1}{M} (u_{C_a} u - i_2 R_{\text{bat}} \ddot{u}(1-u) + U_{\text{OCV}} \ddot{u}(1-u)), \quad (6.5)$$

$$\frac{du_{C_a}}{dt} = \frac{1}{C_a} \left(-\frac{i_2}{\ddot{u}} u - \frac{u_{C_a}}{R_L} \right), \quad (6.6)$$

$$y = -(1-u)i_2 \quad (6.7)$$

mit den Ruhelagen

$$i_{2,s} = \frac{U_{\text{OCV}} \ddot{u}(1-u_s)}{R_{\text{bat}} \ddot{u}(1-u_s) - \frac{R_L u_s^2}{\ddot{u}}},$$

$$u_{C_a,s} = -\frac{1}{\ddot{u}} R_L i_{2,s} u_s.$$

Wiederum wird dieses System um die Ruhelagen linearisiert, sodass sich die Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{R_{\text{bat}} \ddot{u}(1-u_s)}{M} & \frac{u_s}{M} \\ -\frac{u_s}{C_a \ddot{u}} & -\frac{1}{R_L C_a} \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} -(1-u_s) & 0 \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} \frac{1}{M} (u_{C_a,s} + i_{2,s} R_{\text{bat}} \ddot{u} - U_{\text{OCV}} \ddot{u}) \\ -\frac{i_{2,s}}{C_a \ddot{u}} \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} i_{2,s} \end{pmatrix}$$

ergeben. Durch das Hinzufügen des Integrators $\dot{\sigma}$ lässt sich erneut die Zustandsrückführung aus Gleichung (2.13) erstellen und ein Zustandsregler

$$K = \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \end{pmatrix}$$

mithilfe der Ackermannformel und den empirisch gefundenen Polen

$$p_1 = -500 \text{ s}^{-1},$$

$$p_2 = -700 \text{ s}^{-1},$$

$$p_3 = -800 \text{ s}^{-1}$$

berechnen. Um mit diesem Zustandsregler eine geeignete Ausgangsrück-

führung zu erreichen, wird die hier reproduzierte Gleichung (2.20),

$$\mathbf{K}_y = \mathbf{K}\mathbf{V}\mathbf{W} (\mathbf{C}\mathbf{V}\mathbf{W})^+$$

mit der 3×3 -Einheitsmatrix \mathbf{W} und

$$\mathbf{C} = \tilde{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix},$$

da $\dot{\sigma}$ auch hier ein Teil des Ausgangsvektors ist, wie in Abschnitt 2.5.4 bzw. [131], berechnet. Die Eigenwerte des geschlossenen Kreises der Ausgangsrückführung,

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{x}} \\ \dot{\sigma} \end{pmatrix} = \left(\mathbf{A} - \mathbf{B}\mathbf{K}_y\tilde{\mathbf{C}}^T \right) \mathbf{x}$$

siehe auch Gleichung (2.18), und

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} i_2 \\ u_{C_a} \end{pmatrix}$$

entsprechen nicht den vorgegebenen Polstellen, sondern liegen bei

$$\begin{aligned} \tilde{p}_1 &= -741,6 \text{ s}^{-1}, \\ \tilde{p}_2 &= -482,0 \text{ s}^{-1}, \\ \tilde{p}_3 &= -120,6 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit diesen Werten sind sowohl in der Simulation als auch im praktischen Aufbau zufriedenstellende Ergebnisse erzielt worden.

6.2 Praktischer Aufbau

Im Wesentlichen ähnelt der vollständige Aufbau dem Halbbrückenzyklisierer, siehe Abbildung 3.7 in Abschnitt 3.2.3, wobei auf die Bedienmöglichkeit des Zyklisierers mittels Display und Tastern verzichtet worden ist und einzig Taster zum Ein- bzw. Ausschalten vorhanden sind. Dabei kann der Einschalter während des Betriebs auch zum direkten Wechsel zwischen Laden und Entladen verwendet werden. Die weitere Steuerung und Regelung ist auf dem Evaluationsboard „XMC4500 Relax Kit“, Datenblatt siehe [205] bzw. auf dem darauf befindlichen, ebenso auf dem „ARM Cortex-M4“ basierenden Microcontroller „Infineon XMC4500“, Datenblatt siehe [206], realisiert. Dank der nahen Verwandtschaft zwischen den Microcontrollern wird über die USB-Schnittstelle mit der iden-

tischen Labview-Software, die auch beim Halbbrückenzyklisierer angewendet wird, kommuniziert und somit auf diese Weise die Messung parametrisiert und die Messdaten im Sekundentakt abgespeichert. Erneut versorgt die externe 12 V-Spannungsquelle auch die gesamte Mess- und Hilfselektronik, während das Evaluationsboard über USB direkt versorgt wird.

Die nahe Verwandtschaft zwischen den verwendeten Microcontrollern erlaubt eine fast vollständige und direkte Weiterverwendung der Skripte, auf denen die Steuerung und Regelung des Halbbrückenzyklisierers basiert, sodass die selben Herangehensweisen und die selbe Entwicklungsumgebung, „Infineon DAVE“, verwendet worden ist. Aufgrund der strukturell identischen Regelungsalgorithmen bleiben sogar die wesentlichen Merkmale dieser Teile der Implementierung bestehen, sodass auf Abschnitt 3.2.3 verwiesen wird.

Alle wesentlichen Sensoren befinden sich erneut auf der Sekundärseite, an der auch die Zelle angeschlossen ist. Somit werden auch bei diesem Aufbau der Strom durch die Zelle mit einem auf dem Hall-Effekt basierenden Stromwandler, die Spannung durch eine mit einem Instrumentenverstärker verbundene Vierleitermessung und die Temperatur über einen einfachen Sensor, der sich direkt auf der Zelloberfläche befindet, gemessen, vgl. Tabelle 3.4. Aufgrund der nicht notwendigen Messung der Spannung am Kondensator C_a durch die Ausgangsrückführung, ist auch bei dieser Schaltung auf einen Spannungssensor auf Primärseite verzichtet worden. Für alle weiteren Einzelheiten bezüglich der verwendeten Bauteile und einer genaueren Beschreibung der Hilfselektronik, Simulationen und der Inbetriebnahme sei auf die Abschlussarbeit in [203] verwiesen.

6.3 Ergebnisse der Alterungstests

Im nachfolgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Alterungsmessungen am Sperrwandlerzyklisierer dargestellt. Sie orientieren sich sowohl hinsichtlich der Methoden als auch hinsichtlich der Darstellung der Ergebnisse an Kapitel 5, sodass die Vergleichbarkeit zwischen den Messungen gewährleistet ist. So wird nicht nur der Kapazitätsverlust analysiert, sondern ebenso die Erhöhung des Innenwiderstands, die Auswertung des Polarisationsverhaltens, d. h. DVA, EIS-Messungen und DRT, sowie der Frage nachgegangen, ob die verringerte Ladeakzeptanz aufgrund der Stromrippel auch bei einem auf dem Sperrwandler basierenden Zyklisierer auftritt. Leider ist es nicht möglich gewesen, mehr als zwei Zellen, bezeichnet

mit **F1** und **F2**¹, zu testen, sodass verallgemeinerte Aussagen bzw. statistische Analysen nicht möglich sind. Jedoch lässt sich ggf. auch mit dieser geringen Zellenzahl eine Tendenz ausmachen, worauf zukünftige, erweiterte Alterungstests aufbauen könnten.

Die beiden untersuchten Zellen, die beide vom selben Typ „LG HE4 18650“ Datenblatt siehe [137], wie die zuvor mit dem Halbbrückenzyklisierer und dem konventionellen Zelltester gealterten Zellen sind, siehe Abschnitt 3.1.1, sind mit Vollzyklen zwischen der Ladeschlussspannung U_{\max} und der Entladeschlussspannung U_{\min} gealtert worden. Alle einhundert Vollzyklen sind die Zellen einem Check-Up und jeweils alle zweihundert Zyklen einer Impedanzspektroskopie, siehe jeweils Abschnitt 4.2, unterzogen worden. Zur Post-Mortem-Analyse ist anschließend Zelle **F1** in der Glovebox geöffnet und makroskopisch sowie mit einem Lasermikroskop optisch untersucht worden.

6.3.1 Startparameter

Tabelle 6.1: Startparameter der verwendeten Zellen

Name	Sperrwandler		Verteilung			
	F1	F2	$\bar{x}_{0,F}$	$\bar{x}_{0,HB}$	σ_F	σ_{HB}
C_0 (A h)	2,56	2,51	2,518	2,517	0,02	0,02
$R_{10,0}$ (m Ω)	17,3	17,3	17,1	17,1	0,28	0,27

Die Aufstellung der Startparameter für **F1** und **F2** sowie der Analyse, wie diese Zellen im Vergleich zu den 18 zuvor zyklisierten Zellen, vgl. Abschnitt 5.1, einzuordnen sind, ist in Tabelle 6.1 gegeben, wobei die Größen der zuvor untersuchten Zellen mit dem Subskript „HB“ versehen sind. Die Zellen ordnen sich sowohl beim Innenwiderstand, gemessen nach zehn Sekunden, als auch bei der Startkapazität nur sehr geringfügig oberhalb der Mittelwerte der übrigen Zellen ein, sodass sich die mit dem Subskript „F“ versehenen, statistischen Werte der nunmehr als zwanzig Zellen bestehenden Probe ebenfalls nur kaum geändert haben. Somit liegen die Startparameter dieser Zellen im identischen Bereich wie die übrigen Zellen und bieten somit gute Voraussetzungen für den nachfolgenden Vergleich.

¹Der Buchstabe „F“ leitet sich von der englischen Bezeichnung „Flyback-Converter“ für den Sperrwandler ab.

6.3.2 Kapazitätsverlust

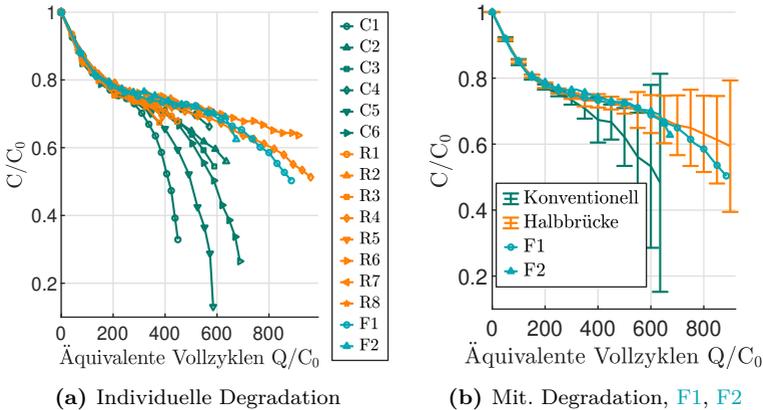


Abbildung 6.4: Kapazitätsverlust der 16 mit Vollzyklen zyklisierten Zellen in individueller und statistischer Darstellung. Das Konfidenzintervall der Fehlerbalken beträgt 2σ . Darstellung der Verläufe von **F1** und **F2** interpoliert auf fünfzig äquivalente Vollzyklen.

Den ersten und wahrscheinlich in praktischen Anwendungen relevantesten Hinweis, ob ein variiertes Stromfluss bzw. ganz allgemein ein Parameter eines Alterungstests einen Einfluss auf das Alterungsverhalten hat, liefert die Analyse des Kapazitätsverlust, die in den Unterabbildungen von Abbildung 6.4 zu sehen ist. Sie basiert auf Abbildung 5.2, wobei auch hier jeder eingezeichnete Punkt in Abbildung 6.4a einer Check-Up-Messung entspricht. Der Kapazitätsverlust der Zellen **F1** und **F2** verläuft erneut bis ca. 75 % relativ steil, um danach abzuflachen, d. h. auch für diese Zellen ist der wurzelförmige Verlauf aus [54, 65] oder [188] sichtbar, denn schlussendlich handelt es sich hier auch um Vollzyklen. Anschließend folgen die Zellen eher dem Verlauf der Zellen, die mit dem Halbbrückenzyklisierer, d. h. ebenso mit schnell geschalteten Strömen, zyklisiert worden sind, wobei sie jedoch zum Ende der Alterungsmessungen tendenziell eher zum auch in [189] beobachteten, starken Abfallen der Restkapazität tendieren, was insbesondere im Verlauf von **F1** sichtbar wird. Diese beiden Aspekte werden in Unterabbildung 6.4b nochmals deutlicher. Dort sind die beiden Zellen **F1** und **F2** über die mittleren Verläufe aufgetragen und folgenden dort deutlich dem mittleren Verlauf der mit dem Halbbrückenzyklisierer gealterten Zellen. Obwohl es sich um die expliziten Verläufe

von **F1** und **F2** handelt, basieren die Markierungen zur besseren Vergleichbarkeit nicht auf den Zeitpunkten der Check-Ups, sondern auf einer Interpolation und sind alle fünfzig äquivalenten Vollzyklen aufgetragen. Da nur zwei Zellen getestet worden sind, ist nicht nur in dieser, sondern auch in den weiteren Darstellungen, die auf den Mittelwerten der vorherig getesteten Zellen basieren, auf eine Darstellung des Mittelwerts verzichtet worden.

6.3.3 Auffälligkeiten beim Entlade- und Ladevorgang

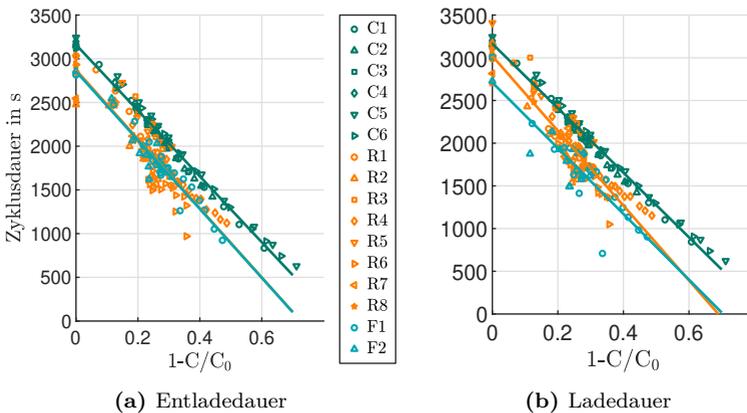


Abbildung 6.5: Entlade- und Ladedauern der jeweiligen Zellen über Kapazitätsverlust mit Regressionsgeraden

Es liegt angesichts der Analyse des Kapazitätsverlusts nahe, dass eine geringere, tatsächliche und anhand der Spannungswerte nicht messbare Zyklentiefe durch verringerte Ladeakzeptanz, die vermutlich durch erhöhte Diffusionsüberspannungen in niedrigen Ladezustandsbereich aufgrund der Stromrippel hervorgerufen wird, auch beim Zyklisieren mit einem Sperrwandler auftritt, denn sonst wäre die zumindest im späteren Verlauf unter einer Restkapazität von rund 75 % beobachtete, im Vergleich zum konventionellen Zyklisieren reduzierte Alterungsrate und insbesondere das Ausbleiben des sehr steilen Kapazitätsverlusts kaum erklärbar. Um dies zu analysieren, sind den Unterabbildungen 5.6a und 5.6b aus Abbildung 5.6 die Entlade- bzw. Ladedauern sowie die zugehörigen Regressionsgeraden über der jeweiligen Restkapazität von **F1** und **F2** hinzugefügt worden und in Abbildung 6.5 dargestellt. Aufgrund der geringen

Zellenzahl wird auf eine genauere, quantitative Analyse verzichtet, jedoch zeigen die Verläufe relativ deutlich, dass die Zyklusdauern der mit Rippelströmen zyklisierten Zellen bei gleicher Restkapazität deutlich kürzer ausfallen und sich zumindest qualitativ im Bereich des Halbbrückenzyklisierers befinden, was der aus dem ähnlichen Verlauf des Kapazitätsverlusts resultierenden Erwartung entspricht.

6.3.4 Widerstandssteigerung

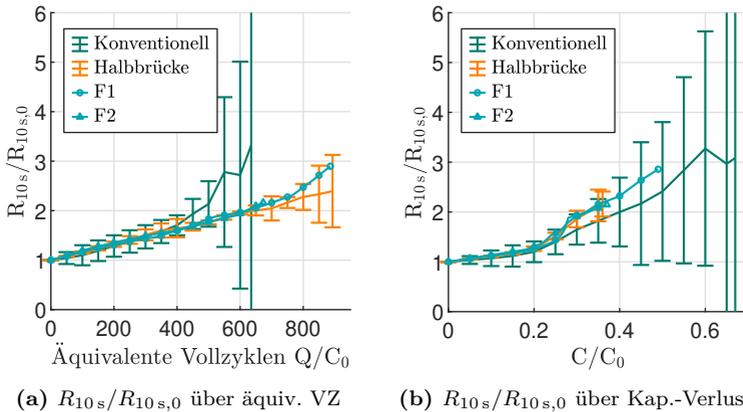


Abbildung 6.6: Relative Widerstandsveränderung bei Zyklisierung mit Vollzyklen, aufgetragen über äquivalenten Vollzyklen und dem Kapazitätsverlust. Das Konfidenzintervall der Fehlerbalken beträgt 2σ . Die Verläufe von **F1** und **F2** sind zur besseren Vergleichbarkeit auf 50 äquivalente Vollzyklen, bzw. 5% Kapazitätsverlust interpoliert.

Die Gleichförmigkeit zwischen Halbbrückenzyklisierer und Sperrwandlerzyklisierer setzt sich auch bei der in Abbildung 6.6 dargestellten und auf Abbildung 5.8 basierenden Untersuchung der Innenwiderstände fort. Die Innenwiderstände von **F1** und **F2** ändern sich über lange Zeit fast genauso wie der mittlere Widerstandswert der mit dem Halbbrückenzyklisierer gealterten Zellen, wobei auch hier **F1** zum Ende in Abbildung 6.6a abknickt. Um zu vermeiden, dass der geringere Anstieg des Innenwiderstands durch die langsamere Kapazitätsdegradation kaschiert wird, werden in Abbildung 6.6b die Widerstandsverläufe über dem Kapazitätsverlust aufgetragen und liefern wie die zugrunde liegende Unterabbildung 5.8b einen weiteren Hinweis, dass der verringerte Kapazitätsverlust eine

geringfügige Verschlechterung der Zellbeschaffenheit überdeckt. Schließlich lässt sich auch bei den Zellen **F1** und **F2** ein in Abhängigkeit von der Restkapazität geringfügig erhöhter Innenwiderstand feststellen bzw. zumindest ein ähnliches Ergebnis wie in Abschnitt 5.3.1 formulieren: Der geringere Ladungsdurchsatz aufgrund des Rippelstroms hat anscheinend zumindest keinen reduzierenden Einfluss auf den Verlauf des Innenwiderstands, was sich im Wesentlichen auch durch die weitere Analyse des Einflusses der Alterung auf die Polarisation auch für den Sperrwandler bestätigen wird.

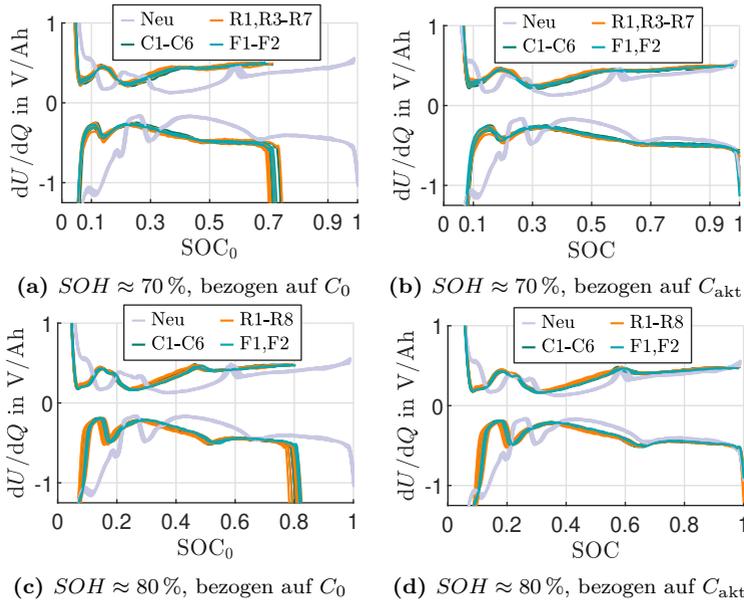


Abbildung 6.7: Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, sowohl bezogen auf die Anfangskapazität C_0 als auch auf die aktuelle Kapazität C_{akt}

6.3.5 Differentielle Spannungsanalyse

Wie in Abschnitt 5.3.2 sind die Verläufe der differentiellen Spannungsanalyse in Abbildung 6.7 mit den in jenem Abschnitt benannten Einschränkungen für alle Zellen bei einem gemeinsamen $SOH \approx 70\%$, bzw. $SOH = 80\%$ auf die Anfangskapazität C_0 sowie in gestreckter Form auf

die Kapazität zum Zeitpunkt des Alterungstests, C_{akt} , bezogen. Es fällt sofort ins Auge, dass auch die mit dem Sperrwandler zyklisierten Zellen keinerlei Unterschiede in Abhängigkeit vom jeweiligen SOH aufzeigen, sodass die Beobachtungen aus Abschnitt 5.3.2 auch auf **F1** und **F2** angewendet werden können, u. a., dass die Veränderung der differentiellen Spannungskurven maßgeblich von der Zyklentiefe bzw. dem zyklischen Über- und Unterschreiten der charakteristischen Anodenpotentialstufen, siehe [66], abhängt, wie es in [55] schon ausführlich beschrieben worden ist. Somit manifestiert sich spätestens an dieser Stelle die im vorherigen Kapitel aufgestellte These, dass ein bestimmter SOH ein gutes Maß zur Abschätzung der Elektrodenbeschaffenheit liefert und zumindest bei ähnlicher Zyklentiefe, d. h. identischen Klemmspannungen während des Zyklisierens weitestgehend unabhängig ist von der Stromform beim Zyklisieren und der Dauer, bis der jeweilige SOH erreicht ist.

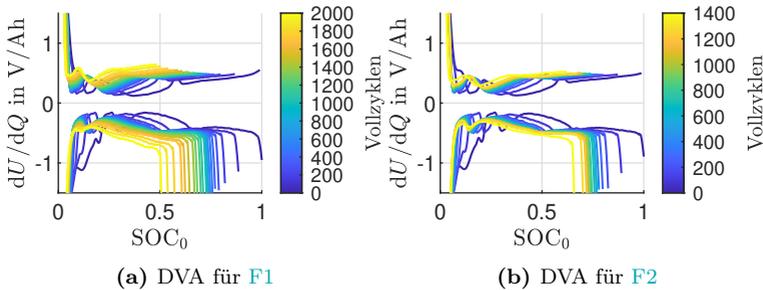


Abbildung 6.8: Vollständige differentielle Spannungsanalyse für die mit dem Sperrwandlerzyklisierten Zellen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0

In den Unterabbildungen 6.8a und 6.8b sind alle DVA-Kurven von **F1** und **F2** dargestellt. Bei beiden Zellen lässt sich ein deutlicher Verlust an zyklisierbarem Lithium im höheren SOC -Bereich und eine Verringerung des Aktivmaterials im niedrigeren SOC -Bereich beobachten, vgl. auch mit [66], wobei der Verlust an zyklisierbarem Lithium durch die Post-Mortem-Analyse in Unterabschnitt 6.3.8 bestätigt bzw. zumindest nahegelegt werden kann.

6.3.6 Impedanzspektroskopie I: Analyse der Spektren

Zur Untersuchung der Spektren auf deutliche Unterschiede der Alterung zwischen den verschiedenen Zyklisierungsmethoden sind den Spektren

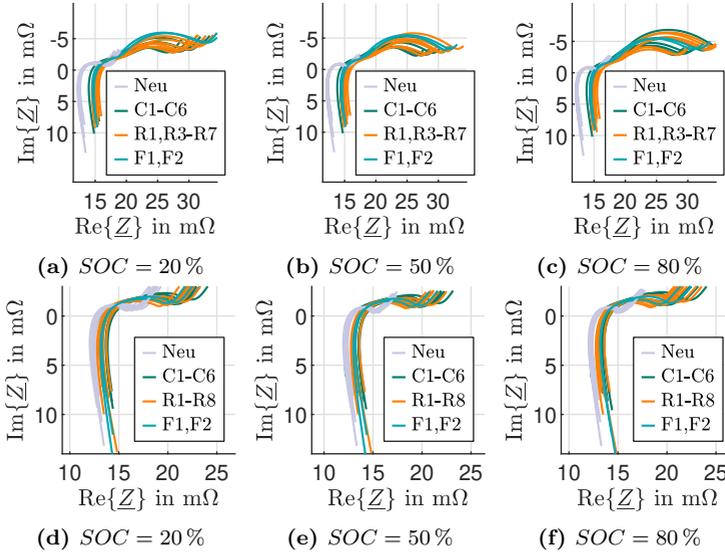


Abbildung 6.9: Auswertung der Spektren für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, oben $SOH_1 \approx 70\%$, unten $SOH_2 \approx 80\%$, bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen, inklusiver der Testergebnisse des Sperrwandlerzyklisierers

aus Abbildung 5.16 die Verläufe der Zellen **F1** und **F2** hinzugefügt worden. Somit sind sich auch in Abbildung 6.9 die Ortskurven in einem Bereich von 100 mHz bis 10 kHz für zwei verschiedene Alterungszustände, $SOH_1 \approx 70\%$ und $SOH_2 \approx 80\%$ sowie zu drei verschiedenen Ladezuständen, $SOC_1 = 20\%$, $SOC_2 = 50\%$ und $SOC_3 = 80\%$, dargestellt. Dabei treten die erwarteten Effekte auf: Für alle Zellen verschlechtert sich die Polarisationsfähigkeit der Elektroden deutlich sichtbar und führt zu der schon in Abschnitt 5.3.3 beschriebenen Beobachtung, dass sich die abgeflachten Halbkreise deutlich verbreitern. Die im Mittel geringfügig gesteigerte Verbreiterung der Halbkreise der Zellen **R1** bis **R7** lässt sich in gewissem Maße auch für die Zellen **F1** und **F2** insbesondere bei $SOC_1 = 20\%$ beobachten und wäre somit ein weiterer Indikator für die in Abschnitt 5.3.3 schon vermutete Verschlechterung der Ladungsträgerverteilung aufgrund von Stromrippeln. Jedoch gilt auch hier, dass der Unterschied aufgrund der Geringfügigkeit und des kleinen Samples kaum als signifikant anzusehen ist und zumindest durch die DRT zusätzlich be-

stättigt werden müsste, siehe nachfolgenden Abschnitt 6.3.7. Die Analyse des hochfrequenten Bereich des Spektrums ergibt keinerlei Unterschiede zwischen den Kurven und somit wird auf die Darstellung der Spektren im hochfrequenten Bereich, vergleiche Abbildung A.2, verzichtet und auf die Darstellung der DRT-Analyse des hochfrequenten Bereichs in Abbildung 6.13b aufgrund der selben Messdatengrundlage für beide Darstellungen verwiesen.

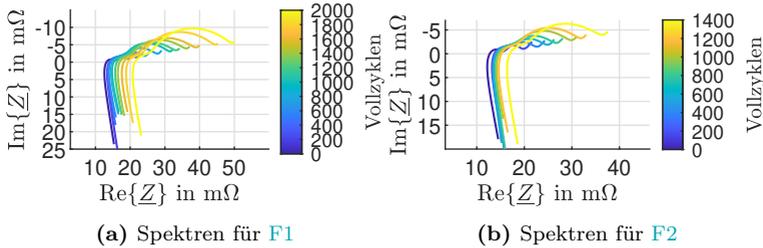


Abbildung 6.10: Vollständige Darstellung aller Spektren für die mit dem Sperrwandler zyklisierten Zellen **F1** und **F2** bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

In den Unterabbildungen 6.10a und 6.10b der Abbildung 6.10 sind alle gemessenen Spektren für die Zellen **F1** und **F2** entlang der Alterung mittels eines Farbverlaufs für einen Ladezustand von $SOC_2 = 50\%$ aufgezeichnet. Auch in dieser Darstellung lässt sich kein weiterführendes Alterungsverhalten erkennen, welches nicht schon zuvor durch die Verläufe der Kapazitätsdegradation und die Steigerungsrate des Innenwiderstands angedeutet worden ist. Während sich der Schnittpunkt mit der reellen Achse, einem Indikator für den Innenwiderstand, für **F1** sehr gleichmäßig nach rechts bewegt, lassen sich für **F2** wie schon in Abbildung 6.6a eine deutlich Zunahme der Steigerungsrate erkennen, d. h. die Abstände vergrößern sich zusehends. Ebenso lässt sich das beschleunigte Abfallen der Restkapazität aus Abbildung 6.4 im Vergleich zu den Zellen **R4** und **R6** und die noch geringere Auswirkung, verglichen mit den Zellen **C5** und **C6**, siehe dazu 5.17, an den Spektren an den entsprechenden Größen der abgeflachten Halbkreise und somit der Polarisationsfähigkeit erkennen. Daraus lässt sich jedoch kaum ein direkter Zusammenhang zur Zyklisierungsmethode feststellen.

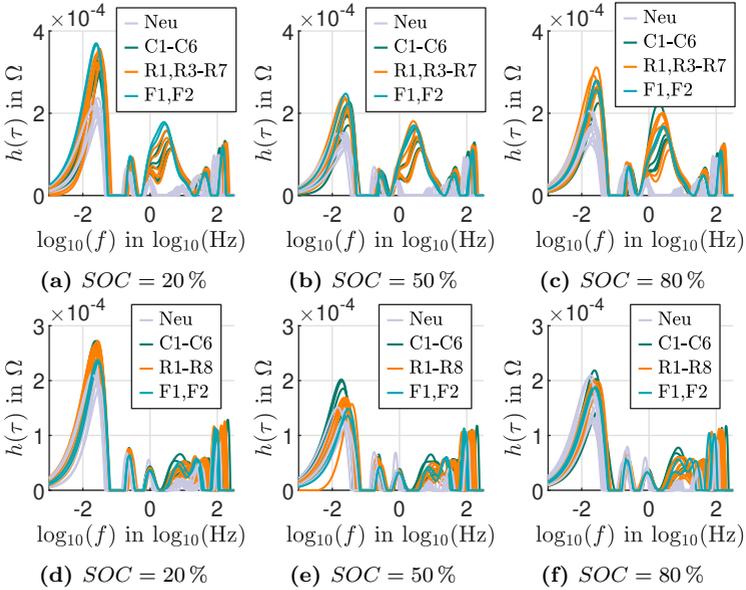


Abbildung 6.11: Auswertung der DRT für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, oben $SOH_1 \approx 70\%$, unten $SOH_2 \approx 80\%$, bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen

6.3.7 Impedanzspektroskopie II: DRT

Um an dieser Stelle die einzelnen Zeitkonstanten der Spektren durch das Analyseverfahren voneinander zu trennen und somit einen womöglichen Einfluss des zyklischen Alterns bzw. der Zyklisierungsmethode auf die einzelnen Bestandteile des Spektrums besser erkennen zu können, wird auf die Spektren in Abbildung 6.9 das DRT-Verfahren angewendet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 6.11 für die gleichen Rahmenbedingungen, d. h. die selben SOH und SOC , gegeben. Die Verschiebung durch unterschiedlich stark gestiegene Innenwiderstände ist in dieser Darstellung kompensiert, sodass sich auch für die Zellen **F1** und **F2** bestätigt, dass die gravierende Verschlechterung der Dynamik erst für einen SOH unterhalb von 80% zum Tragen kommt. Gerade das Wachstum des abgeflachten Halbkreises im Bereich weniger Hertz bzw. die nach [55] beschriebene Herausbildung eines weiteren Anodenprozesses ist in den Abbildungen 6.11a bis 6.11c gut zu sehen. Ebenso ist hier am ehe-

sten in Unterabbildung 6.11a der minimale Unterschied eines größeren abgeflachten Halbkreises zwischen den Zellen **F1** und **F2** im Vergleich zu den übrigen zu sehen. Die zunehmende Verlangsamung der Dynamik des Polarisationsprozesses ist ebenso wieder sichtbar, schließlich wächst das lokale Maximum im Bereich bis circa 10 Hz nicht nur verhältnismäßig am stärksten im Vergleich mit allen übrigen Ausschlägen, sondern wandert zusätzlich noch deutlich nach links.

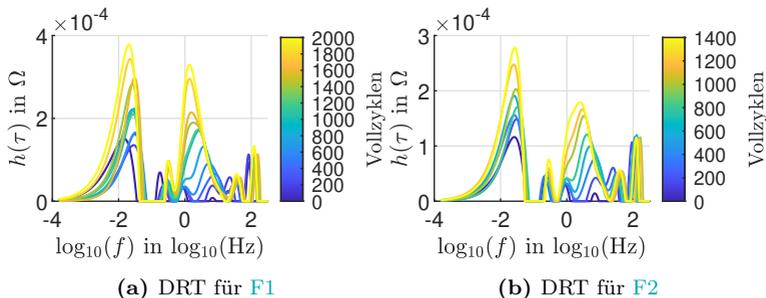


Abbildung 6.12: Vollständige Darstellung aller DRT-Analysen für die mit dem Sperrwandlerzyklisierer vollzyklisierten Zellen **F1** und **F2** bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$

Die Entwicklung aller DRT-Analysen für die Zellen **F1** und **F2**, die in den Abbildungen 6.12a und 6.12b zu sehen sind, zeigt diese Verschiebung des mittleren lokalen Maximums nochmals deutlicher. Die durch die Abbildungen 5.21a und 5.21b entstandene Erwartung, dass sich der steiler werdende Kapazitätsverlust für **F1** wiederholt, kann bestätigt werden. Sowohl das lokale Maximum im mittleren Bereich des Ladungsdurchtritts als auch das lokale Maximum im Bereich des beginnenden, bzw. aus der Sicht steigender Frequenzen endenden Diffusionsasts nimmt zum Ende des Alterungstests deutlich zu. Eine Tendenz zu dieser Entwicklung ist auch für **F2** zu erkennen.

Die Zelle **F1** stellt damit im Verhältnis zum Kapazitätsverlust einen gewissen Ausreißer dar. Von einem anfangs kaum sichtbaren, lokalen Maximum bei ca. 10 Hz wächst dieses deutlich über die bisher für mit Rippelströmen zyklisierten Zellen beobachteten Maxima hinaus und nähert sich deutlicher einer Frequenz von rund 1 Hz an, was an die von einem sehr steilen Kapazitätsverlust geprägten Zellen **C5** und **C6** erinnert. Deren lokale Maxima in diesem Bereich übersteigen das Maximum von **F1** allerdings dennoch deutlich, vgl. Abbildungen 5.21a und 5.21a. Wird dies

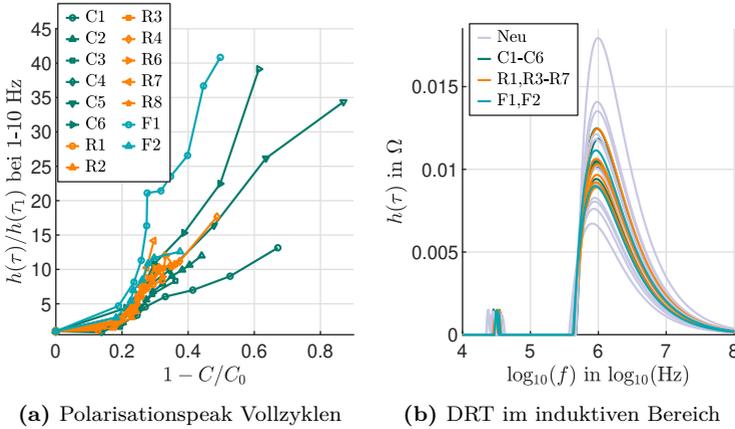


Abbildung 6.13: Auswertung des Maximums bei ca. 1-10 Hz, bezogen auf den Kapazitätsverlust für die vollzyklisierten Zellen sowie Darstellung der DRT für alle vollzyklisierten Zellen im induktiven Bereich bei $SOH \approx 70\%$ und $SOC = 50\%$

jedoch wie in Abbildung 6.13a ins Verhältnis zum Kapazitätsverlust und insbesondere ins Verhältnis zum Startwert dieses lokalen Maximums gesetzt, wird erneut das Ausreißer von F1 deutlich. Da sich der Verlauf für die Zelle F2 ebenso eher am oberen Rand befindet, aber sich keine so deutliche Abweichung feststellen lässt, sollte nur vorsichtig darüber geurteilt werden, inwieweit dies auf die pulsierenden Ströme des Sperrwandlers zurückzuführen ist. Vollständig ausschließen lässt sich dies jedoch nicht, da die Zellen ansonsten ein relativ erwartbares und nicht auf eine starke, aber anfangs unsichtbare Fertigungstreuung hinweisendes Alterungsverhalten aufweisen. Größere Klarheit in dieser Frage können nur weitere dahingehende Messungen erreichen.

Abschließend ergibt die Analyse der DRT im hochfrequenten Bereich, siehe Abbildung 6.13b, keine systematischen Unterschiede, sondern unterstreicht die bisherigen Untersuchungen dieses Bereichs erneut, denn ohne verfälschende Verschiebungen durch den Innenwiderstand erscheint es, dass der hochfrequente Bereich weitestgehend unabhängig von der Zellalterung ist und kaum Veränderungen aufweist.

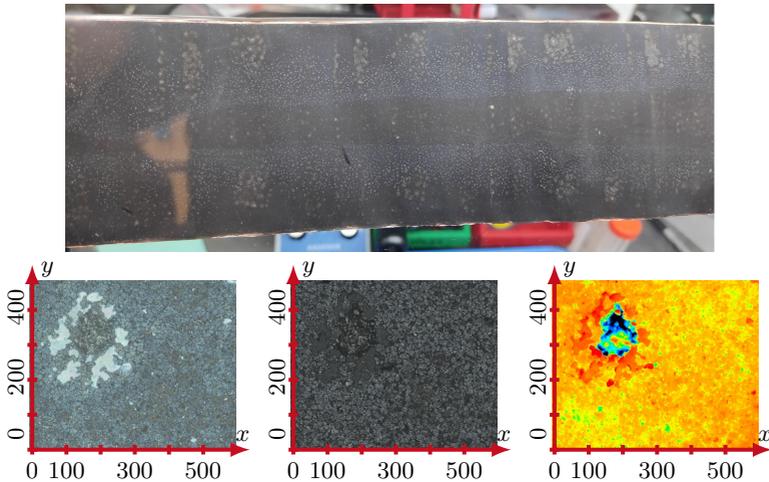


Abbildung 6.14: Teilfoto der aufgerollten Anode und Darstellung einer exemplarischen Materialprobe eines weißen Punktes auf der Anode der Zelle **F1** mit der deutlich sichtbaren Deckschichtbildung um eine Vertiefung herum. Achseneinteilung in μm .

6.3.8 Post-Mortem-Analyse

Nach den Alterungstests ist Zelle **F1** unter Argonatmosphäre geöffnet worden und es sind makroskopische sowie lasermikroskopische, optische Untersuchungen durchgeführt worden. Die Zelle **F1** weist mit einem Alterungszustand von $SOH = 50,2\%$ am Ende des Alterungstests eine mit Zelle **R4**, die bei einem verbliebenen $SOH = 51,3\%$ geöffnet worden ist, vergleichbare Alterung auf. Zudem lässt sich sogar ein zum Ende beschleunigtes Abfallen des SOH beobachten und dennoch sieht das Anodenmaterial nach dem Öffnen der Zelle deutlich weniger beschädigt aus, siehe obere Hälfte von Abbildung 6.14. Eine derartige Oberflächenbeschaffenheit hat sich bisher eher für Zellen mit einem rund 10% höherem SOH beim Öffnen der Zellen ergeben. Jedoch lässt sich eine Vielzahl kleiner silbriger Punkte beobachten. Diese Punkte sind über die gesamte Oberfläche der Anode verteilt. Eine Ausnahme bildet ein länglicher Streifen in der Mitte der Anode, wie er ebenso schon für viele andere Zellen in dieser Alterungsuntersuchung, siehe Abbildungen 5.29 und 5.30, und in der Literatur, siehe beispielsweise [55, 66, 194] beobachtet worden ist. An diesem Streifen bilden sich erneut unregelmäßige Ablagerungen, die

mutmaßlich erneut aus nicht ausgewaschenen Elektrolytresten, Verbindungen zwischen dem Elektrolyt und Lithium sowie ggf. Lithiumplating bestehen, siehe [194]. Jedoch sind diese Ablagerungen im Verhältnis zum *SOH* weniger stark ausgeprägt als bei den Zellen **R3**, **R5** oder **R6**, obwohl deren Restkapazitäten beim Öffnen ebenso jeweils deutlich über der von **F1** gelegen haben. Gleichwohl ist kaum ein Abblättern des Graphits zu erkennen, d. h. mit hoher Wahrscheinlichkeit ist diese Zelle deutlich weniger von Elektrolytaustrocknung, siehe dazu u. a. [107], betroffen gewesen. Anhand dieser Beobachtungen ist es sehr erstaunlich, dass die Zelle **F1** einen im Vergleich zu den anderen mit Stromrippeln zyklisierten Zellen zum Ende der Messungen hin erhöhten Kapazitätsverlust und dessen starkes Abfallen aufweist, siehe Abbildung 6.4.

Untersuchung mit bifokalem Lasermikroskop

Um sich dieser Ablagerungen und weiterer Alterungseffekte etwas weiter anzunähern, ist im unteren Teil von Abbildung 6.14 das Ergebnis einer genaueren Untersuchung eines dieser Punkte mit dem bifokalen Lasermikroskop dargestellt. Dabei handelt es sich um eine rein optische Aufnahme mit einer 150-fachen Vergrößerung auf der linken Seite, einer Kombination dieser Aufnahme mit einer Laserabtastung zur besseren Darstellung der Porosität, bzw. strukturellen Dichte der einzelnen Schichten in der Mitte und einem relativen Höhenbild auf der rechten Seite. Die Bilder zeigen erneut die schon angesprochene, grundlegend auf zyklische Alterung hindeutende und in [55, 81] oder [197] und [198] diskutierte, moosartige Ausbreitung einer mit relativ dichter Oberflächenstruktur beschaffenen Deckschicht über den Graphitpartikeln, wobei diese innerhalb der Einkerbung, bzw. des Loches, nicht sichtbar ist, sondern dort die frei liegenden Graphitpartikel zum Vorschein kommen. Die Höhenunterschiede zwischen dieser Deckschicht und den freien Graphitpartikeln fällt für diesen Ausschnitt der Anode von Zelle **F1** jedoch deutlich geringer aus.

Die zuvor beschriebenen punktförmigen Ablagerungen sind jedoch ein Alleinstellungsmerkmal dieser Zelle, d. h. sie stehen mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Verursachung der verhältnismäßig starken Alterung in Verbindung. Offenbar bilden sich sehr dichte Deckschichten um eine einige Mikrometer tiefe und damit angesichts des Höhenprofils im Verhältnis zur umgebenden Struktur relativ tiefe Einkerbung. Aufgrund des metallischen Schimmerns und der sehr dichten Materialstruktur werden diese Deckschichten, gemäß [55, 66] oder [197], dem Lithiumplating zugeordnet. Zudem weisen die Beobachtungen u. a. in [99] oder [195] darauf

hin, dass gerade an Inhomogenitäten, beispielsweise durch erhöhten Druck oder unregelmäßig abgetragenes Material, Plating vermehrt auftritt. Aufgrund der Häufigkeit und weiten Verteilung der einzelnen punktförmigen Ablagerungen kann eine womöglich fehlerhafte und beschädigende Öffnung der Zellen ausgeschlossen werden, sodass diese Ablagerungen mit hoher Wahrscheinlichkeit tatsächlich auf das Zyklisieren zurück zu führen sind. Möglicherweise führen die pulsierenden Ströme durch inhomogene Stromverteilung zu einer punktuell erhöhten Materialbelastung, die sich lange Zeit kaum in den Alterungskurven bemerkbar macht, zum Ende hin jedoch für den erhöhten Kapazitätsabfall sorgen könnte. Ob dies ein einmaliger Effekt dieser Zelle ist oder systematisch für pulsierende Ströme auftritt, muss durch weitere zyklische Alterungsmessungen mit derartiger oder zumindest vergleichbarer Stromform validiert werden.

6.4 Zusammenfassung und Fazit

In diesem Exkurs ist der Einfluss eines Sperrwandlers auf das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Rundzellen als Variation der Zyklisierschaltung dokumentiert worden. Aufgrund des Schaltungsdesigns sind die Lade- und Entladeströme nicht mehr nur dreiecksförmig, sondern pulsieren mit der Schaltfrequenz, siehe Abbildungen 6.1b und 6.1c. Durch die daraus resultierenden, sehr steilen Stromflanken ist ein womöglich davon beeinflusstes Alterungsverhalten erwartet worden und hat sich teilweise durch die Alterungstests mit Vollzyklen der Zellen **F1** und **F2** auch bestätigt.

6.4.1 Kapazitätsverlust, Polarisierungseffekte und Ladungsträgerakzeptanz

Der auch hinsichtlich möglicher technischer Anwendungen zentrale Verlauf des Kapazitätsverlusts in Abbildung 6.4 zeigt, dass die Verläufe der Zellen **F1** und **F2** im Wesentlichen denen der mit dem Halbbrückenzyklisierer zyklisierten Zellen ähneln. Während sie bis zu einem Alterungszustand von rund $SOH \approx 75\%$ erneut kaum Unterschiede zu den konventionell gealterten Zellen aufweisen, verläuft ihre Alterungskurve anschließend sichtbar flacher. Am Ende der Alterungstests beginnt die Restkapazität der Zellen **F1** und **F2** jedoch stärker zu fallen als die der entsprechend lang gealterten Zellen **R4** und **R6**. Sich sehr langfristig entwickelnde Effekte durch die pulsierenden Ströme befinden sich demnach im Bereich des Möglichen.

Ähnliche Schlussfolgerungen lässt auch die Untersuchung des Innenwiderstands in Abbildung 6.6 zu. Auch hier lösen sich die Kurven der Zellen **F1** und **F2** erst nach einiger Zeit von den Kurven der konventionell zyklisch gealterten Zellen und steigen zum Ende zunehmend auch im Vergleich zu den mit dem Halbbrückenzyklisierer gealterten Zellen ab. Zudem bleibt der Widerstandsverlauf die einzige Kenngröße, die im Verhältnis zum *SOH* eine gewisse Abweichung zwischen den mit Rippelströmen zyklisierten und den konventionellen Zellen erkennen lässt. Alle weiteren Alterungseinflüsse auf die Polarisation sind offenbar nicht durch die Stromform bzw. eine Schaltfrequenz im induktiven Bereich, vgl. Abbildung 5.34, beeinflusst, sondern lassen sich im Wesentlichen vom derzeitigen *SOH* der Zellen ableiten. Dies zeigt sich einhellig sowohl in der differentiellen Spannungsanalyse, siehe Abbildung 6.7, als auch in der Untersuchung der Spektren in direkter Form, siehe Abbildung 6.9, bzw. durch die DRT, siehe Abbildung 6.11.

6.4.2 Post-Mortem-Analyse

Die Aussagekraft der Post-Mortem-Analyse ist nochmals eingeschränkt, da mit **F1** nur eine Zelle nach dem Zyklisieren geöffnet und analysiert worden ist. Diese zeigt jedoch bei der makroskopischen Betrachtung zwei Auffälligkeiten im Vergleich zu den sonstigen, geöffneten Zellen, vgl. Abbildung 6.14. Verglichen mit dem erreichten *SOH* am Ende des Alterungstests, weist das Anodenmaterial von **F1** eine insgesamt deutlich bessere Integrität auf als sie für diesen Alterungszustand erwartet worden wäre. Jedoch ist die Anode dieser Zelle mit einer relativ homogenen Verteilung von metallischen Punkten über die gesamte Graphitoberfläche versehen, wobei diese sich bei näherer Betrachtung unter dem Mikroskop als Ablagerungen um eine relativ tiefe Einkerbung herum herausstellen. Diese Fehlstellen könnten ein Resultat einer inhomogenen Stromverteilung sein.

6.4.3 Schlussfolgerungen

Angesichts aller Gemeinsamkeiten zwischen den mit Stromrippeln zyklisierten Zellen ist eine Verringerung der tatsächlichen Zyklentiefe und damit spezifischen Verringerung der Lade- bzw. Entladedauern naheliegend und ist durch die Auswertung in Abbildung 6.5 bestätigt worden. Verbunden mit den bei der Post-Mortem Analyse festgestellten Besonderheiten der Zelle **F1** könnte dies ein weiterer Hinweis für die Schlüssigkeit der These sein, dass hochfrequente Rippelströme, bzw. Strompulse ggf. zu einer inhomogenen Ladungsträgerverteilung auf den Elektroden, bzw. zumin-

dest auf der Anode führen, sich lokale Diffusionsüberspannungen erhöhen und damit die Zelle weder so vollständig entladen bzw. geladen werden kann wie dies mit den sehr glatten Strömen eines konventionellen Zyklisierer der Fall wäre, wodurch es zum verlangsamten Kapazitätsverlust kommt. Schließlich sind die tatsächlichen Zyklen keine echten Vollzyklen.

Diese Ergebnisse geben einen klaren Hinweis darauf, dass auch pulsierende Ströme einen Einfluss auf das Zellverhalten haben, dieser jedoch nicht zwangsläufig stark auf das Alterungsverhalten Einfluss nimmt. Eine weitreichende Validierung sollte zukünftig durch weitere Experimente mit einer deutlich erhöhten Zellenzahl und daraufhin möglicher Parametervariationen, beispielsweise Zyklentiefe und mittlerer Ladezustand, angestrebt werden.

Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit sind zur Untersuchung der Einflüsse von Stromrippeln aufgrund schnell geschalteter leistungselektroschnischer Schaltungen auf das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen-Batterie vergleichende Alterungstests an kommerziell erhältlichen Rundzellen durchgeführt worden. Dabei sind im Wesentlichen die Alterungstests zwischen einem konventionellen, am Markt erhältlichen Batteriezyklisierer mit analogen Endstufen und somit geringster Stromwelligkeit sowie einem selbst entworfenen Zyklisierer auf Basis einer Halbbrücke verglichen worden. Ergänzend sind zusätzlich exemplarische Alterungstests an einem Zyklisierer auf Basis eines Sperrwandlers durchgeführt worden, um eine Variante des Stromrippels, nämlich hochfrequent pulsierende Ströme, hinsichtlich deren Einfluss auf das Alterungsverhalten zu evaluieren. Dabei sind für alle drei Varianten Vollzyklen und für den zentralen Vergleich zwischen konventionellem Zyklisierer und Halbbrückenzyklisierer ebenso Teilzyklen um einen mittleren Ladezustand durchgeführt worden. Durch in regelmäßigen Abständen durchgeführte Check-Up-Messungen sind die wesentlichen Alterungsparameter aufgenommen und anschließend in vergleichender Form ausgewertet worden. Angesichts der bisherigen Quellenlage, vgl. Abschnitt 2.3.4, sind grundsätzlich keine allzu großen Unterschiede zu erwarten gewesen und werden durch einen Großteil der Messungen bestätigt. Jedoch ergeben die untersuchten Alterungsverläufe Hinweise darauf, dass hochfrequente, d. h. deutlich im induktiven Bereich der Zelldynamik liegende Stromschwankungen zwar weniger direkten Einfluss auf bestimmte Alterungsparameter besitzen, jedoch zu einer offenbar deutlichen Verringerung des tatsächlichen Ladungsumsatz während eines Zyklusses durch vermutlich stark angestiegene Diffusionsüberspannungen führen. Daraus ergäbe sich eine direkte Konsequenz im Nutzungsverhalten bzw. eine Empfehlung im Allgemeinen für die Anwendung.

Sogleich in der Auswertung des *SOH* bzw. der zentralen Größe des Kapazitätsverlusts bildet sich die Folge dieser anhand der im Sinne der Schaltfrequenz stationären Klemmenspannung nicht bemerkbaren Ver-

ringerungen der Zyklentiefe ab. Während die Kapazitätsverluste über alle Zellen hinweg anfangs relativ gleichmäßig und vergleichsweise steil verlaufen, lassen sich im späteren Verlauf ab ca. $SOH \approx 75\%$ für alle Zellen mehr oder minder waagerechte Plateaus erkennen. Sowohl für die mit Stromrippeln als auch für die mit pulsierenden Strömen zyklisierten Zellen im Vergleich zu den ohne Stromrippel gealterten zeigt sich jedoch von Beginn dieser Plateaus an ein verlangsamtes Absinken der Kapazität. Obendrein ist das für konventionell zyklisierte Zellen mehrfach beobachtet, sehr steile Abfallen der Kapazität am Ende der Alterungstests für die anderen Zellen nicht eindeutig beobachtbar gewesen und hat sich einzig für eine mit pulsierenden Strömen zyklisierte Zelle geringfügig abgezeichnet. Es ist gezeigt worden, dass die für die verlangsamte Alterung sehr wahrscheinlich verantwortliche Verringerung der Zykluszeit und somit tatsächlichen Zyklentiefe im gleichen Verhältnis zur erwarteten Zykluszeit bei gleichem SOH steht wie der Stromrippel zur 1C-Stromrate des jeweiligen SOH . Einfacher gesagt bieten die vorhandenen Messungen einen Hinweis darauf, dass Rippelintensität, bzw. -höhe und Verringerung der Zyklentiefe miteinander in Verbindung stehen. Die Messungen am Sperrwandler haben diese These mindestens teilweise bestätigen können, da auch durch pulsierende Ströme eine z. T. deutliche Verringerung der Lade- und Entladedauern verursacht worden ist. Aufgrund der geringen Anzahl an Testzellen ist es für diese Schaltung jedoch nicht möglich gewesen, die quantitative Aussage des Verhältnisses aus Rippelhöhe und Zykluszeitverringerung zu bestätigen oder zu widerlegen.

Der beschriebene Effekt tritt bei den mit geringen Teilzyklen zyklisierten Zellen womöglich auch auf, da auch diese Zellen bei der Auswertung des Verhältnisses aus Zykluszahl und äquivalenten Vollzyklen, d. h. real umgesetzter Ladung, deutlich von den konventionell zyklisierten Zellen abweichen und darüber hinaus zu späteren Alterungszeitpunkten verstärkt auftreten. Aufgrund des verwendeten Ansatzes zur Bestimmung eines Teilzyklusses von $\Delta SOC = 10\%$ kann das beschriebene Verfahren zur Zyklusdauer jedoch nicht angewendet werden. Es ist ebenso denkbar, dass diese Methode der Zyklustiefeneinstellung den Effekt des Rippels kompensiert. Schließlich lässt sich bei den teilzyklisierten Zellen stets eine verstärkte Alterung feststellen, während diese bei den vollzyklisierten Zellen eher indifferent bzw. nur minimal beobachtbar ist.

Als einziger Alterungsparameter ist die Entwicklung des Innenwiderstands der vollzyklisierten Zellen im begrenzten Maße als unterscheidbar zwischen den Zyklisierungsformen ausgemacht worden. Bezogen auf die Kapazität steigen die Innenwiderstände der konventionell zyklisierten Zel-

len langsamer an. Werden mit der differentiellen Spannungsanalyse, der direkten und durch DRT indirekten Auswertung der Spektren dagegen jedoch die Alterungsparameter, mit deren Hilfe die Polarisationsfähigkeit der Zellen ausgewertet werden kann, untersucht, lassen sich keine belastbaren Divergenzen erkennen. Daraus lässt sich vielmehr schließen, dass weder Stromrippel, noch pulsformige Ströme spezifische Änderungen, die angesichts des jeweiligen *SOH* nicht erwartet worden wären, an der Zellintegrität verursachen. Somit lässt sich aus dem *SOH* einer Zelle die innere Beschaffenheit auch für variierende Stromformen abschätzen, was für eine Vielzahl an Anwendungen, die auf einer genauen aber einfach gemessenen Abschätzung des Alterungszustands basieren, von Vorteil ist.

Auch die Post-Mortem-Untersuchung der Zelle bestätigen diese maximal geringfügige Abhängigkeit. Einzig die nach dem Zyklisieren mit dem Sperrwandler geöffnete Zelle zeigt durch ihr insgesamt weitestgehend intaktes Anodenmaterial, das jedoch mit einer Vielzahl an gleichmäßig verteilter, punktförmiger Ablagerungen übersät ist, eine gewisse Einzigartigkeit. Die Untersuchungen mit dem bifokalen Lasermikroskop deuten dann relativ klar darauf hin, dass der wesentliche Zusammenhang zwischen den Alterungsphänomenen und dem grundsätzlichen Alterungszustand im Allgemeinen besteht und sich zumindest bei dreiecksförmigen Rippelströmen maximal nur geringfügige und kaum distinktive Unterschiede durch den Weg dorthin ergeben. Dass die mit Rippelstrom zyklisierten Zellen durch den geringeren Ladungsdurchsatz offenbar einiges an Aktivmaterial nicht verwenden und damit im Schnitt langsamer altern, kann in diesem Experiment jedoch nicht validiert werden, denn dafür wäre ein systematischer Abbruch der Zyklisierung bei einem vorher definierten Alterungszustand notwendig.

7.1 Ausblick

Um diese Ergebnisse weiter zu validieren, sollten zukünftige Alterungstests auf die zielgerichtete Untersuchung des verringerten Ladungsumsatzes abzielen. Mit deutlich mehr Zellen zur Verringerung stochastischer Einflüsse sollten anhand einer vergrößerten Testmatrix unterschiedliche mittlere Ladezustände und Zyklentiefen untersucht werden, um eine qualitativ und quantitativ tiefere Analyse des beobachteten Effekts zu erreichen sowie ggf. kompensierende Maßnahmen entwickeln zu können. Ideal wäre dafür ein Zyklisierer, bei dem ΔI , d. h. die Rippelhöhe, eingestellt werden könnte, um die Korrelation aus Rippel und Zyklusdauer weitreichender zu evaluieren.

Zusammen mit den Überlegungen in [197] müsste ebenso über eine Variante nachgedacht werden, die Zelle in-situ beobachten zu können. Schließlich könnten die Effekte, die zum verringerten Ladungsdurchsatz führen, reversibler Natur sein. Dann wären die beobachteten Phänomene zwar nicht hinsichtlich der Alterung, aber ggf. für den direkten Gebrauch in der praktischen Anwendung von Bedeutung, beispielsweise wenn die Reichweitenmessung im Elektrofahrzeug von der Berechnung anhand der Zellspezifikationen abweicht, da die Zellen u. U. Stromrippeln ausgesetzt sind.

Neben der Rippelhöhe und den unterschiedlichen Zyklentiefen sowie Ladezuständen, d. h. insgesamt schon drei Parametern, sollten jedoch vorerst keine weiteren Einflussgrößen variiert werden, da ansonsten überlagernde Effekte, beispielsweise durch erhöhte oder deutlich verringerte Temperaturen, die spezifischen Einflüsse der Stromrippe überdecken können. Sobald die Erkenntnisse jedoch gefestigt worden sind, können auch Schaltfrequenz und Temperatur angepasst werden. Gerade der Einfluss niedriger Temperaturen könnte nicht zu verachtende Veränderungen der Erkenntnisse aufgrund der deutlich verringerten Teilchendynamik mit sich bringen. Andererseits könnte dieser Effekt erneut durch überlagernde Alterungseffekte wie etwas das zu erwartende, gesteigerte Lithiumplating verdeckt werden.

Insgesamt zeigt sich also ein etwas indifferentes Bild, das z. T. aus Übereinstimmungen mit in der Literatur vorhandenen Quellen besteht, aber auch deutliche Unterschiede aufweist, was unter anderem aus der im Vergleich zur Literatur relativ einzigartige Testkonfiguration resultiert, denn die Zellen sind nicht nur überdurchschnittlich lange gealtert, sondern auch mit realitätsnahen Schaltungen, worauf einige der Effekte zurück zu führen sind. Es zeigt sich aber dennoch deutlich genug, dass der Einfluss von Stromrippeln gewiss keine schwerwiegend negativen Eigenschaften auf die Alterungserscheinungen einer Lithium-Ionen-Zelle hat, jedoch u. U. zu Einschränkungen im Betrieb führen kann.

Charakterisierungsmessungen

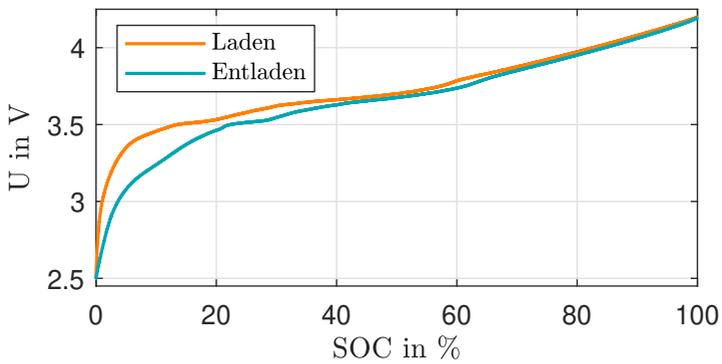


Abbildung A.1: Messen der angenäherten Ruhespannungskurve durch eine sehr langsame Entladung bzw. Ladung mit $C/40$

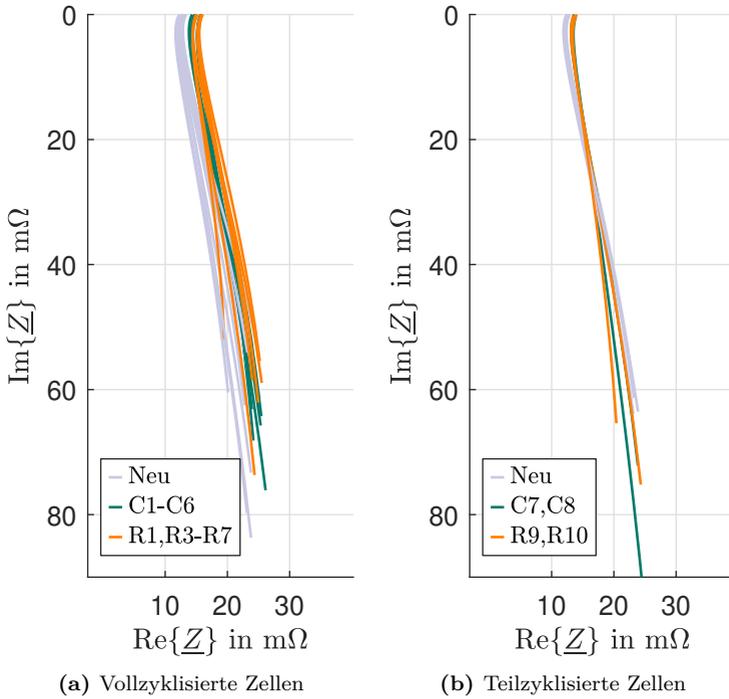


Abbildung A.2: Auswertung der hochfrequenten Anteile des Spektrums bei einem Alterungszustand von $SOH \approx 70\%$ für die vollzyklisierten Zellen bzw. $SOH \approx 82\%$ für die teilzyklisierten Zellen.

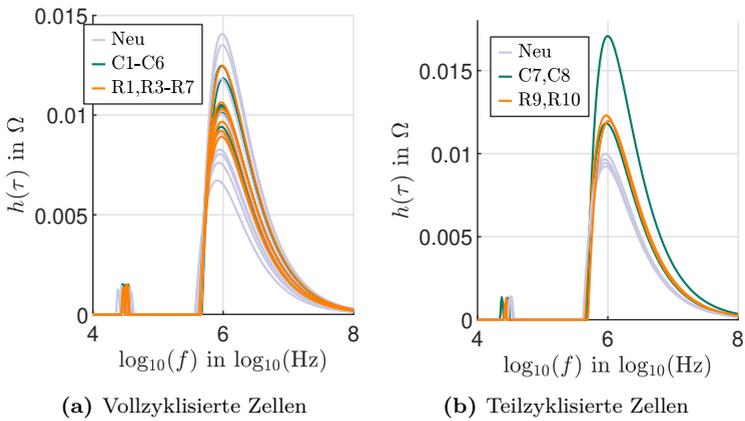


Abbildung A.3: DRT-Analyse der hochfrequenten Anteile des Spektrums bei einem Alterungszustand von $SOH \approx 70\%$ für die vollzyklisierten Zellen bzw. $SOH \approx 82\%$ für die teilzyklisierten Zellen.

Abkürzungsverzeichnis

AC	Alternating Current (Wechselstrom bzw. -spannung)
ADW	Analog-Digital-Wandler
ADIS	Analysis of Difference in Impedance Spectra
CPE	Constant Phase Element
CO₂	Kohlenstoffdioxid
CPU	Central Processing Unit
CU	Check-Up
DC	Direct Current (Gleichstrom bzw. -spannung)
DC/DC	Gleichspannungswandler
DMC	Dimethylcarbonat
DOD	Depth of Discharge
DRT	Distribution of Relaxation Times
DVA	Differential Voltage Analysis
ELA	Entladung
ESB	Ersatzschaltbild
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMV	Elektromagnetische Verträglichkeit
GaN	Galliumnitrid

GTO	Gate Turn-Off Thyristor
GUI	Graphical User Interface
HB	Halbbrücke
HDD	Hard Disk Drive
HF	Flusssäure
IEA	International Energy Agency
IEC	International Electrotechnical Commission
IGBT	Insulated-Gate Bipolar Transistor
IGCT	Integrated Gate-Commutated Thyristor
IO	Input-Output
LAD	Ladung
LiMn₂O₄	Lithium-Mangan-Spinell
Li(NiMnCo)O₂	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
LiPF₆	Lithiumhexafluorphosphat
LMNO	Lithium-Nickel-Mangan-Spinell
LTI	Linear Time-Invariant
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
NCA	Nickel-Kobalt-Aluminium
NMC	Nickel-Mangan-Kobalt
NNLS	Non-Negative Least Squares
NRMSE	Normalised Root Mean Square Error
OCV	Open Circuit Voltage
OsO₄	Osmiumtetroxid
PKW	Personenkraftwagen
PWM	Pulsweitenmodulation

RMSE	Root Mean Square Error
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SiC	Siliziumcarbid
SOC	State of Charge
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells
SOH	State of Health
SPI	Serial Peripheral Interface
USB	Universal Serial Bus
VZ	Vollzyklen
XRD	X-Ray Diffraction

Symbolverzeichnis

ω	Kreisfrequenz
\underline{Z}	Komplexe Impedanz
U_k	Klemmspannung
R_i	Reihenwiderstand im Ersatzschaltbild
RC	Ersatzschaltbildelement; Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands R und einer Kapazität C
RL	Ersatzschaltbildelement; Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands R und einer Induktivität L
j	Komplexe Zahl
ξ	Partieller Exponent eines Constant-Phase-Elements
J	Kostenfunktional
D	Tastgrad
f_S	Schaltfrequenz
R_L	Lastwiderstand
C_N	Nominale Kapazität
C_0	Startkapazität
R_0	Startwert des Innenwiderstands
SOC_0	Auf die Startkapazität bezogener Ladezustand
\ddot{u}	Übertragungsverhältnis eines Transformators

Literatur

- [1] Agora Verkehrswende (2017). *Mit der Verkehrswende die Mobilität von morgen sichern. 12 Thesen zur Verkehrswende*. Agora Verkehrswende. Berlin. URL: <https://www.agora-verkehrswende.de> (besucht am 15. 10. 2019).
- [2] IEA (2019). *Global EV Outlook 2019*. IEA. Paris. URL: <http://www.iea.org/publications/reports/globalevoutlook2019> (besucht am 14. 10. 2019).
- [3] ACEA (2020). *ACEA Position Paper – Views on Proposals for Euro 7 Emission Standard*. ACEA European Automobile Manufacturers Association. Brussels. URL: <https://www.acea.be/publications/article/position-paper-views-on-proposals-for-potential-euro-7-emission-standard> (besucht am 07. 04. 2021).
- [4] Boston Consulting Group (2020). *Who Will Drive Electric Cars to the Tipping Point?* Boston Consulting Group. Boston. URL: <https://www.bcg.com/de-de/publications/2020/drive-electric-cars-to-the-tipping-point> (besucht am 07. 04. 2021).
- [5] ACEA (2021). *New passenger cars by fuel type in the European Union*. ACEA European Automobile Manufacturers Association. Brussels. URL: <https://www.acea.be/press-releases/article/fuel-types-of-new-cars-electric-10.5-hybrid-11.9-petrol-47.5-market-share-f> (besucht am 07. 04. 2021).
- [6] Fraunhofer ISI (2017). *Energiespeicher-Roadmap (Update 2017)*. Fraunhofer ISI. Karlsruhe. URL: <https://www.isi.fraunhofer.de/de/competence-center/neue-technologien/projekte/bema2020-batterie2020.html> (besucht am 15. 10. 2019).
- [7] T. M. Gür. „Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage“. In: *Energy Environ. Sci.* 11 (10 2018), S. 2696–2767. DOI: 10.1039/C8EE01419A.

- [8] D. H. Tran, V. B. Vu und W. Choi. „Design of a High-Efficiency Wireless Power Transfer System With Intermediate Coils for the On-Board Chargers of Electric Vehicles“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 33.1 (2018), S. 175–187. DOI: 10.1109/TPEL.2017.2662067.
- [9] S. Rivera und B. Wu. „Electric Vehicle Charging Station With an Energy Storage Stage for Split-DC Bus Voltage Balancing“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 32.3 (2017), S. 2376–2386. DOI: 10.1109/TPEL.2016.2568039.
- [10] F. Gao, X Gu, Z Ma und C. Zhang. „Redistributed Pulse Width Modulation of MMC Battery Energy Storage System under Submodule Fault Condition“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* (2019), S. 1–1. DOI: 10.1109/TPEL.2019.2925284.
- [11] Y. Yoldas, A. Önen, S.M. Muyeen, Vasilakos A. V. und I. Alan. „Enhancing smart grid with microgrids: Challenges and opportunities“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72 (2017), S. 205–214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.064>.
- [12] M. Li, J. Lu, Z. Chen und K. Amine. „30 Years of Lithium-Ion Batteries“. In: *Advanced Materials* 30.33 (2018), S. 1800561. DOI: 10.1002/adma.201800561.
- [13] K. Brandt, P. Lamp und B. Riegel. „Handbuch Lithium-Ionen-Batterien“. In: Hrsg. von R. Korthauer. 1. Aufl. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2013. Kap. 5 Batterieanwendungen, S. 383–428.
- [14] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau und D. Aurbach. „Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes: I. Nickel-Rich, Li-Ni_xCo_yMn_zO₂“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.1 (2017), A6220–A6228. DOI: 10.1149/2.0351701jes.
- [15] S.-T. Myung, F. Maglia, K.-J. Park, C. S. Yoon, P. Lamp, S.-J. Kim und Y.-K. Sun. „Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives“. In: *ACS Energy Letters* 2.1 (2017), S. 196–223. DOI: 10.1021/acsenerylett.6b00594.

-
- [16] C. Hartnig und M. Schmidt. „Handb. Lithium-Ionen-Batterien“. In: Hrsg. von R. Korthauer. 1. Aufl. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2013. Kap. 2, Abschnitt 6: Elektrolyte und Leitsalze, S. 61–77.
- [17] H. Witzzenhausen. „Elektrische Batteriespeichermodelle : Modellbildung, Parameteridentifikation und Modellreduktion“. Dissertation. Aachen: RWTH Aachen, 2017. DOI: [10.18154/RWTH-2017-03437](https://doi.org/10.18154/RWTH-2017-03437).
- [18] J. Schmalstieg. „Physikalisch-elektrochemische Simulation von Lithium-Ionen-Batterien“. Diss. Aachen: RWTH Aachen, 2017. DOI: [10.18154/RWTH-2017-04693](https://doi.org/10.18154/RWTH-2017-04693).
- [19] J. Schmalstieg, C. Rahe, M. Ecker und D. U. Sauer. „Full Cell Parameterization of a High-Power Lithium-Ion Battery for a Physico-Chemical Model: Part I. Physical and Electrochemical Parameters“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A3799–A3810. DOI: [10.1149/2.0321816jes](https://doi.org/10.1149/2.0321816jes).
- [20] J. Schmalstieg und D. U. Sauer. „Full Cell Parameterization of a High-Power Lithium-Ion Battery for a Physico-Chemical Model: Part II. Thermal Parameters and Validation“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.16 (2018), A3811–A3819. DOI: [10.1149/2.0331816jes](https://doi.org/10.1149/2.0331816jes).
- [21] E. Barsoukov und J. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. 2. Aufl. Wiley-Interscience, 2005.
- [22] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth und D.U. Sauer. „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5349–5356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.071>.
- [23] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth und D.U. Sauer. „Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I: Experimental Investigation“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011), S. 5334–5341. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.102>.
- [24] J. P. Schmidt. „Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2013. DOI: [10.5445/KSP/1000036622](https://doi.org/10.5445/KSP/1000036622).

- [25] J. Illig. „Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2014. DOI: 10.5445/KSP/1868-1603.
- [26] J. Lunze. *Regelungstechnik 1 – Systemtheoretische Grundlagen, Analyse und Entwurf einschleifiger Regelungen*. 11. Aufl. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [27] K. Reinschke. *Lineare Regelungs und Steuerungstheorie*. 1. Aufl. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [28] A. Stroe, D. Stroe, M. Swierczynski, R. Teodorescu und S. K. Kær. „Lithium-ion battery dynamic model for wide range of operating conditions“. In: *2017 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM) 2017 Intl Aegean Conference on Electrical Machines and Power Electronics (ACEMP)*. Brasov, Romania, Mai 2017, S. 660–666. DOI: 10.1109/OPTIM.2017.7975044.
- [29] A. Hentunen, T. Lehmuspelto und J. Suomela. „Time-Domain Parameter Extraction Method for Thévenin-Equivalent Circuit Battery Models“. In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 29.3 (2014), S. 558–566. DOI: 10.1109/TEC.2014.2318205.
- [30] D. Klotz, M. Schönleber, J.P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data“. In: *Electrochimica Acta* 56.24 (2011), S. 8763–8769. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.096>.
- [31] C. Lyu, H. Liu, W. Luo, T. Zhang und W. Zhao. „A Fast Time Domain Measuring Technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy Based on FFT“. In: *2018 Prognostics and System Health Management Conference*. Chongqing, China, Okt. 2018, S. 450–455. DOI: 10.1109/PHM-Chongqing.2018.00083.
- [32] S. Buller, M. Thele, R. W. A. A. De Doncker und E. Karden. „Impedance-based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications“. In: *IEEE Transactions on Industry Applications* 41.3 (2005), S. 742–747. DOI: 10.1109/TIA.2005.847280.
- [33] S. M. G. Mousavi und M. Nikdel. „Various battery models for various simulation studies and applications“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32.Supplement C (2014), S. 477–485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.048>.

-
- [34] A. Fotouhi, D. J. Auger, K. Propp, S. Longo und M. Wild. „A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium-Sulphur“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56.Sup. C (2016), S. 1008–1021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.009>.
- [35] P. Korth Pereira Ferraz, R. Schmidt, D. Kober und J. Kowal. „A high frequency model for predicting the behavior of lithium-ion batteries connected to fast switching power electronics“. In: *Journal of Energy Storage* 18 (2018), S. 40–49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.024>.
- [36] S. Rodrigues, N. Munichandraiah und A. K. Shukla. „AC impedance and state-of-charge analysis of a sealed lithium-ion rechargeable battery“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 3.7 (1999), S. 397–405. DOI: [10.1007/s100080050173](https://doi.org/10.1007/s100080050173).
- [37] J. Li, E. Murphy, J. Winnick und P. A. Kohl. „Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling“. In: *Journal of Power Sources* 102.1 (2001), S. 294–301. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00821-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00821-7).
- [38] J. Wang, K. Zou, C. Chen und L. Chen. „A high frequency battery model for current ripple analysis“. In: *2010 Twenty-Fifth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*. 2010, S. 676–680. DOI: [10.1109/APEC.2010.5433598](https://doi.org/10.1109/APEC.2010.5433598).
- [39] M. Uno und K. Tanaka. „Influence of High-Frequency Charge-Discharge Cycling Induced by Cell Voltage Equalizers on the Life Performance of Lithium-Ion Cells“. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 60.4 (2011), S. 1505–1515. DOI: [10.1109/TVT.2011.2127500](https://doi.org/10.1109/TVT.2011.2127500).
- [40] A. Rahmoun, A. Armstorfer, J. Helguero, H. Biechl und A. Rosin. „Mathematical modeling and dynamic behavior of a Lithium-Ion battery system for microgrid application“. In: *2016 IEEE International Energy Conference (ENERGYCON)*. 2016, S. 1–6. DOI: [10.1109/ENERGYCON.2016.7513977](https://doi.org/10.1109/ENERGYCON.2016.7513977).
- [41] A. Seaman, T. S. Dao und J. McPhee. „A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation“. In: *J. of Power Sources* 256 (2014), S. 410–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.057>.

- [42] M. Guo und R. E. White. „Mathematical model for a spirally-wound lithium-ion cell“. In: *Journal of Power Sources* 250.Supplement C (2014), S. 220–235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.023>.
- [43] A. Jossen. „Fundamentals of Battery Dynamics“. In: *Journal of Power Sources* 154.2 (2006), S. 530–538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.041>.
- [44] 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“. In: *Journal of Power Sources* 314 (2016), S. 93–101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.070>.
- [45] S. Jeschke, M. Maarleveld, J. Baerenfaenger, H. Hirsch, S. Tsiaipenko, C. Waldera und M. Obholz. „Development of a passive impedance network for modeling electric vehicle traction batteries for EMI measurements“. In: *2017 International Symposium on Electromagnetic Compatibility - EMC EUROPE*. 2017, S. 1–6. DOI: [10.1109/EMCEurope.2017.8094615](https://doi.org/10.1109/EMCEurope.2017.8094615).
- [46] S. Schindler und M. A. Danzer. „Influence of cell design on impedance characteristics of cylindrical lithium-ion cells: A model-based assessment from electrode to cell level“. In: *Journal of Energy Storage* 12.Supplement C (2017), S. 157–166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.05.002>.
- [47] L. W. Juang, P. J. Kollmeyer, A. E. Anders, T. M. Jahns, R. D. Lorenz und D. Gao. „Investigation of the influence of superimposed AC current on lithium-ion battery aging using statistical design of experiments“. In: *Journal of Energy Storage* 11 (2017), S. 93–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.02.005>.
- [48] R. E. Gutiérrez, J. M. Rosario und J. T. Machado. „Fractional Order Calculus: Basic Concepts and Engineering Applications“. In: *Mathematical Problems in Engineering* 2010 (2010), S. 1–19. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2010/375858>.
- [49] T. J. Freeborn, B. Maundy und A. S. Elwakil. „Fractional-order models of supercapacitors, batteries and fuel cells: a survey“. In: *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 4.3 (2015), S. 9. DOI: [10.1007/s40243-015-0052-y](https://doi.org/10.1007/s40243-015-0052-y).

-
- [50] B. Wang, S.E. Li, H. Peng und Z. Liu. „Fractional-order modeling and parameter identification for lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 293 (2015), S. 151–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.059>.
- [51] M. Papageorgiou, M. Leibold und M. Buss. *Optimierung*. 3. Aufl. Springer Vieweg Berlin Heidelberg, 2012.
- [52] J. A. Nelder und R. Mead. „A Simplex Method for Function Minimization“. In: *The Computer Journal* 7.4 (1965), S. 308–313. DOI: [10.1093/comjnl/7.4.308](https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308).
- [53] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und A. Hammouche. „Ageing mechanisms in lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 147.1 (2005), S. 269–281. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>.
- [54] P. Keil. „Aging of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles“. Dissertation. München: Technische Universität München, 2017.
- [55] P. Käbitz. „Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie“. Dissertation. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2016. DOI: [10.18154/RWTH-2016-12094](https://doi.org/10.18154/RWTH-2016-12094).
- [56] A. J. Warnecke. „Degradation Mechanisms in NMC Based Lithium-Ion Batteries“. Dissertation. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2017. DOI: [10.18154/RWTH-2017-09646](https://doi.org/10.18154/RWTH-2017-09646).
- [57] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi und Y. Qi. „Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries“. In: *npj Computational Materials* 15 (2018), S. 1–26. DOI: [10.1038/s41524-018-0064-0](https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0).
- [58] P. Verma, P. Maire und P. Novak. „A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 55.22 (2010), S. 6332–6341. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- [59] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, F. Wei, J.-G. Zhang und Q. Zhang. „A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode“. In: *Advanced Science* 3.3 (2016), S. 1500213. DOI: [10.1002/advs.201500213](https://doi.org/10.1002/advs.201500213).

- [60] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp und Y. Shao-Horn. „Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.22 (2015), S. 4653–4672. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b01727.
- [61] E. Peled. „The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126.12 (1979), S. 2047–2051. DOI: 10.1149/1.2128859.
- [62] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider und S. J. Harris. „Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.2 (2014), S. 896–903. DOI: 10.1021/jp4111019.
- [63] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker und D. U. Sauer. „Modeling mechanical degradation in lithium ion batteries during cycling: Solid electrolyte interphase fracture“. In: *Journal of Power Sources* 300 (2015), S. 112–122. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.033>.
- [64] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study“. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 129–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112>.
- [65] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker und D. W. Sauer. „A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), S. 325–334. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.012>.
- [66] M. Lewerenz. „Dissection and quantitative description of aging of li-ion batteries using non-destructive methods validated by post-mortem-analyses“. Dissertation. Aachen: RWTH Aachen, 2018. DOI: 10.18154/RWTH-2018-228663.
- [67] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan und R. Kostecki. „Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation“. In: *Journal of Power Sources* 195.11 (2010),

- S. 3655–3660. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.034>.
- [68] R. Grantab und V. B. Shenoy. „Location- and Orientation-Dependent Progressive Crack Propagation in Cylindrical Graphite Electrode Particles“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.8 (2011), A948–A954. DOI: 10.1149/1.3601878.
- [69] S. Bhattacharya, A. R. Riahi und A. T. Alpas. „A transmission electron microscopy study of crack formation and propagation in electrochemically cycled graphite electrode in lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 196.20 (2011), S. 8719–8727. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.079>.
- [70] H. Zheng, L. Zhang, G. Liu, X. Song und V. S. Battaglia. „Correlation between electrode mechanics and long-term cycling performance for graphite anode in lithium ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 217 (2012), S. 530–537. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.045>.
- [71] K. Takahashi und V. Srinivasan. „Examination of Graphite Particle Crack-ing as a Failure Mode in Lithium-Ion Batteries: A Model-Experimental Study“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.4 (2015), A635–A645. DOI: 10.1149/2.0281504jes.
- [72] R. Müller. „Der Gradient der Wöhlerkurve“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 5.8 (1974), S. 407–412. DOI: 10.1002/mawe.19740050803.
- [73] A. Hérol. „Synthesis of graphite intercalation compounds“. In: *Chemical Physics of Intercalation*. Hrsg. von A. P. Legrand und S. Flandrois. Boston, MA: Springer US, 1987, S. 3–45. DOI: 10.1007/978-1-4757-9649-0_1.
- [74] J. O. Besenhard und H. P. Fritz. „The Electrochemistry of Black Carbons“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 22.12 (1983), S. 950–975. DOI: 10.1002/anie.198309501.
- [75] M. R. Wagner, P. R. Raimann, A. Trifonova, K.-C. Möller, J. O. Besenhard und M. Winter. „Dilatometric and mass spectrometric investigations on lithium ion battery anode materials“. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379.2 (2004), S. 272–276. DOI: 10.1007/s00216-004-2570-9.

- [76] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, L. Whitcanack, K. Chin, M. Rodriguez und S. Surampudi. „Performance characteristics of lithium ion cells at low temperatures“. In: *Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of Conference (Cat. No.02TH8576)*. Long Beach, CA, USA, Jan. 2002, S. 41–46. DOI: [10.1109/BCAA.2002.986366](https://doi.org/10.1109/BCAA.2002.986366).
- [77] J. R. Dahn. „Phase diagram of Li_xC_6 “. In: *Phys. Rev. B* 44 (17 1991), S. 9170–9177. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.9170](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170).
- [78] M. Petzl und M. A. Danzer. „Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 254 (2014), S. 80–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.060>.
- [79] M. Petzl, M. Kasper und M. A. Danzer. „Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study“. In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>.
- [80] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl und M. A. Danzer. „Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 304 (2016), S. 170–180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.044>.
- [81] M. Ecker, P. S. Sabet und D. U. Sauer. „Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis“. In: *Applied Energy* 206 (2017), S. 934–946. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.034>.
- [82] M. Zier, F. Scheiba, S. Oswald, J. Thomas, D. Goers, T. Scherer, M. Klose, H. Ehrenberg und J. Eckert. „Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO_4 “. In: *Journal of Power Sources* 266 (2014), S. 198–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.134>.
- [83] Y.-G. Yang, Y. Leng, G. Zhang, S. Ge und C.-Y. Wang. „Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging“. In: *Journal of Power Sources* 360 (2017), S. 28–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.110>.

- [84] D. Anseán, M. Dubarry, A. Devie, B. Y. Liaw, V. M. García, J.C. Viera und M. González. „Operando lithium plating quantification and early detection of a commercial LiFePO₄ cell cycled under dynamic driving schedule“. In: *Journal of Power Sources* 356 (2017), S. 36–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.072>.
- [85] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler und J. Garche. „Aging mechanisms of lithium cathode materials“. In: *Journal of Power Sources* 127.1 (2004), S. 58–64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.034>.
- [86] S. S. Zhang, K. Xu und T. R. Jow. „Understanding Formation of Solid Electrolyte Interface Film on LiMn₂O₄ Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.12 (2002), A1521–A1526. DOI: [10.1149/1.1516220](https://doi.org/10.1149/1.1516220).
- [87] Z. Wang, Y. Zhang, B. Chen und C. Lu. „Study on decrystallization of cathode material and decomposition of electrolyte in LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 18.6 (2014), S. 1757–1762. DOI: [10.1007/s10008-014-2419-x](https://doi.org/10.1007/s10008-014-2419-x).
- [88] I. Buchberger, S. Seidlmayer, A. Pokharel, M. Piana, J. Hattendorff, P. Kudejova, R. Gilles und H. A. Gasteiger. „Aging Analysis of Graphite/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (2015), A2737–A2746. DOI: [10.1149/2.0721514jes](https://doi.org/10.1149/2.0721514jes).
- [89] C. Tian, F. Lin und M. M. Doeff. „Electrochemical Characteristics of Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries: Surface, Bulk Behavior, and Thermal Properties“. In: *Accounts of Chemical Research* 51.1 (2018), S. 89–96. DOI: [10.1021/acs.accounts.7b00520](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00520).
- [90] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O₂/graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging“. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 439–450. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.080>.

- [91] B. Stiaszny, J. C. Ziegler, E. E. Krauß, M. Zhang, J. P. Schmidt und E. Ivers-Tiffée. „Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄–NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging“. In: *Journal of Power Sources* 258 (2014), S. 61–75. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.019>.
- [92] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner und H. A. Gasteiger. „Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of Li_{Nix}MnyCozO₂ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.7 (2017), A1361–A1377. DOI: [10.1149/2.0021707jes](https://doi.org/10.1149/2.0021707jes).
- [93] D. J. Xiong, L. D. Ellis, K. J. Nelson, Toren Hynes, R. Petibon und J. R. Dahn. „Rapid Impedance Growth and Gas Production at the Li-Ion Cell Positive Electrode in the Absence of a Negative Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.14 (2016), A3069–A3077. DOI: [10.1149/2.1031614jes](https://doi.org/10.1149/2.1031614jes).
- [94] A. Eddahech, O. Briat und J.-M. Vinassa. „Performance comparison of four lithium-ion battery technologies under calendar aging“. In: *Energy* 84 (2015), S. 542–550. ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.019>.
- [95] V. Ruiz. *Standards for the performance and durability assessment of electric vehicle batteries - Possible performance criteria for an Ecodesign Regulation*. EUR 29371 EN, Publications Office of the European Union. Luxembourg. DOI: [10.2760/24743](https://doi.org/10.2760/24743), JRC113420. URL: <https://op.europa.eu/s/nAiE> (besucht am 29.11.2019).
- [96] E. Martinez-Laserna, I. Gandiaga, E. Sarasketa-Zabala, J. Badeda, M. Stroe D.-I. Swierczynski und A. Goikoetxea. „Battery second life: Hype, hope or reality? A critical review of the state of the art“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 93 (2018), S. 701–718. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.035>.
- [97] S. Rohr, S. Müller, M. Baumann, M. Kerler, F. Ebert, D. Kaden und M. Lienkamp. „Quantifying Uncertainties in Reusing Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles“. In: *Procedia Manufacturing* 8 (2017). 14th Global Conference on Sustainable Manufacturing, GCSM 3-5 October 2016, Stellenbosch, South Africa, S. 603–610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.02.077>.

- [98] T. Baumhöfer, M. Brühl, S. Rothgang und D. U. Sauer. „Production caused variation in capacity aging trend and correlation to initial cell performance“. In: *Journal of Power Sources* 247 (2014), S. 332–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.108>.
- [99] T. C. Bach, S. F. Schuster, E. Fleder, J. Müller, M. J. Brand, H. Lormann, A. Jossen und G. Sextl. „Nonlinear aging of cylindrical lithium-ion cells linked to heterogeneous compression“. In: *Journal of Energy Storage* 5 (2016), S. 212–223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.01.003>.
- [100] S. F. Schuster, T. Bach, E. Fleder, J. Müller, M. Brand, G. Sextl und A. Jossen. „Nonlinear aging characteristics of lithium-ion cells under different operational conditions“. In: *Journal of Energy Storage* 1 (2015), S. 44–53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.05.003>.
- [101] M. Ecker, N. Nieto, S. Käbitz, J. Schmalstieg, H. Blanke, A. Warnecke und D. U. Sauer. „Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 839–851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.143>.
- [102] K. Kutsche. „Wenn der Akku schwächelt“. In: *Süddeutsche Zeitung* (Apr. 2017). URL: <https://www.sueddeutsche.de/digital/smartphone-und-co-wenn-der-akku-schwaechelt-1.3451014> (besucht am 29.11.2019).
- [103] M. A. Shifa, A. Liivat, F. Marzano, M. Klett, B. Philippe, C. Tengstedt, G. Lindbergh, K. Edström, R. Wreland Lindström und P. Svens. „Fast-charging effects on ageing for energy-optimized automotive LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite prismatic lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 422 (2019), S. 175–184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.095>.
- [104] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula und K. Vuorilehto. „Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures“. In: *Applied Energy* 154 (2015), S. 160–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.110>.

- [105] E. Sarasketa-Zabala, F. Aguesse, I. Villarreal, L. M. Rodriguez-Martinez, C. M. López und P. Kubiak. „Understanding Lithium Inventory Loss and Sudden Performance Fade in Cylindrical Cells during Cycling with Deep-Discharge Steps“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.2 (2015), S. 896–906. DOI: 10.1021/jp510071d.
- [106] Z. Mao, M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler und Z. Chen. „Calendar Aging and Gas Generation in Commercial Graphite/NMC-LMO Lithium-Ion Pouch Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.14 (2017), A3469–A3483. DOI: 10.1149/2.0241714jes.
- [107] C. Kupper, B. Weißhar, S. Reißmann und W. G. Bessler. „End-of-Life Prediction of a Lithium-Ion Battery Cell Based on Mechanistic Aging Models of the Graphite Electrode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165.14 (2018), A3468–A3480. DOI: 10.1149/2.0941814jes.
- [108] B. P. Matadi, S. Geniès, A. Delaille, T. Waldmann, M. Kasper, M. Wohlfahrt Mehrens, F. Aguesse, E. Bekaert, I. Jiménez-Gordon, L. Daniel, X. Fleury, M. Bardet, J.-F. Martin und Y. Bultel. „Effects of Biphenyl Polymerization on Lithium Deposition in Commercial Graphite/NMC Lithium-Ion Pouch-Cells during Calendar Aging at High Temperature“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.6 (2017), A1089–A1097. DOI: 10.1149/2.0631706jes.
- [109] M. Ceraolo, G. Lutzemberger und D. Poli. „Aging evaluation of high power lithium cells subjected to micro-cycles“. In: *Journal of Energy Storage* 6 (2016), S. 116–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.03.006>.
- [110] P. Korth Pereira Ferraz und J. Kowal. „A Comparative Study on the Influence of DC/DC-Converter Induced High Frequency Current Ripple on Lithium-Ion Batteries“. In: *Sustainability* 11.21 (2019), S. 1–17. DOI: 10.3390/su11216050.
- [111] S. De Breucker, K. Engelen, R. D’hulst und J. Driesen. „Impact of current ripple on Li-ion battery ageing“. In: *2013 World Electric Vehicle Symposium and Exhibition (EVS27)*. Barcelona, Spain, Nov. 2013, S. 1–9. DOI: 10.1109/EVS.2013.6914791.

-
- [112] K. Uddin, A. D. Moore, A. Barai und J. Marco. „The effects of high frequency current ripple on electric vehicle battery performance“. In: *Applied Energy* 178 (2016), S. 142–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.033>.
- [113] M. J. Brand, M. H. Hofmann, S. S. Schuster, P. Keil und A. Jossen. „The Influence of Current Ripples on the Lifetime of Lithium-Ion Batteries“. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 67.11 (2018), S. 10438–10445. DOI: 10.1109/TVT.2018.2869982.
- [114] A Bessman, R. Soares, O. Wallmark, P. Svens und G. Lindbergh. „Aging effects of AC harmonics on lithium-ion cells“. In: *Journal of Energy Storage* 21 (2019), S. 741–749. ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.12.016>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X18307035>.
- [115] R. Prasad, C. Namuduri und P. Kollmeyer. „Onboard unidirectional automotive G2V battery charger using sine charging and its effect on li-ion batteries“. In: *2015 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*. Montreal, QC, Canada, Sep. 2015, S. 6299–6305. DOI: 10.1109/ECCE.2015.7310543.
- [116] A. Ghassemi, P. Chakraborty Banerjee, Z. Zhang, A. Hollenkamp und B. Bahrani. „Aging Effects of Twice Line Frequency Ripple on Lithium Iron Phosphate (LiFePO₄) Batteries“. In: *EPE'19 ECCE Europe*. Genova, Italy, Sep. 2019, P.1–P.9.
- [117] F. Chang, F. Roemer und M. Lienkamp. „Influence of Current Ripples in Cascaded Multilevel Topologies on the Aging of Lithium Batteries“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 35.11 (2020), S. 11879–11890.
- [118] J. Specovius. *Grundkurs Leistungselektronik - Bauelemente, Schaltungen und Systeme*. Bd. 9. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2018.
- [119] N. Mohan, T. M. Undeland und W. P. Robbins. *Power Electronics. Converters, Applications and Design*. 2. Aufl. John Wiley und Sons, 1995.
- [120] R. W. Erickson und D. Maksimovic. *Fundamentals of Power Electronics*. 2. Aufl. Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN: 0-7923-7270-0.
- [121] M. Michel. *Leistungselektronik – Einführung in Schaltungen und deren Verhalten*. 5. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.

- [122] O. Hegazy, R. Barrero, J. Van Mierlo, P. Lataire, N. Omar und T. Coosemans. „An Advanced Power Electronics Interface for Electric Vehicles Applications“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 28.12 (2013), S. 5508–5521. DOI: 10.1109/TPEL.2013.2256469.
- [123] A. Emadi, S. S. Williamson und A. Khaligh. „Power electronics intensive solutions for advanced electric, hybrid electric, and fuel cell vehicular power systems“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 21.3 (2006), S. 567–577. DOI: 10.1109/TPEL.2006.872378.
- [124] J. Gallardo-Lozano und M. I. Milanes-Montero. „Electric vehicle battery charger for smart grids“. In: *Electric Power Systems Research* 90.Supplement C (2012), S. 18–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2012.03.015>.
- [125] H. Sira-Ramírez und R. Silva-Ortigoza. *Control Design Techniques in Power Electronics Devices*. 1. Aufl. Springer, London, 2006.
- [126] X. She, A. Q. Huang, Ó. Lucía und B. Ozpineci. „Review of Silicon Carbide Power Devices and Their Applications“. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 64.10 (2017), S. 8193–8205. DOI: 10.1109/TIE.2017.2652401.
- [127] X. Ding, Y. Zhou und J. Cheng. „A review of gallium nitride power device and its applications in motor drive“. In: *CES Transactions on Electrical Machines and Systems* 3.1 (2019), S. 54–64. DOI: 10.30941/CESTEMS.2019.00008.
- [128] T. Bertelshofer, R. Horff, A. Maerz und M. Bakran. „A performance comparison of a 650 V Si IGBT and SiC MOSFET inverter under automotive conditions“. In: *PCIM Europe 2016; International Exhibition and Conference for Power Electronics, Intelligent Motion, Renewable Energy and Energy Management*. Nuremberg, Germany, Mai 2016, S. 1–8.
- [129] Y. Flicker und F. A. Himmelstoss. „Combined isolated forward-flyback-converter with only one diode as battery charger“. In: *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*. Bran, Romania, Mai 2014, S. 512–518. DOI: 10.1109/OPTIM.2014.6850989.

-
- [130] C.-C. Hua und Z.-X. Lin. „Two-stage fast charging method using dual-switch flyback converter“. In: *Energy Procedia* 156 (2019). 5th International Conference on Power and Energy Systems Engineering (CPESE 2018), S. 366–370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.110>.
- [131] J. Lunze. *Regelungstechnik 2 – Mehrgrößensysteme, Digit. Regelung*. 9. Aufl. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [132] H. K. Khalil. *Nonlinear Systems*. 3. Aufl. Prentice Hall, 2002. ISBN: 0-13-067389-7.
- [133] H. He, R. Xiong, X. Zhang, F. Sun und J. Fan. „State-of-Charge Estimation of the Lithium-Ion Battery Using an Adaptive Extended Kalman Filter Based on an Improved Thevenin Model“. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 60.4 (2011), S. 1461–1469. DOI: 10.1109/TVT.2011.2132812.
- [134] W. He, N. Williard, C. Chen und M. Pecht. „State of charge estimation for electric vehicle batteries using unscented kalman filtering“. In: *Microelectronics Reliability* 53.6 (2013), S. 840–847. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.11.010>.
- [135] C. Hu, B. D. Youn und J. Chung. „A multiscale framework with extended Kalman filter for lithium-ion battery SOC and capacity estimation“. In: *Applied Energy* 92 (2012), S. 694–704. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.002>.
- [136] R. W. Freund, R. H. W. Hoppe, J. Stoer und R. Bulirsch. *Numerische Mathematik 1*. 10. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [137] H. Kim. *PRODUCT SPECIFICATION Rechargeable Lithium Ion Battery Model: 18650HE4 2500mAh*. BCY-PS-HE4-Rev0. Rev. 0. LG Chem. Mai 2013.
- [138] K. H. Pettinger. „Handbuch Lithium-Ionen-Batterien“. In: Hrsg. von R. Korthauer. 1. Aufl. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2013. Kap. 3, Abschnitt 17: Fertigungsprozesse von Lithium-Ionen-Zellen, S. 221–236.
- [139] P. Kurzweil und O. Dietlmeier. *Elektrochemische Speicher*. 1. Aufl. Springer Vieweg Wiesbaden, 2015.
- [140] M. Petzl und M. A. Danzer. „Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries“. In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 28.3 (2013), S. 675–681. DOI: 10.1109/TEC.2013.2259490.

- [141] A. Barai, W. D. Widanage, J. Marco, A. McGordon und P. Jennings. „A study of the open circuit voltage characterization technique and hysteresis assessment of lithium-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 295 (2015), S. 99–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.140>.
- [142] C. Weng, J. Sun und H. Peng. „A unified open-circuit-voltage model of lithium-ion batteries for state-of-charge estimation and state-of-health monitoring“. In: *J. of Power Sources* 258 (2014), S. 228–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.026>.
- [143] R. Xiong, Q. Yu, L. Y. Wang und C. Lin. „A novel method to obtain the open circuit voltage for the state of charge of lithium ion batteries in electric vehicles by using H infinity filter“. In: *Applied Energy* 207 (2017), S. 346–353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.136>.
- [144] Sangwan V., R. Kumar und A. K. Rathore. „Estimation of model parameters and state-of-charge for battery management system of Li-ion battery in EVs“. In: *2017 IEEE Transportation Electrification Conference (ITEC-India)*. Pune, India, Dez. 2017, S. 1–6.
- [145] Q. Zhang, N. Cui, Y. Li, B. Duan und C. Zhang. „Fractional calculus based modeling of open circuit voltage of lithium-ion batteries for electric vehicles“. In: *Journal of Energy Storage* 27 (2020), S. 100945. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100945>.
- [146] J. Senthilnath und X.-S. Yang. „Chapter 9 - Multitemporal remote sensing image classification by nature- inspired techniques“. In: *Bio-Inspired Computation and Applications in Image Processing*. Hrsg. von X.-S. Yang und J. P. Papa. Academic Press, 2016, S. 187–219. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804536-7.00009-0>.
- [147] T. Adetiloye und A. Awasthi. „Chapter 8 - Predicting Short-Term Congested Traffic Flow on Urban Motorway Networks“. In: *Handbook of Neural Computation*. Hrsg. von P. Samui, S. Sekhar und V. E. Balas. Academic Press, 2017, S. 145–165. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811318-9.00008-9>.
- [148] T. E. Hoff, R. Perez, J. Kleissl, D. Renne und J. Stein. „Reporting of irradiance modeling relative prediction errors“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21.7 (2013), S. 1514–1519. DOI: [10.1002/pip.2225](https://doi.org/10.1002/pip.2225).

- [149] A. Seaman, T.-S. Dao und J. McPhee. „A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation“. In: *J. of Power Sources* 256 (2014), S. 410–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.057>.
- [150] G. L. Plett. *Battery Management Systems, Volume I: Battery Modeling*. 1. Aufl. Artech House, Norwood, 2015.
- [151] G. L. Plett. „Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 2. Modeling and identification“. In: *Journal of Power Sources* 134.2 (2004), S. 262–276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.032>.
- [152] Infineon. *Evaluation Board For XMC4000 Family*. Revision 1.2, 2016-06-16. Rev. 1.2. Infineon Technologies AG. Juni 2016.
- [153] Infineon. *XMC4700 / XMC4800 Microcontroller Series for Industrial Applications*. V1.1 2018-09. Rev. 1.1. Infineon Technologies AG. Sep. 2018.
- [154] A. Barai, K. Uddin, M. Dubarry, L. Somerville, A. McGordon, P. Jennings und I. Bloom. „A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 72 (2019), S. 1–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.01.001>.
- [155] M. Dubarry, G. Baure und D. Anseán. „Perspective on State-of-Health Determination in Lithium-Ion Batteries“. In: *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 17.4 (März 2020), S. 041101-1 - 041101-8. DOI: [10.1115/1.4045008](https://doi.org/10.1115/1.4045008).
- [156] A. Maheshwari, N. G. Paterakis, M. Santarelli und M. Gibescu. „Optimizing the operation of energy storage using a non-linear lithium-ion battery degradation model“. In: *Applied Energy* 261 (2020), S. 114360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114360>.
- [157] F. An, L. Chen, J. Huang, J. Zhang und P. Li. „Rate dependence of cell-to-cell variations of lithium-ion cells“. In: *Sci Rep* 35051.6 (2016), S. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep35051>.
- [158] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt und T. Wetzel. „Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part I: Experimental Investigation“. In: *Batteries* 6.1 (2020), S. 1–17. DOI: [10.3390/batteries6010013](https://doi.org/10.3390/batteries6010013).

- [159] D. Werner, S. Paarmann, A. Wiebelt und T. Wetzel. „Inhomogeneous Temperature Distribution Affecting the Cyclic Aging of Li-Ion Cells. Part II: Analysis and Correlation“. In: *Batteries* 6.1 (2020), S. 1–16. DOI: [10.3390/batteries6010012](https://doi.org/10.3390/batteries6010012).
- [160] M. Dubarry und G. Baure. „Perspective on Commercial Li-ion Battery Testing, Best Practices for Simple and Effective Protocols“. In: *Electronics* 9.1 (2020), S. 1–16. DOI: [10.3390/electronics9010152](https://doi.org/10.3390/electronics9010152).
- [161] M. Petzl. „Zerstörungsfreie Charakterisierung von Lithium-Plating in Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation. Ulm: Universität Ulm, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.18725/OPARU-3343>.
- [162] A. Farmann und D. U. Sauer. „A study on the dependency of the open-circuit voltage on temperature and actual aging state of lithium-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 347 (2017), S. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.098>.
- [163] I. Bloom, L. K. Walker, J. K. Basco, D. P. Abraham, J. P. Christophersen und C. D. Ho. „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC“. In: *Journal of Power Sources* 195.3 (2010), S. 877–882. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.019>.
- [164] M. Bercibar, F. Devriendt, M. Dubarry, I. Villarreal, O. Noshin, V. Wouter und V. M. Joeri. „Online state of health estimation on NMC cells based on predictive analytics“. In: *Journal of Power Sources* 320 (2016), S. 239–250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.109>.
- [165] A. Savitzky und M. J. E. Golay. „Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.“ In: *Analytical Chemistry* 36.8 (1964), S. 1627–1639. DOI: [10.1021/ac60214a047](https://doi.org/10.1021/ac60214a047).
- [166] M. Petzl und M. A. Danzer. „Advancements in OCV Measurement and Analysis for Lithium-Ion Batteries“. In: *IEEE Transactions on Energy Conversion* 28.3 (2013), S. 675–681. DOI: [10.1109/TEC.2013.2259490](https://doi.org/10.1109/TEC.2013.2259490).
- [167] M. Petzl, M. Kasper und M. A. Danzer. „Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study“. In: *Journal of Power Sources* 275 (2015), S. 799–807. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>.

- [168] M. Lewerenz, A. Marongiu, A. Warnecke und D. U. Sauer. „Differential voltage analysis as a tool for analyzing inhomogeneous aging: A case study for LiFePO₄|Graphite cylindrical cells“. In: *Journal of Power Sources* 368 (2017), S. 57–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.059>.
- [169] M. Dubarry, C. Truchot und B. Y. Liaw. „Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model“. In: *Journal of Power Sources* 219 (2012), S. 204–216. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.016>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312011330>.
- [170] M. Berecibar, M. Garmendia, I. Gandiaga, J. Crego und I. Villarreal. „State of health estimation algorithm of LiFePO₄ battery packs based on differential voltage curves for battery management system application“. In: *Energy* 103 (2016), S. 784–796. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.163>.
- [171] A. Barai, K. Uddin, W.D. Widanage, A. McGordon und P. Jennings. „A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells“. In: *Sci Rep* 21.8 (2018), S. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18424-5>.
- [172] M. Galeotti, L. Cinà, C. Giammanco, S. Cordiner und D. C. Aldo. „Performance analysis and SOH (state of health) evaluation of lithium polymer batteries through electrochemical impedance spectroscopy“. In: *Energy* 89 (2015), S. 678–686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.148>.
- [173] D. I. Stroe, M. Swierczynski, A. I. Stan, V. Knap, R. Teodorescu und S. J. Andreasen. „Diagnosis of lithium-ion batteries state-of-health based on electrochemical impedance spectroscopy technique“. In: *2014 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*. Pittsburgh, PA, USA, Sep. 2014, S. 4576–4582.
- [174] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent und D. U. Sauer. „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data“. In: *Journal of Power Sources* 215 (2012), S. 248–257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.012>.

- [175] L. Deleebecq und S. Veltzé. „Electrochemical impedance spectroscopy study of commercial Li-ion phosphate batteries: A metrology perspective“. In: *International Journal of Energy Research* 44.9 (2020), S. 7158–7182. DOI: 10.1002/er.5350.
- [176] E. Ivers-Tiffée und A. Weber. „Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times“. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 125.4 (2017), S. 193–201. DOI: 10.2109/jcersj2.16267.
- [177] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig und E. Klotz D. Ivers-Tiffée. „Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy“. In: *Journal of Power Sources* 196.12 (2011). Selected papers presented at the 12th Ulm ElectroChemical Talks (UECT):2015 Technologies on Batteries and Fuel Cells, S. 5342–5348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>.
- [178] M. Hahn, St. Schindler, L.-C. Triebs und M. A. Danzer. „Optimized Process Parameters for a Reproducible Distribution of Relaxation Times Analysis of Electrochemical Systems“. In: *Batteries* 5.2 (2019). DOI: 10.3390/batteries5020043.
- [179] M. A. Danzer. „Generalized Distribution of Relaxation Times Analysis for the Characterization of Impedance Spectra“. In: *Batteries* 5.3 (2019). DOI: 10.3390/batteries5030053.
- [180] S. H. Jensen, A. Hauch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos und T. Jacobsen. „A Method to Separate Process Contributions in Impedance Spectra by Variation of Test Conditions“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.12 (2007), B1325. DOI: 10.1149/1.2790791.
- [181] S. D. Ebbesen, C. Graves, A. Hauch, S. H. Jensen und M. Mogensen. „Poisoning of Solid Oxide Electrolysis Cells by Impurities“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.10 (2010), B1419. DOI: 10.1149/1.3464804.
- [182] B. Liu, H. Muroyama, T. Matsui, K. Tomida, T. Kabata und K. Eguchi. „Analysis of Impedance Spectra for Segmented-in-Series Tubular Solid Oxide Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157.12 (2010), B1858. DOI: 10.1149/1.3494214.

- [183] J. Nielsen, T. Klemenso und P. Blennow. „Detailed impedance characterization of a well performing and durable Ni:CGO infiltrated cermet anode for metal-supported solid oxide fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 219 (2012), S. 305–316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.031>.
- [184] A. Nechache, M. Cassir und A. Ringuedé. „Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review“. In: *Journal of Power Sources* 258 (2014), S. 164–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.110>.
- [185] T. Waldmann, A. Iturrondobeitia, M. Kasper, N. Ghanbari, F. Aguesse, E. Bekaert, L. Daniel, S. Genies, I. J. Gordon, M. W. Löble, E. De Vito und M. Wohlfahrt-Mehrens. „Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.10 (2016), A2149–A2164. DOI: [10.1149/2.1211609jes](https://doi.org/10.1149/2.1211609jes).
- [186] N. Williard, B. Sood, M. Osterman und M. Pecht. „Disassembly methodology for conducting failure analysis on lithium-ion batteries“. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22.10 (2011), S. 1616–1630. DOI: [10.1007/s10854-011-0452-4](https://doi.org/10.1007/s10854-011-0452-4).
- [187] H.-Y. Amanieu, D. Rosato, M. Sebastiani, F. Massimi und D. C. Lupascu. „Mechanical property measurements of heterogeneous materials by selective nanoindentation: Application to LiMn₂O₄ cathode“. In: *Materials Science and Engineering: A* 593 (2014), S. 92–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.044>.
- [188] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard und D. Riu. „A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications“. In: *Journal of Power Sources* 241 (2013), S. 680–689. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.040>.
- [189] D. Müller, T. Dufaux und K. P. Birke. „Model-Based Investigation of Porosity Profiles in Graphite Anodes Regarding Sudden-Death and Second-Life of Lithium Ion Cells“. In: *Batteries* 5.2 (2019). DOI: [10.3390/batteries5020049](https://doi.org/10.3390/batteries5020049).
- [190] I. Baghdadi, O. Briat, J.-Y. Delétage, P. Gyan und J.-M. Vinasas. „Lithium battery aging model based on Dakin’s degradation approach“. In: *Journal of Power Sources* 325 (2016), S. 273–285. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.036>.

- [191] W. Waag, S. Käbitz und D. U. Sauer. „Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application“. In: *Applied Energy* 102 (2013), S. 885–897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.030>.
- [192] H. Chaoui, N. Golbon, I. Hmouz, R. Souissi und S. Tahar. „Lypapunov-Based Adaptive State of Charge and State of Health Estimation for Lithium-Ion Batteries“. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 62.3 (2015), S. 1610–1618.
- [193] S. F. Schuster, M. J. Brand, C. Campestrini, M. Gleissenberger und A. Jossen. „Correlation between capacity and impedance of lithium-ion cells during calendar and cycle life“. In: *Journal of Power Sources* 305 (2016), S. 191–199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.096>.
- [194] D. Burow, K. Sergeeva, S. Calles, K. Schorb, A. Börger, C. Roth und P. Heitjans. „Inhomogeneous degradation of graphite anodes in automotive lithium ion batteries under low-temperature pulse cycling conditions“. In: *Journal of Power Sources* 307 (2016), S. 806–814. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.033>.
- [195] G. Fuchs, L. Willenberg, F. Ringbeck und D. U. Sauer. „Post-Mortem Analysis of Inhomogeneous Induced Pressure on Commercial Lithium-Ion Pouch Cells and Their Effects“. In: *Sustainability* 11 (2019). DOI: [10.3390/su11236738](https://doi.org/10.3390/su11236738).
- [196] J. C. Burns, D. A. Stevens und J. R. Dahn. „In-Situ Detection of Lithium Plating Using High Precision Coulometry“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.6 (2015), A959–A964. DOI: [10.1149/2.0621506jes](https://doi.org/10.1149/2.0621506jes).
- [197] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster und E. Ivers-Tiffée. „In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells“. In: *Journal of Power Sources* 279 (2015), S. 428–438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.046>.
- [198] F. Ringbeck, C. Rahe, G. Fuchs und D. U. Sauer. „Identification of Lithium Plating in Lithium-Ion Batteries by Electrical and Optical Methods“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 167.9 (2020), S. 090536. DOI: [10.1149/1945-7111/ab8f5a](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8f5a).

-
- [199] C. Lürenbaum, B. Vortmann-Westhoven, M. Evertz, M. Winter und N. Sascha. „Quantitative spatially resolved post-mortem analysis of lithium distribution and transition metal depositions on cycled electrodes via a laser ablation-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry method“. In: *RSC Adv.* 10 (12 2020), S. 7083–7091. DOI: [10.1039/C9RA09464D](https://doi.org/10.1039/C9RA09464D).
- [200] V. J. Ovejas und A. Cuadras. „State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells“. In: *Journal of Power Sources* 418 (2019), S. 176–185. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.046>.
- [201] M. Hess und P. Novák. „Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 106 (2013), S. 149–158. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.056>.
- [202] M. Hess. „Kinetics and stage transitions of graphite for lithium-ion batteries“. Dissertation. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2013. DOI: <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010000442>.
- [203] B. Große. „Testschaltung zur Zyklisierung einer Lithium-Ionen-Batterie mit schnell geschalteten, pulsformigen Strömen“. Masterarbeit. Fachgebiet Elektrische Energiespeichertechnik: Technische Universität Berlin, 2016.
- [204] M. Albach. *Induktivitäten in der Leistungselektr.* 1. Aufl. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2017. DOI: [10.1007/978-3-658-15081-5](https://doi.org/10.1007/978-3-658-15081-5).
- [205] Infineon. *Evaluation Board For XMC4000 Family – XMC4500 Relax Kit & XMC4500 Relax Lite Kit*. Revision 1.2, 2014-01-13. Rev. 1.2. Infineon Technologies AG. Jan. 2014.
- [206] Infineon. *XMC4500 Microcontroller Series for Industrial Applications*. V1.5 2017-12. Rev. 1.5. Infineon Technologies AG. Dez. 2017.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Marktanteile EV in der EU bis 2030	2
2.1	Schema Lithium-Ionen-Batterie mit Metalloxidkathode	7
2.2	Grafische Darstellung der Impedanzspektroskopie	9
2.3	Beispielhaftes Ersatzschaltbild zur Parametrierung einer Sprungantwort	10
2.4	Beispielhafter schematischer Verlauf eines Impedanzspektrums	12
2.5	Ersatzschaltbild des Hochfrequenzmodells	15
2.6	Schematische Darstellung wesentlicher Alterungsmechanismen an einer Graphitelektrode	16
2.7	Schematische Darstellung des Drucks, stellvertretend für die Ausdehnung der Elektrode beim Interkalieren	18
2.8	Beispielhafte Darstellung Kapazitäts- und Widerstandsverlaufs über äquivalente Vollzyklen	25
2.9	Darstellung leistungselektronischer Schaltungen in Anlehnung an [118]	29
2.10	Schaltzeichen und ideales Schaltverhalten von Diode, N-Mosfet und bidirektionalem Schalter	30
2.11	Ersatzschaltbilder, Stromverlauf, zugehöriges Spektrum unidirektionaler DC/DC-Wandler und deren bidirektionaler Kombination zu einer Halbbrücke.	32
2.12	Ersatzschaltbilder, Stromverlauf, Spektrum eines unidirektionalen und eines bidirektionalen Sperrwandlers	33
2.13	Schematische Darstellung eines Standardregelkreises	34
2.14	Schematische Darstellung einer Zustandsrückführung mit integrierendem Anteil	36
2.15	Schematische Darstellung einer Zustandsrückführung mit integrierendem Anteil und Beobachter	38
3.1	Ruhe Spannungsmessung durch Relaxation	45

3.2	Gemessenes und angenähertes Impedanzspektrum der Zelle R4 im Frequenzbereich $f \in [100 \text{ mHz } 100 \text{ kHz}]$. Das linke Bild zeigt das gesamte Spektrum, während rechts oben der Abschnitt bis 5 kHz und unten rechts der Abschnitt ab 5 kHz gezeigt ist.	47
3.3	Das gesamte Ersatzschaltbildmodell der Zelle R4	48
3.4	Ersatzschaltbild des Halbbrückenzyklisierers	50
3.5	Ersatzschaltbilder und Stromverläufe des Halbbrückenzyklisierers in Lade- und Entladerichtung. Abbildungen 3.5a und 3.5b übernommen aus [35] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.	51
3.6	Einfaches Ersatzschaltbild einer Batterie zum Reglerentwurf	52
3.7	Blockschaltbild des vollständigen Versuchsstands	57
3.8	Foto der Frontplatte und Screenshot der Labview-GUI . .	58
3.9	Verlauf der Sprungantworten der Simulation und des praktischen Aufbaus für den Ladevorgang	61
3.10	Verlauf der Sprungantworten der Simulation und des praktischen Aufbaus für den Entladevorgang	62
3.11	Stationäre Verläufe des Lade- und des Entladestroms des Zyklisierers	63
4.1	Ablauf der Alterungstests als Blockdiagramm	66
4.2	Verlauf der Check-Up-Messung	71
4.3	Beispiele Pseudo-OCV und DVA	73
4.4	Beispielhafte Darstellung der Impedanzspektren der Zelle R6 im neuen Zustand (grau) und im gealterten Zustand (blau)	75
4.5	Exemplarisches Spektrum und Ergebnis der DRT	76
4.6	Beispielhafter DRT- und Δ -EIS-Verlauf über der logarithmisch aufgetragenen Frequenz, Zelle R6 , siehe Abschnitte 4.1 und 5.2	80
4.7	Collage verschiedener Momente der Zellöffnung. Neben einer Zelle mit zur Hälfte entferntem Gehäuse (links) und einer Draufsicht auf den Wickel mit abgetrenntem Kathodenableiter (rechts) sind die jeweiligen Positionen des Anodenableiters am Anfang des Wickels (oben) und des mittleren Kathodenableiters (unten) mit seinem typischen Abdruckprofil im Wickel zu sehen.	82

4.8	Aus durch einen Laserscan gewonnenes sowie ein lichtmikroskopiertes Bild zusammengesetzte Lasermikroskopaufnahmen von Anode und Kathode einer Referenzzelle bei 150-facher optischer Vergrößerung. Darstellung angelehnt an [66].	83
5.1	Verteilung der Startwerte der 18 getesteten Zellen	87
5.2	Kapazitätsverlust der 14 mit Vollzyklen zyklisierten Zellen in individueller und statistischer Darstellung. Das Konfidenzintervall der Fehlerbalken beträgt 2σ	88
5.3	Kapazitätsverlust der 4 mit Teilzyklen von $\Delta SOC = 10\%$ zyklisierten Zellen, dargestellt mit normierter und absoluter Kapazitätsdegradation	89
5.4	Bezug umgesetzter Ladung bzw. äquivalenten Vollzyklen und Zyklenzahl	90
5.5	Beispielverläufe Laden und Entladen	91
5.6	Entlade- und Ladedauern der jeweiligen Zellen über Kapazitätsverlust mit Regressionsgeraden	92
5.7	Korrelation zwischen Stromrippel und Entlade- bzw. Ladezeitdifferenz	93
5.8	Widerstandsveränderung bei Zyklisierung mit Vollzyklen .	95
5.9	Widerstandsveränderung bei Zyklisierung mit Teilzyklen .	97
5.10	Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, sowohl bezogen auf die Anfangskapazität C_0 als auch auf die aktuelle Kapazität C_{akt}	99
5.11	Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungstestdauern von Zweihundert, bzw. Vierhundert äquivalenten Vollzyklen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0	100
5.12	DVA für exemplarische, vollzyklisierte Zellen	102
5.13	Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustnd, sowohl bezogen auf die Anfangskapazität C_0 als auch auf die aktuelle Kapazität C_{akt}	103
5.14	Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die teilzyklisierten Zellen zu festen Alterungstestdauern von 750, bzw. 1500 äquivalenten Vollzyklen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0	103

5.15	Vollständige differentielle Spannungsanalyse für die teilzyklisierten Zellen, bezogen auf die Anfangskapazität C_0 . .	104
5.16	Auswertung der Spektren für die vollzyklisierten Zellen . .	105
5.17	Vollständige Darstellung aller Spektren für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierte Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	107
5.18	Auswertung der Spektren für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 81\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen	108
5.19	Vollständige Darstellung aller Spektren für die teilzyklisierten Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$. .	109
5.20	Auswertung der DRT für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen	110
5.21	Vollständige Darstellung aller DRT-Analysen für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierte Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	112
5.22	Auswertung der DRT für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 82\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen	113
5.23	Vollständige Darstellung aller DRT-Analysen für die teilzyklisierten Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	114
5.24	Auswertung des Maximums bei ca. 1-10 Hz, bezogen auf den Kapazitätsverlust für die vollzyklisierten und die teilzyklisierten Zellen	115
5.25	Δ -EIS für die vollzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 70\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen	116
5.26	Vollständige Darstellung aller Δ -EIS für einige, exemplarisch ausgewählte, vollzyklisierte Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	117
5.27	Δ -EIS für die teilzyklisierten Zellen zu einem festen Alterungszustand $SOH \approx 82\%$ bei jeweils drei verschiedenen Ladezuständen	118
5.28	Vollständige Darstellung aller Δ -EIS für die teilzyklisierten Zellen bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	119
5.29	Beispielhafte Aufnahmen der Anoden verschiedener Zellen unmittelbar nach dem Öffnen unter Argonatmosphäre . .	120
5.30	Beispielbilder der Anoden der Zellen C1 , C2 , R3 und R5 mit deutlich sichtbaren Deckschichten und abgeblättertem Elektrodenmaterial	121

5.31	Vergleich exemplarischer Materialproben der Anoden der Zellen C5 und R4 mit deutlich sichtbarer Deckschichtbildung. Achseneinteilung in μm	123
5.32	Vergleich exemplarischer Materialproben der Anoden der Zellen C2 sowie R3	124
5.33	Vergleich exemplarischer Materialproben der Anoden der Zellen C7 sowie R9 ohne deutlich sichtbare Deckschichtbildung und Erhalt der Integrität der Graphitpartikel. Achseneinteilung in μm	125
5.34	Beispielhafte Impedanzspektren der Zellen R4 und R10 mit Markierung der Schaltfrequenz im Spektrum	127
6.1	ESB und Stromverläufe des Sperrwandlers	132
6.2	Ladeschaltung Flyback	133
6.3	Entladeschaltung Flyback	135
6.4	Kapazitätsverlust der 16 mit Vollzyklen zyklisierten Zellen in individueller und statistischer Darstellung. Das Konfidenzintervall der Fehlerbalken beträgt 2σ . Darstellung der Verläufe von F1 und F2 interpoliert auf fünfzig äquivalente Vollzyklen.	140
6.5	Entlade- und Ladedauern der jeweiligen Zellen über Kapazitätsverlust mit Regressionsgeraden	141
6.6	Widerstandsveränderung Sperrwandler	142
6.7	Auswertung der differentiellen Spannungsanalyse für die vollzyklisierten Zellen zu festen Alterungszuständen, sowohl bezogen auf die Anfangskapazität C_0 als auch auf die aktuelle Kapazität C_{akt}	143
6.8	DVA für die mit dem Sperrwandler zyklisierten Zellen	144
6.9	Auswertung der Spektren beim Sperrwandler	145
6.10	Vollständige Darstellung aller Spektren für die mit dem Sperrwandler zyklisierten Zellen F1 und F2 bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	146
6.11	Auswertung der DRT, Sperrwandler	147
6.12	Vollständige Darstellung aller DRT-Analysen für die mit dem Sperrwandlerzyklisierten vollzyklisierten Zellen F1 und F2 bei einem Ladezustand von $SOC = 50\%$	148
6.13	Auswertung des Maximums bei ca. 1-10 Hz, bezogen auf den Kapazitätsverlust für die vollzyklisierten Zellen sowie Darstellung der DRT für alle vollzyklisierten Zellen im induktiven Bereich bei $SOH \approx 70\%$ und $SOC = 50\%$	149

6.14	Post-Mortem-Analyse der Zelle F1	150
A.1	Messen der angenäherten Ruhespannungskurve durch eine sehr langsame Entladung bzw. Ladung mit C/40	159
A.2	Auswertung der hochfrequenten Anteile des Spektrums bei einem Alterungszustand von $SOH \approx 70\%$ für die vollzyklisierten Zellen bzw. $SOH \approx 82\%$ für die teilzyklisierten Zellen.	160
A.3	DRT-Analyse der hochfrequenten Anteile des Spektrums bei einem Alterungszustand von $SOH \approx 70\%$ für die vollzyklisierten Zellen bzw. $SOH \approx 82\%$ für die teilzyklisierten Zellen.	161

Tabellenverzeichnis

3.1	Typische Eigenschaften der LG HE4 18650 Lithium-Ionen-Batterie	44
3.2	Tabelle zum RMSE und NRMSE des elektrischen Modells der Zelle	49
3.3	Übersicht der Parameter und Bauteilwerte	58
3.4	Übersicht über die verwendeten Sensoren	58
4.1	Verteilung der Testzellen zwischen den vier verschiedenen Alterungstests bei konstanter Temperatur $\vartheta = 35^\circ\text{C}$ und konstantem mittlerem Ladezustand $\overline{SOC} = 50\%$	65
5.1	Startparameter der verwendeten Zellen (*: Widerstände aus Pulsmessungen)	86
6.1	Startparameter der verwendeten Zellen	139

Bildnachweise

- Abb. 2.5 Übernommen aus Journal of Energy Storage, Volume 18, P. Korth Pereira Ferraz, R. Schmidt, D. Kober und J. Kowal, „A high frequency model for predicting the behavior of lithium-ion batteries connected to fast switching power electronics“ S. 41, Copyright 2018, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.
- Abb. 2.11c, 2.11d Übernommen aus Journal of Energy Storage, Volume 18, P. Korth Pereira Ferraz, R. Schmidt, D. Kober und J. Kowal, „A high frequency model for predicting the behavior of lithium-ion batteries connected to fast switching power electronics“ S. 44, Copyright 2018, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.
- Abb. 3.5a, 3.5b Übernommen aus Journal of Energy Storage, Volume 18, P. Korth Pereira Ferraz, R. Schmidt, D. Kober und J. Kowal, „A high frequency model for predicting the behavior of lithium-ion batteries connected to fast switching power electronics“ S. 47, Copyright 2018, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

1: Dinca, Christian: Motor design for maximum material exploitation and magnetization procedure with in-line quality check for mass production. - 2017. - XV, 168 S.

ISBN **978-3-7983-2883-9** (print) EUR **13,00**

ISBN **978-3-7983-2884-6** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-5630

2: Gkountaras, Aris: Modeling techniques and control strategies for inverter dominated microgrids. - 2017. - 169 S.

ISBN **978-3-7983-2872-3** (print) EUR **12,00**

ISBN **978-3-7983-2873-0** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-5520

3: Wolz, Christoph: Ein schnelles und genaues Simulationsmodell für permanentmagneterregte Kommutatormotoren kleiner Leistung mit Zahnspulen unter Berücksichtigung nichtlinearer Eigenschaften. - 2017. - XXI, 178 S.

ISBN **978-3-7983-2934-8** (print) EUR **14,00**

ISBN **978-3-7983-2935-5** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-5911

4: Zerbe, Johannes: Innovative Wickeltechnologien für Statorspulen zur Erhöhung des Füllfaktors und Reduzierung der Beanspruchungen im Wickelprozess. - 2019. - 227 S.

ISBN **978-3-7983-3045-0** (print) EUR **13,50**

ISBN **978-3-7983-3046-7** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-7533

5: Schneider, Simon Michael: Test bench design for power measurement of inverter-operated machines in the medium voltage range. - 2018. - xii, 128 S.

ISBN **978-3-7983-3024-5** (print) EUR **11,00**

ISBN **978-3-7983-3025-2** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-7222

6: Winkler, Tammo: Untersuchungen an weich schaltenden DC/DC Konvertern zur Versorgung von Hochleistungs-Diodenlasern. - 2019. - vi, 133 S.

ISBN **978-3-7983-3078-8** (print) EUR **12,00**

ISBN **978-3-7983-3079-5** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-8324

7: Sarmadi, Mohammed-Ali: Entwurf und Konstruktion einer vertikal laufenden Windturbine nach dem Widerstandsprinzip unter Nutzung der aerodynamischen Eigenschaften eines Flügelprofils. - 2018. - XX, 122 S.

ISBN **978-3-7983-3043-6** (print) EUR **11,00**

ISBN **978-3-7983-3044-3** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-7659

8: Eial Awwad, Abdullah: On the perspectives of SiC MOSFETs in high-frequency and high-power isolated DC/DC converters. - 2020. - xvii, 158 S.

ISBN **978-3-7983-3096-2** (print) EUR **13,00**

ISBN **978-3-7983-3097-9** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-8556

9: Dong, Rong: Design and comparison of two brushless DC drives for an electric propulsion system of solar-power unmanned aerial vehicles. - 2020. - x, 115 S.

ISBN **978-3-7983-3126-6** (print) EUR **11,00**

ISBN **978-3-7983-3127-3** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-9331

10: Böh, Magnus: Effizienzuntersuchung einer weich- und hartschaltenden Konverterstruktur mit Siliziumkarbid-Halbleitern als DC/DC-Wandler für Hybrid- und Elektrofahrzeuge. - 2020. - viii, 203 S.

ISBN **978-3-7983-3133-4** (print) EUR **14,00**

ISBN **978-3-7983-3134-1** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-9540

11: Böcker, Jan: Analyse und Optimierung von AlGaN/GaN-HEMTs in der leistungselektronischen Anwendung. - 2020. - viii, 203 S.

ISBN **11:978-3-7983-3141-0**(print) EUR

15,00

ISBN **11:978-3-7983-3142-6** (online)

DOI 10.14279/depositonnce-9678

12: Just, Hendrik: Modeling and control of power converters in weak and unbalanced electric grids. - 2021. - XXXIII, 208 S.

ISBN **78-3-7983-3207-2** (print) EUR **14,00**

ISBN **78-3-7983-3208-9** (online)

DOP 10.14279/depositonnce-11674

Auswirkungen der hochfrequent alternierenden Ströme leistungselektronischer Schaltungen

Der Erfolg batterieelektrischer Fahrzeuge hängt maßgeblich von der Zuverlässigkeit und Vorhersagbarkeit des Batteriespeichers ab. Dieser ist an leistungselektronische Schaltungen angeschlossen, durch deren Schaltmuster Stromschwankungen, sog. „Rippel“, entstehen. In dieser Arbeit wird der Einfluss dieser hochfrequenten Stromschwankungen auf das Langzeitverhalten von Lithium-Ionen-Zellen durch zyklische Alterungstests mit hochfrequenten Stromrippeln eines eigens entwickelten Zelltesters untersucht. In der mit Standardalterungstests vergleichenden Auswertung werden zentrale Alterungsparameter, darunter Restkapazität, Innenwiderstand und Polarisationsverhalten hinsichtlich des Einflusses des Rippels bewertet. Darüber hinaus werden die in typischen Alterungsuntersuchungen selten miteinbezogenen Auswirkungen des Zyklisierens auf die Betriebs- und Leistungsfähigkeit der Zelle erörtert. Somit bietet diese Arbeit nicht nur Aussagen zum Alterungs-, sondern auch zum Betriebsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen im Verbund mit leistungselektronischen Schaltungen.

ISBN 978-3-7983-3241-6 (print)
ISBN 978-3-7983-3242-3 (online)



ISBN 978-3-7983-3241-6



<https://verlag.tu-berlin.de>