

Universität Stuttgart

Modellierung von Kennlinien, Impedanzspektren und  
thermischem Verhalten einer  
Lithium-Eisenphosphat-Batterie

Wolfgang Mielke

Masterarbeit Nr. 5

2011

Deutsches Luft- und Raumfahrtzentrum e.V. DLR  
Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik ITW

Betreuer:

Dr. Wolfgang G. Bessler

Christian Hellwig



*Uns ist in alten mæren. wunders vil geseit.  
von heleden lobebæren. von grozer arebeit.  
von freude unde hochgeciten  
von weinen unde klagen. von kuner recken striten.  
muget ir nu wnder horen sagen.*

Nibelungenlied, 1. Abenteuer, 1. Vers



## **Abstract**

The topic of this thesis is to determine and set parameters for the simulation of a lithium-iron-phosphate battery. The simulation runs with the program DENIS developed by Dr. Wolfgang G. Bessler et al. It determines the electrochemistry and the multi-scale approach for the heat and mass transfer in the range of size from a battery below to nanoscale. In this disquisition the parameters are obtained by comparing the simulation with experimental data from different discharge curves at several C-rates and a 1C-rate at different temperatures. Further information can be received from impedance spectra on different states of charge. In the final part there is given an outlook on the thermal simulation with DENIS.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung und Motivation . . . . .	1
1.2 Technische Anwendung . . . . .	2
<b>2 Hintergrund der Lithium-Eisenphosphat-Batterie</b>	<b>5</b>
2.1 Hintergrund der Lithium-Eisenphosphat-Batterie . . . . .	5
2.1.1 Elektrochemie . . . . .	6
2.1.2 Entladeversuche . . . . .	11
2.1.3 Bestimmung der geometrischen Parameter der Batterie und ihr innerer Aufbau . . . . .	13
2.1.4 Vor- und Nachteile . . . . .	17
2.2 Hintergrund zur Impedanzspektroskopie . . . . .	20
2.2.1 Sinn der Impedanzspektroskopie . . . . .	20
2.2.2 Bode-Darstellung . . . . .	21
2.2.3 Nyquist-Darstellung . . . . .	23
2.2.4 Impedanzversuche . . . . .	27
<b>3 Modellierung</b>	<b>31</b>
3.1 Elektrochemie . . . . .	32
3.2 Multi-Skalen-Transport . . . . .	34

3.3	Parametrierung . . . . .	36
3.4	Simulation mit DENIS . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
4.1	Isotherme Simulation bei Raumtemperatur . . . . .	41
4.1.1	Bestimmung der Halbzellpotentiale . . . . .	41
4.1.2	Elektrolytdiffusion . . . . .	44
4.1.3	Bulkdiffusion . . . . .	45
4.1.4	Butler-Volmer-Koeffizienten . . . . .	48
4.1.5	Stöchiometrischer Rahmen und Dichte der Elektroden . . . . .	49
4.1.6	Einfluss einer Korngrößenverteilung . . . . .	54
4.1.7	Ergebnisse . . . . .	58
4.2	Isotherme Simulation bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	65
4.2.1	Anpassen der Elektrolytdiffusion . . . . .	65
4.2.2	Anpassen der Bulkdiffusion . . . . .	67
4.2.3	Anpassen der Butler-Volmer-Koeffizienten . . . . .	67
4.2.4	Ergebnisse . . . . .	69
4.3	Thermische Simulation . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>75</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	75
5.2	Ausblick . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>79</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>



# Abkürzungsverzeichnis

## Griechisch

$\alpha$	Symmetriefaktor [-]
$\alpha_T$	Wärmeübergangskoeffizient [ $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ ]
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante [ $\text{A} \cdot \text{s}/\text{V} \cdot \text{m}$ ]
$\epsilon_i$	Porosität [-]
$\eta_i$	Überspannung [V]
$\phi_i$	Potential [V]
$\lambda$	Wärmeleitungskoeffizient [ $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ]
$\kappa$	Debye-Hückel-Parameter, reziproke Debye-Länge [ $1/\text{m}$ ]
$\nu$	Frequenz [Hz]
$\rho_i$	Dichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$\sigma$	Ionische Leitfähigkeit [ $\text{S}/\text{m}$ ]

## Latein

$a$	Koeffizient [-]
$A_i$	Fläche [ $\text{m}^2$ ]
$b$	Koeffizient [-]
$c$	Koeffizient [-]
$c_i$	Konzentration [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
$C_i$	Kapazität [Ah]
$d$	Koeffizient [-]

$D$	Diffusions-Koeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$\Delta G$	Gibbsenthalpie [J]
$\Delta H$	Enthalpie [J]
$\Delta S$	Entropie [J/K]
$e$	Elementarladung [C]
$F$	Faradaykonstante [C/mol]
$i$	spezifische Stromstärke [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]
$i_0$	Butler-Volmer-Koeffizient [ $\text{A}/\text{m}^2$ ]
$I$	Ionenstärke [ $\text{mol}/\text{l}$ ]
$J$	Diffusiver Fluss [ $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ]
$k_B$	Boltzmannkonstante [J/K]
$M_i$	molare Masse [mol]
$N_A$	Avogadrokonstante [ $1/\text{mol}$ ]
$\dot{Q}_i$	Quellterm der Wärme [ $\text{W}/\text{s}$ ]
$r$	Längeneinheit des Radius [m]
$r$	Radius [m]
$R$	allgemeine Gaskonstante [ $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ]
$\dot{s}_i$	Quellterm [ $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ ]
$T$	Temperatur [K]
$U$	Spannung [V]
$x$	Längeneinheit [m]
$y$	Längeneinheit [m]
$z$	Elektronenanzahl [-]
$Z'$	Realteil der Impedanz [ $\Omega$ ]
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz [ $\Omega$ ]

# 1 Einleitung

## 1.1 Einleitung und Motivation

In Zeiten der zweiten Energiewende von fossilen Energieträgern hin zu regenerativen wird es immer wichtiger, effiziente, langlebige und sichere mobile Energiequellen auf dem Markt einzuführen. Eine solche Technologie ist der Lithium-Ionen-Akkumulator – insbesondere aufgrund seiner hohen Energiedichte.

Bereits in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde ein erster Ionen-Interkalations-Akkumulator an der TU München entwickelt. Allerdings kam erst Anfang der 90er Jahre eine marktreife Zelle der Firma Sony auf den japanischen Markt [1]. Diese Zellen litten noch unter einer sehr kurzen Zyklenstabilität, konnten aber durch ihre stetige Weiterentwicklung und den großen Vorteilen ihren Siegeszug bis in unsere Zeit fortsetzen.

In dieser Arbeit geht es um die isotherme und thermische Modellierung einer Lithium-Eisenphosphat-Batterie mit dem von Dr. Wolfgang G. Bessler und anderen entwickelten Simulationstool DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation). Dabei handelt es sich um ein 1D+1D+1D elektrochemisch-thermisches Multiskalenmodell. Dieser Modellierungsansatz ist sehr wichtig, damit zukünftig die elektrochemischen Vorgänge in der Batterie besser verstanden und vorausgesagt werden können und in Hinsicht des Einsatzes von Lithium-Ionen-Batterien im großtechnischen Maßstab die Entwicklung von Batterie-Management und –Sicherheitssystemen zu ermöglichen. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt

dabei darauf, das isotherme Modell zu vervollständigen und zu validieren und einen Ausblick auf das thermische Verhalten zu geben. Dies geschah anhand einer Parameteranpassung und der Erweiterung des Programmumfangs, wo dies nötig war.

Lithium-Eisenphosphat als Kathodenmaterial hat sich in sofern bewährt, dass es eine hohe Zyklenstabilität besitzt, besonders sicher gegenüber thermischen Durchgehen und günstiger in den Materialkosten ist.

## 1.2 Technische Anwendung

Zur Zeit liegt das Hauptanwendungsgebiet der Lithium-Ionen-Akkumulatoren im Bereich der Kleinelektronik, wie zum Beispiel von Mobiltelefonen, Digitalkameras und Notebooks. Sie kommen vor allem dort vor, wo die Vorteile dieser Art von elektrochemischer Energiequelle wichtig sind. Dies sind zum einen der fehlende Memory-Effekt, die geringe Selbstentladung und die gute Zyklenstabilität bei guter Pflege, wie zum Beispiel Lagerung einer weder voll geladenen noch komplett entladener Zelle bei niedrigen Temperaturen. Die hohe Spannung von über 3 V und die hohe Energiedichte machen den Akkumulator sehr gut geeignet gerade für Consumerelektronik.

In naher Zukunft werden aber auch zwei andere große Bereiche zum Einsatzgebiet hinzukommen. Dies ist zum einen der Einsatz der Akkumulatoren in Elektroautos. Schon jetzt werden erste Lithium-Ionen-Zellen in Hybridautomobilen verwendet. Wenn die letzten Sicherheitsaspekte bezüglich des leicht entflammaren Lithiums bei Beschädigung der Zellintegrität ausgeräumt sind und sich neuartige Li-Ionen-Akkumulatoren mit einer höheren Energiedichte durchgesetzt haben, wird sich ein großes Einsatzgebiet in der Elektromobilität eröffnen. In diesem Bereich sind auch Lithium-Luft- und Lithium-Schwefel-Akkumulatoren mögliche wichtige Zukunftstechnologien, da deren theoretisch erreichbare Energiedichte bis zu dem zehnfachen der derzeitigen Lithium-Ionen-Zellen erreichen kann. Realistisch umsetzbar ist aller-

dings nur das zwei bis vierfache auf Grund von Verpackung und Systemtechnik und nicht-optimalem Systemverhalten.

Ein weiteres zukünftiges Anwendungsgebiet könnte in der Zwischenspeicherung des Stromes von regenerativen Energiequellen, wie Sonnen- und Windenergie liegen. Da diese sehr unterschiedliche und unregelmäßige Spitzenlastzeiten haben, aber eine gleichbleibende Leistung im Stromnetz gewährleisten bleiben muss, bieten sich daher H<sub>2</sub>-Speichertanks aus der Elektrolyse, Pumpspeicherwerke und auch Batterieparcs an, um überschüssige Energie zu speichern und bei Bedarf wieder freizusetzen.



# 2 Hintergrund der Lithium-Eisenphosphat-Batterie

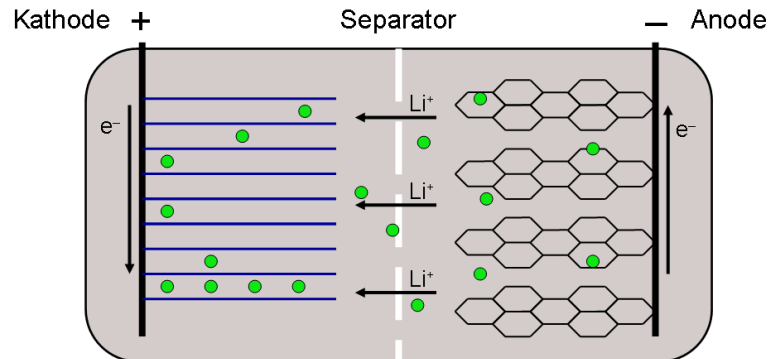
## 2.1 Hintergrund der Lithium-Eisenphosphat-Batterie

### Aufbau der Zelle

Bei einem Lithium-Eisenphosphat-Akkumulator (kurz:  $\text{LiFePO}_4$ - bzw. LFP-Akkumulator) dient Lithium-Eisenphosphat als Kathodenmaterial und wie bei allen Lithium-Ionen-Zellen eine Graphitelektrode als Anode (Anode bzw. Kathode sind im Folgenden immer im Sinne der Entladung der Zelle zu verstehen, bei der Ladung tauschen die Elektroden ihre Bezeichnungen, da sich die Funktionsweise umkehrt). Die Graphitelektrode besteht aus parallel verlaufenden zu Hexagonen verbundenen Kohlenstoffatomen, die auch als Graphenschicht bezeichnet werden [2]. Die Kathode besteht aus dem Grundgerüst Eisenphosphat, in dem stabil Lithium eingelagert werden kann. In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau dargestellt.

Der Elektrolyt muss aprotisch sein, da Wasser mit Lithium unter starker Wärmeentwicklung reagiert. In der Zelle von A123-Systems wird Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) verwendet, das als Salz im aprotischen Lösungsmittel in  $\text{Li}^+$  und  $\text{PF}_6^-$  dissoziiert.

Die Nenn-Zellspannung liegt bei 3,3 V. Als Entladen gilt der Akkumulator bei 2 V,



**Abbildung 2.1** – Hier ist der Entladevorgang in einer Zelle einer  $LiFePO_4$ -Batterie dargestellt. Links befindet sich die Kathode mit der Eisenphosphatkristallstruktur und rechts die Anode mit den Kohlenstoffschichten. Getrennt wird das Ganze vom Separator. Die Lithiumionen werden als grüne Punkte dargestellt, wie sich in den Elektroden einlagern können und sich frei im Elektrolyten bewegen. Des Weiteren ist die Bewegungsrichtung der Elektronen eingetragen.

die Ladeschlussspannung liegt bei 3,6 V [3]. Das Datenblatt der Batterie [3] befindet sich auch im Anhang.

### 2.1.1 Elektrochemie

Nach dem Zusammenbau ist die Zelle zunächst entladen und muss geladen werden, so dass Lithium-Ionen  $Li^+$  von der Lithium-Eisenphosphat-Kathode zur Graphit-Anode wandern.

Die Lithium-Ionen sind im geladenen Zustand des Akkumulators dann in den Kristallgitterebenen des Graphites eingelagert. Dieses ist auf Grund seines flachen hexagonalen Charakters sehr gut für die Interkalation geeignet, da das Graphit über

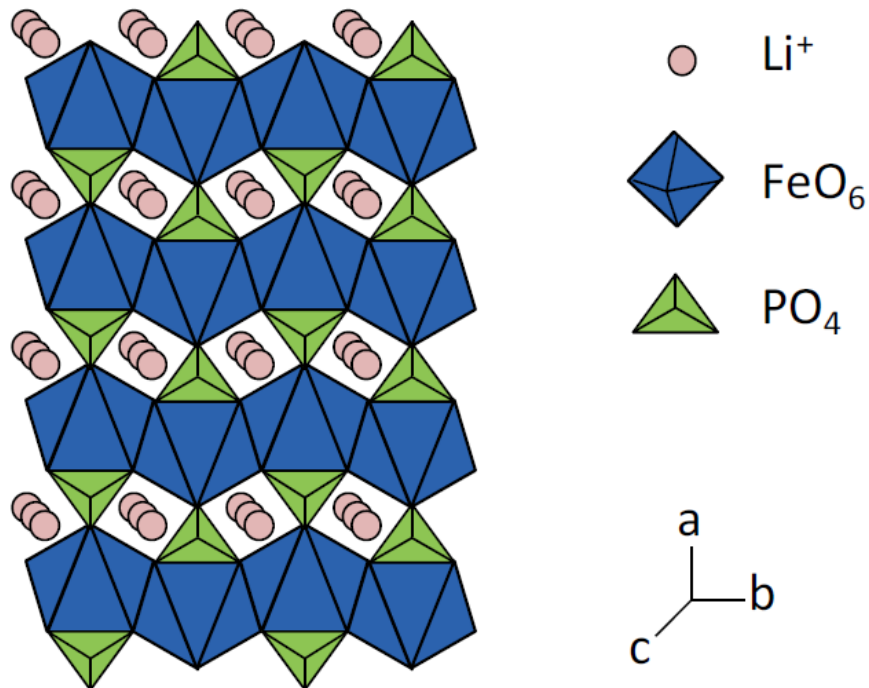


ihre senkrecht zur Ebene stehenden p-Orbitale mit dem Lithium-Ion interagieren können.

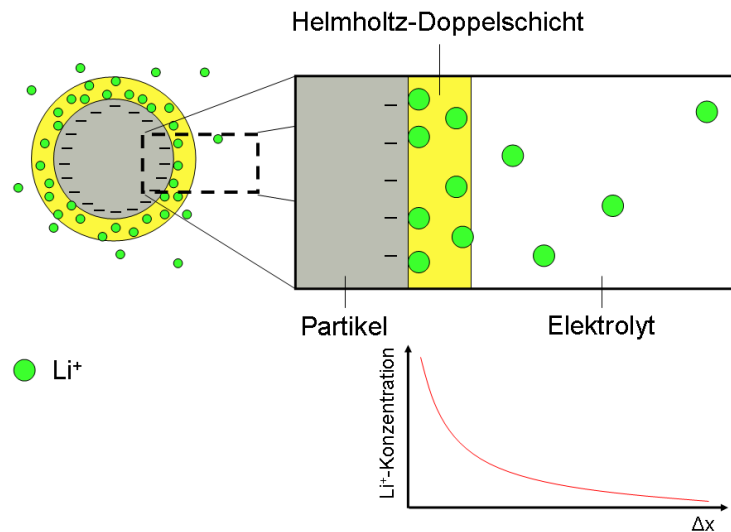
Bei der Entladung bewegen sich die Lithium-Ionen von der Graphit-Anode durch den Separator zur Eisenphosphat-Kathode. Dort werden die Li-Ionen ebenfalls interkaliert. Die Elektronen bewegen sich über die Stromabnehmer (Kupfer auf der Anodenseite und Aluminium auf der Kathodenseite) und dem Verbraucher.

Lithium-Eisenphosphat ist in einer Olivin-Kristallstruktur angeordnet. Dabei sind die Phosphatome von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben, d.h.  $\text{PO}_4^{3-}$ . Das Eisenatom wiederum ist von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben, also mit der Summenformel  $\text{FeO}_6$  und ist in einem Zick-Zack-Muster mit anderen in einer Reihe angeordnet. Mit den Tetraedern des Phosphatatoms umschließen sie die Lithiumatome, die sich in Röhren einlagern können. Dabei sind die Lithiumatome wie die Eisenatome von Sauerstoff oktaedrisch umschlossen. In Abbildung 2.2 ist der Aufbau schematisch für die erste Schicht des Kristalles dargestellt.[1, 6]

Bei Annäherung der Lithium-Ionen an die Kathodenpartikel bildet sich die Helmholtz-Doppelschicht aus. Diese besteht wiederum aus der inneren und der äußeren Helmholtzschicht. Die innere Helmholtzschicht wird aus einer Monolage von adsorbierten negativen Ionen gebildet. Die Bindung erfolgt hierbei über Van-der-Waals-Kräfte, die bei geringen Abständen (einige Å) stärker als die elektrostatische Kraft ist. Diese haben ihre Hülle aus Liganden des Lösemittels verloren. Die äußere Helmholtzschicht besteht aus Ionen mit intakter Ligandenhülle. Hierbei kommt eine Bindungskraft aus Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften. In der Theorie nach Helmholtz ist auch die zweite Schicht eine Monolage. Berücksichtigt man thermische Effekte, bildet sich allerdings eine diffuse Schicht aus. Dieser Sachverhalt wird als Gouy-Chapman-Doppelschicht bezeichnet. Man muss hierbei allerdings zusätzlich noch nicht-punktförmige Teilchen annehmen, da sonst das Potential der inneren Helmholtzschicht zu hoch wird, weil mit punktförmigen Teilchen die Besetzungplätze nicht beschränkt sind. Da die Schichten unterschiedliche Ladungen tragen, entsteht



**Abbildung 2.2** – Die Kristallstruktur von Lithium-Eisenphosphat ist die eines Olivins. In grün ist das Phosphat dargestellt (Phosphor tetraedrisch von Sauerstoff umgeben), in blau das Eisenoxid (Eisen oktaedrisch von Sauerstoff umgeben). Diese Bausteine sind so angeordnet, dass sich Kanäle bilden, in denen Lithiumionen (braune Scheiben) interkaliert werden können. Die Grafik entstammt [1].



**Abbildung 2.3** – Die Bildung der Helmholtz-Doppelschicht erfolgt durch die Konzentrationsanhäufung von Lithiumionen (grüne Kreise) an der Oberfläche des Partikels (grau). Durch die negative Ladung des Partikels und der positiven Ladung der Ionen bildet sich ein kapazitives Element aus. Unterhalb des Ausschnitts des Partikels ist der exponentielle Abfall der Konzentration der Ionen dargestellt. Ab dem  $1/e$ -fachen Konzentrationsabfall endet die Helmholtz-Doppelschicht (Debye-Länge).

ein kapazitives Element (vgl. Kondensator). Die Konzentration der positiven Ionen fällt exponentiell ab und nach der Debye-Länge endet definitionsgemäß die diffusive Schicht. Diese Länge ist abhängig von der Ionenkonzentration der Lösung und ihrer Beweglichkeit und ist der Reziprokwert des Debye-Hückel-Parameters  $\kappa$ . Die Größenordnung dieser Strecke beläuft sich im Bereich von Nanometern. In Abbildung 2.3 wird dieser Sachverhalt dargestellt.

Die Debye-Länge wird in Elektrolyten wie folgt berechnet: [7]

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{1000\epsilon_0 k_B T}{8\pi N_A e^2 I}} \quad (2.1)$$

$\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $e$  die Elementarladung,  $I$  die Ionenstärke und  $N_A$  die Avogadro-Konstante

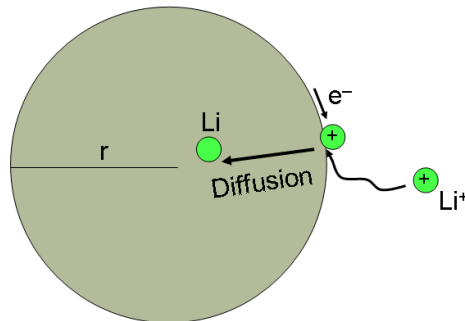
Im Modell wird bisher bei der Einlagerung in dem Korn eine Reaktion des Lithiumions mit einem Elektron  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$  und einer anschließenden Diffusion mittels des zweiten Fickschen Diffusionsansatzes angenommen, wie in Abbildung 2.4 gezeigt.

Diese folgt dem Gesetz:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $J$  die Teilchenstromdichte,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $\frac{\partial c}{\partial x}$  der Konzentrationsgradient.

Dieses Modell stellt eine starke Vereinfachung der tatsächlich stattfindenden Prozesse dar. Ein alternatives Modell erklärt den Vorgang damit, dass der Elektronen-transfer in der Kathode nicht auf das Lithium-Atom, sondern auf das Eisen-Atom übertragen wird. Somit wird  $\text{Fe}(+\text{III})$  zu  $\text{Fe}(+\text{II})$  reduziert. Durch diesen Prozess kann Lithium interkaliert werden. Danach kann das Lithiumatom in das Partikel diffundieren und alle freien Plätze ausfüllen. D.h. die eigentlich ablaufende Reaktion könnte  $\text{Fe}(+\text{III}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(+\text{II})$  sein.



**Abbildung 2.4** – Die Standardannahme der Reaktion an den Partikeln der Kathode ist, dass sobald das Lithiumion (grün) die Partikeloberfläche erreicht, mit einem Elektron reagiert und interkaliert. Anschließend diffundiert es ins Partikel hinein, was mittels dem Gesetz der zweiten Fickschen Diffusion beschrieben wird.

Die Solid-Electrolyte-Interphase (kurz: SEI) bildet sich während des ersten Zykluses an der Graphit-Elektrode durch Zersetzung des Elektrolyten. Sie bildet aber nur eine dünne Oberflächenschicht, die etwa 40 Å dick ist. [8]

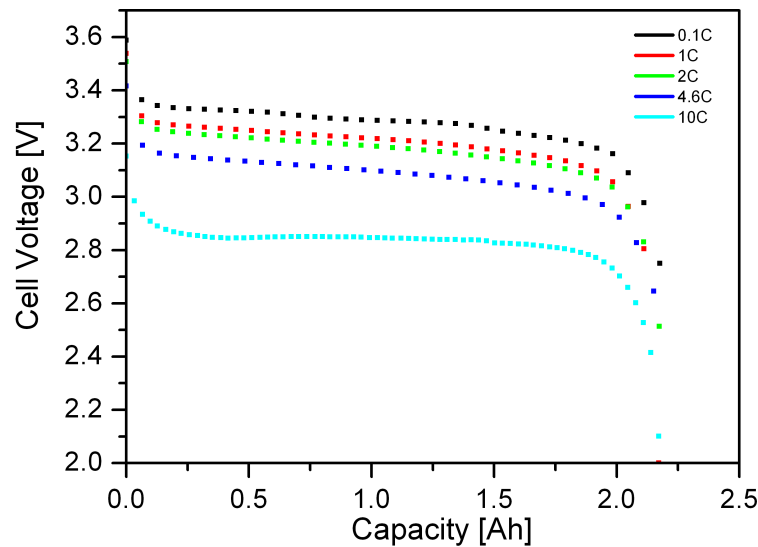
Diese Schicht ist wichtig für die Funktionsweise der Zelle, da sie die Zersetzung des Elektrolyten an der Elektrode während der Zyklisierung verhindert. Dabei ist sie ionisch durchlässig aber elektrisch isolierend. Mit ihrer Bildung geht allerdings ein geringer Lithiumverlust einher, was sich darin auswirkt, dass die Energiedichte reduziert wird.

### 2.1.2 Entladeversuche

Zur Validierung der Simulationsergebnisse und zum Anpassen der Parameter benötigt man Referenzwerte als Vergleichsbasis. Diese müssen unter definierten Bedingungen, wie zum Beispiel einer konstanten Temperatur, einer konstanten Stromstärke, u.ä., durchgeführt werden. Für dieser Arbeit wurden die Versuche zur Bestimmung der Entladekennlinien von [4] durchgeführt. Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Zahner IM6 Frequenzantwort-Analysator verwendet.

Die Schwerpunkte der Entladeversuche lagen zum einen bei der Entladung des A123-Akkumulators bei verschiedenen C-Raten, d.h. bei verschiedenen Stromstärken. Die angewandten C-Raten waren dabei: 0,1C, 1C, 2C, 4,6C und 10C. Und zum anderen lag der Schwerpunkt bei der Entladung über eine 1C-Rate bei verschiedenen Temperaturen. Alle Versuche liefen bei konstanter Stromstärke.

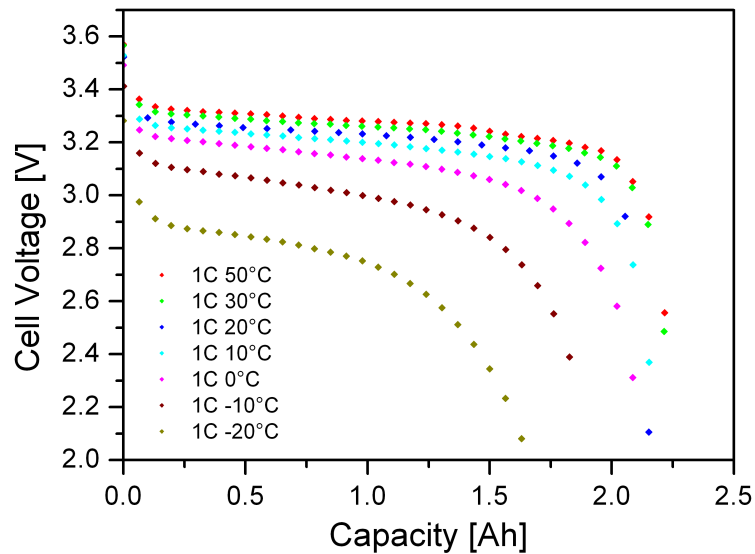
Die C-Rate beschreibt, wie schnell, also mit welcher Stromstärke, eine Batterie entladen wird. Dabei bedeutet die Ziffer den Kehrwert der Zeit in Stunden. Eine 1C-Rate bedeutet demnach eine Entladung innerhalb einer Stunde, in unserem Fall mit einer Stromstärke von 2,3 A, womit folglich die Kapazität des Akkumulators von  $2,3 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} = 2,3 \text{ Ah}$  erreicht wird. Eine 0,1C-Rate ist gleichbedeutend mit einer Entladung in 10 Stunden, wobei wieder die Nennkapazität von 2,3 Ah erreicht wird, was bedeutet, dass die Stromstärke 0,23 A sein muss. Äquivalent wird die Batterie in



**Abbildung 2.5** – Bei der Entladung bei unterschiedlichen C-Raten erkennt man den Abfall des Entladeplateaus von 3,3 V auf 2,9 V mit steigender C-Rate im Spannungs-Kapazitätsdiagramm. Allen Kurven gemein ist ein starker Spannungsverlust am Anfang der Entladung, ein darauf folgendes sehr flaches Entladeplateau und ein weiterer Spannungsabfall kurz vor Ende der Entladung. [4]

1/10 h, also in 6 Minuten bei einer 10C-Rate entladen. Weitere vermessene C-Raten sind die 2C und die 4,6C-Rate.

Man erkennt an den Verläufen in Abbildung 2.5, dass bei allen C-Raten die Nennkapazität erreicht wird und es in dieser Hinsicht zu keinen Verlusten durch eine höhere Belastung der Zelle durch eine höhere C-Rate kommt. Zu Beginn der Entladung fällt die Zellspannung bei allen C-Raten stark ab. Das Entladeplateau der Spannung sinkt mit steigender Belastung der Zelle zu niedrigeren Spannungen. Bei einer 0,1C-Rate beträgt die Spannung 3,3 V bis 3,35 V, je nach Ladezustand, bei einer 10C-Rate lediglich noch 2,85 V. Was weiterhin auffällt ist, dass das Plateau bei einer 10C-Rate sehr konstant ist, beziehungsweise leicht mit steigender Entladung ansteigt, während die Plateaus bei allen anderen C-Raten leicht fallend sind. Bisher wird angenommen, dass dies von der thermischen Belastung der Batterie



**Abbildung 2.6** – Die Leistungsabhängigkeit des Akkumulators von der Temperatur ist hier mittels 1C-Entladekurven in einem Spannungs-Kapazitätsdiagramm dargestellt. Man erkennt eine Abnahme und ein stärkeres Abfallen des Entladeplateaus sowie ein Sinken der entnehmbaren Kapazität mit fallender Temperatur. [4]

herrührt, die sich bei einer hohen C-Rate stark erwärmt und daher eine verbesserte Leitfähigkeit und eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

Bei den 1C-Raten bei unterschiedlichen Temperaturen hingegen erkennt man in Abbildung 2.6 einen deutlichen Verlust der erreichbaren Kapazität des Akkumulators von 2,3 Ah bis hinunter zu 1,7 Ah bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und ein starkes Abfallen der Entladeplateaus bei tieferen Temperaturen. Hauptursache ist die geringe Mobilität der Lithium-Ionen im viskoser werdenden Elektrolyten und eine gehemmte Kinetik.

### 2.1.3 Bestimmung der geometrischen Parameter der Batterie und ihr innerer Aufbau

Für die Bestimmung des Aufbaus des Akkumulators wurden am DLR in Vorarbeiten Computer-Tomographie-(CT) Bilder der quer und längs aufgesägten Batterie

angefertigt. Zur Ermittlung der Schichtdicken wurden außerdem Raster-Elektronen-Mikroskop- (REM) Bilder der Wiederholungseinheit gemacht.

### **Aufbau der Wiederholungseinheit**

Die Zelle selbst ist in Wiederholungseinheiten aufgebaut. Daraus folgt, dass zwei Anoden, bzw. zwei Kathoden jeweils einander folgen, nur durch einen Stromabnehmer getrennt. Der Aufbau ist also, wie auch in Abbildung 2.7 vereinfacht dargestellt:

$$[\text{St}_{\text{anod}} - \text{A} - \text{Sep} - \text{K} - \text{St}_{\text{cath}} - \text{K} - \text{Sep} - \text{A}]_n$$

St - Stromabnehmer

A - Anode

K - Kathode

Sep - Separator

$n$  - Anzahl der Wiederholungseinheiten

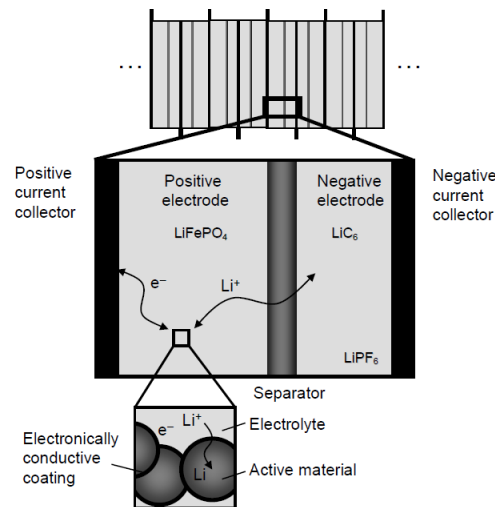
Das bedeutet, dass die aktive Schicht je Elektrode verdoppelt wird und die gemessene Elektrodenfläche somit ebenfalls verdoppelt werden muss, will man die Stromdichte erhalten.

In Abbildung 2.8 und 2.9 ist der schematische Aufbau einer Zelle herausgegriffen. Hier erkennt man, dass die Kathode die größte Dicke aufweist, gefolgt von der Anode. Der Separator muss so dünn wie möglich ausgeführt sein, damit er weiterhin eine gute ionische Leitfähigkeit behält.

### **Abmessungen der Zelle**

Aus Raster-Elektronen-Mikroskop- (REM) und Computer-Tomographie-(CT)-Bildern wurden die Schichtdicken der Elektroden, des Separators und der Stromabnehmer gemessen. In der Abbildung 2.8 ist ein REM-Bild der Anode und in Abbildung 2.9 eines der Kathode abgebildet. Daraus gehen folgende Werte hervor:



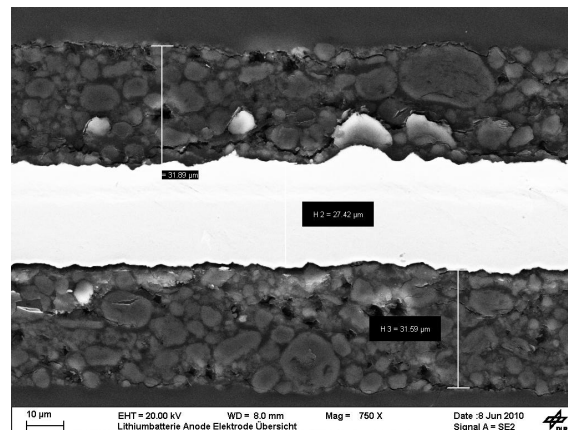


**Abbildung 2.7** – Dargestellt ist eine Zelle innerhalb des Akkumulators. Diese entspricht der Hälfte einer Wiederholeinheit. Schematisch dargestellt sind die Dicken der einzelnen Schichten zueinander und der Lithiumionen-Transport.[9]

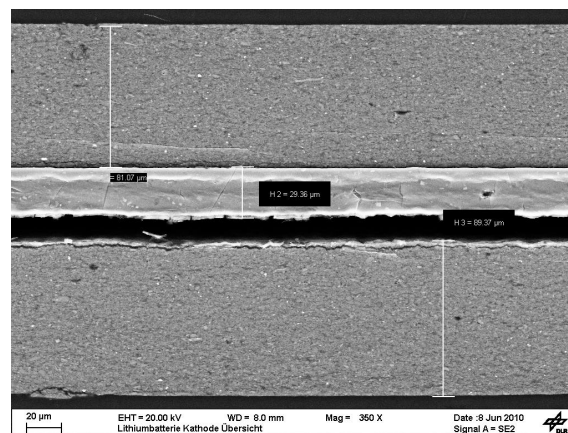
Stromabnehmer Kathode	$30 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Stromabnehmer Anode	$30 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Kathode	$79,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Anode	$35,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Separator	$20 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

Der Einfluss der Korngröße und ihrer Verteilung wird in Kapitel 4.1.6 behandelt. In den Abbildungen 2.10 und 2.11 kann man sehr gut den inneren Aufbau des Akkumulators mit den Wicklungen der Wiederholeinheiten und den Stromabnehmern erkennen. In Abbildung 2.12 ist durch den kompletten Querschnitt der Zelle der verlorene Hohlraumanteil und die Relation der Pole zum Aktivmaterial gut zu erkennen. [5]

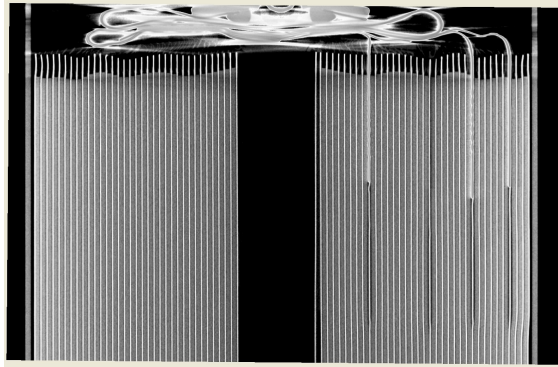
Durch das Öffnen der Zelle und dem Ausrollen der Elektroden mit dem Separator



**Abbildung 2.8** – REM-Aufnahme der beiden Anodenschichten, mit denen der Stromabnehmer beschichtet ist. Der Stromabnehmer ist weiß dargestellt. Gut zu erkennen sind die unterschiedlich großen Partikel der Anodenschicht. Eingetragen sind die gemessenen Schichtdicken. [5]



**Abbildung 2.9** – REM-Aufnahme der Kathodenschichten um den Stromabnehmer der Kathodenseite (graue, gleichmäßige Schicht). Hier erkennt man die feinen Partikel gegenüber den größeren der Anodenseite. Auch hier sind die gemessenen Schichtdicken eingetragen. [5]



**Abbildung 2.10** – CT-Bild der oberen Hälfte des Akkumulators. In der Mitte des Akkumulators erkennt man, dass dort keine Wiederholeinheiten mehr vorhanden sind, sondern erst ab einem gewissen Radius anfangen. Auf der rechten Seite der Wiederholeinheiten sieht man drei Stromleiter, die die Stromabnehmer der Elektroden mit einem Pol des Akkumulators verbinden. [5]

konnten die Höhe und die Länge der aktiven Oberfläche der Elektroden bestimmt werden. Diese Werte benötigt man, um die flächenbezogene Stromdichte zu ermitteln.

Für die Kathode wurde eine Länge von 154,5 cm und eine Breite von 5,55 cm gemessen, das mit Berücksichtigung der doppelten aktiven Fläche zu einer Gesamtfläche von  $0,171 \text{ m}^2$  führt. Für die Anode ergibt sich eine Länge von 158 cm und eine Breite von 5,65 cm, womit eine Fläche von  $0,178 \text{ m}^2$  erreicht wird.

Die 2,3 Ah, die die Zelle erzielt, müssen nun durch den kleineren der beiden Werte geteilt werden, da die größere Elektrodenfläche die kleinere überlappt. Dabei wird eine Kapazität von  $13,45 \text{ Ah/m}^2$  erreicht.

### 2.1.4 Vor- und Nachteile

Der allgemeine Vorteil von Li-Ionen-Akkumulatoren im Vergleich zu anderen Batteriesystemen ist, dass sie keinen Memory-Effekt haben und nur unter einer geringen Selbstentladung leiden. Des Weiteren haben sie eine hohe Coulomb-Effizienz und



**Abbildung 2.11** – CT-Bild der Aufsicht auf den Akkumulator. Gut erkennbar hier ist die Anzahl der Wiederholeinheiten und das Auslaufen der Wicklungen ganz innen und ganz außen. Die dunkelgrauen Teilkreise innerhalb der Wiederholeinheiten sind die Stromleiter zu den Polen des Akkumulators. [5]



**Abbildung 2.12** – CT-Aufnahme des kompletten Querschnitts. Gut erkennbar sind hier die Relationen zu genutzten Wiederholeinheiten, Stromabnehmern und verlorenem Hohlraum. [5]

einen Gesamtwirkungsgrad von ungefähr 90%. [10]

Der  $\text{LiFePO}_4$ -Akkumulator hat gegenüber anderen Li-Ionen-Akkumulatoren viele Vorteile. Das elektrochemische System erlaubt hohe Entladeströme und eine trotzdem damit einhergehende Zyklenstabilität. Thermisches Durchgehen der Zelle wird dadurch verhindert, dass kein metallisches Lithium an den Elektroden abgeschieden wird und kein Sauerstoff beim Zyklieren freigesetzt wird. Im  $\text{LiFePO}_4$ -Akkumulator wird darüber hinaus für die gleiche Leistung weniger Lithium benötigt, da der gesamte Lithiumanteil genutzt werden kann und nicht ein Teil in der Elektrode zur Stabilisation zurück bleiben muss.

Der Akkumulator besitzt dadurch eine hohe Leistungsdichte von maximal  $2200 \text{ W/kg}$  [3]. Ein weiterer Vorteil ist die schnelle Wiederaufladbarkeit auf einen hohen SOC (auf etwa SOC 90% in 15 Minuten).

Die Nachteile liegen bei einer geringeren Energiedichte als alternative Lithium-Ionen-Akkumulator-Konzepte, einer geringeren Zellspannung von  $3,3 \text{ V}$  gegenüber  $3,6 \text{ V}$  bei einer Lithium-Cobaltoxid-Zelle ( $\text{LiCoO}_2$ ) und des schwer zu bestimmenden Ladestands auf Grund des flachen Entladeplateaus der Zellspannung.

## 2.2 Hintergrund zur Impedanzspektroskopie

### 2.2.1 Sinn der Impedanzspektroskopie

Mittels der Impedanzspektroskopie können die dielektrischen Eigenschaften des Messobjektes in Abhängigkeit der Frequenz  $\nu$  bestimmt werden. Dabei wird die zu untersuchende Batterie mit einem elektrischen Wechselfeld der Spannung bei einem bestimmten Ladungszustand beaufschlagt und die Systemantwort der Stromstärke gemessen bzw. umgekehrt. Dabei sind der Realteil  $Z'$  und der Imaginärteil  $Z''$  jeweils abhängig von Frequenz und Amplitude. Die Frequenz wird dabei von wenigen mHz bis etlichen 100 bis tausend Hz variiert.

$$Z(\nu) = Z'(\nu) + i \cdot Z''(\nu) \quad (2.3)$$

In Abbildung 2.13 ist die Vorgehensweise verdeutlicht. Die so gewonnenen Daten werden in Diagrammen aufgetragen [11]. Aus dem Verlauf können die Einflüsse der verschiedenen Parameter einer Batterie bestimmt werden.

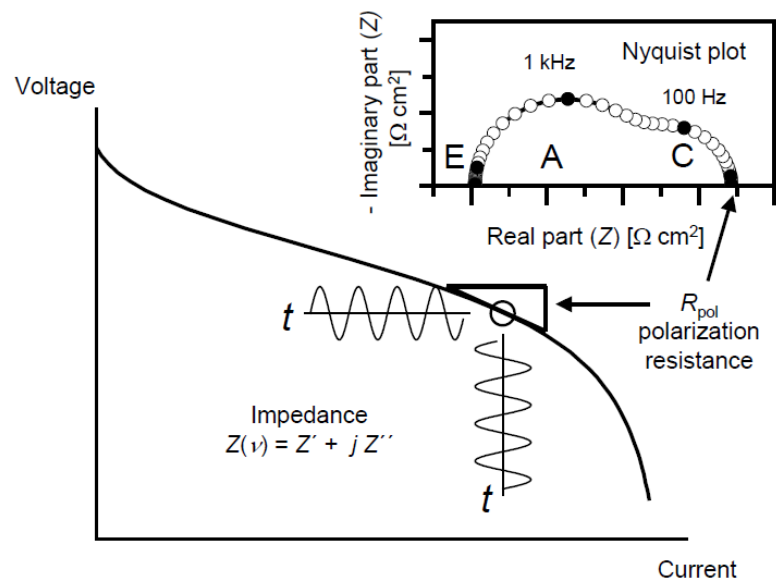
Alternativ zur sinusoidalen Impedanzmessung kann auch über Anregung des Systems mittels einer Sprungfunktion und folgender Messung der Systemantwort durchgeführt werden. Der Informationsgehalt ist derselbe. In Abbildung 2.14 ist ein solches Vorgehen dargestellt.

Welcher Parameter welchen Einfluss hat, wird in den Unterkapiteln 2.2.2 und 2.2.3 genauer erläutert. Die Messergebnisse können dabei wahlweise in einem Bode-Diagramm oder einem Nyquist-Diagramm dargestellt werden.

### 2.2.2 Bode-Darstellung

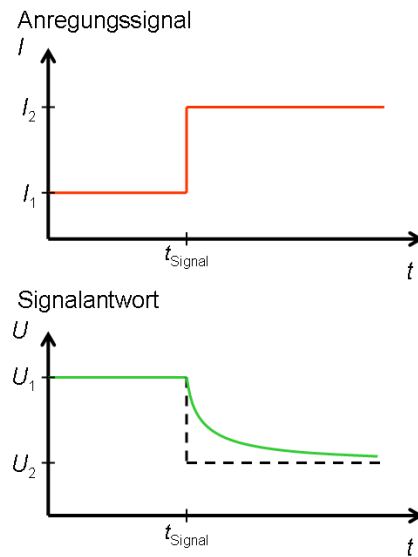
Bei der Bode-Darstellung werden in zwei Diagrammen die Amplitude  $A$  und die Phase  $\phi$  des Signals  $z = Z' + i \cdot Z'' = A \cdot e^{i\phi} = A \cdot (\cos\phi + i \cdot \sin\phi)$  in Realteil  $Z' = A \cdot \cos\phi$  und Imaginärteil  $Z'' = A \cdot \sin\phi$  gegenüber der Frequenz aufgetragen. Die Frequenzachsen ist in beiden Diagrammen logarithmisch. Ein schematischer Verlauf bei einer Batterie ist in der Abbildung 2.15 zu sehen. Hauptanwendungszweck ist die Darstellung der Frequenzantwort.

Die Diffusionsprozesse in den Elektrodenpartikeln werden in den beiden Bodediagrammen bei niedrigen Frequenzen beschrieben. Bei mittleren Frequenzen folgen die Doppelschichtkapazität durch die Helmholtz-Doppelschicht und der Elektronentransfer beschrieben durch die Butler-Volmer-Koeffizienten. Bei noch höheren Frequenzen wird die Diffusion im Elektrolyten durch den Impedanzverlauf festgelegt. Zu sehr hohen Frequenzen hin werden der ohmsche Widerstand und anschließend der induktive Widerstand relevant.



**Abbildung 2.13** – Schema der Impedanzspektroskopie. Bei einem gewissen State-of-Charge (kurz: SOC) eines elektrochemischen Elements wird mit einem Spannungssignal einer gewissen Frequenz und Amplitude die Zelle angeregt und die Stromantwort aufgenommen. Diese schwingt mit einer Frequenz und einer Amplitude, die verschoben sind zum Anregungssignal. Diese Werte werden (hier) in einem Nyquistdiagramm registriert. Diese Prozedur wird für verschiedene Frequenzen wiederholt, so erhält man ein Bode- oder ein Nyquistdiagramm. [17]





**Abbildung 2.14** – Dargestellt ist die Impedanzmessung mittels der Anregung des Systems über eine Sprungfunktion der Stromstärke und der Messung der Spannungsantwort.

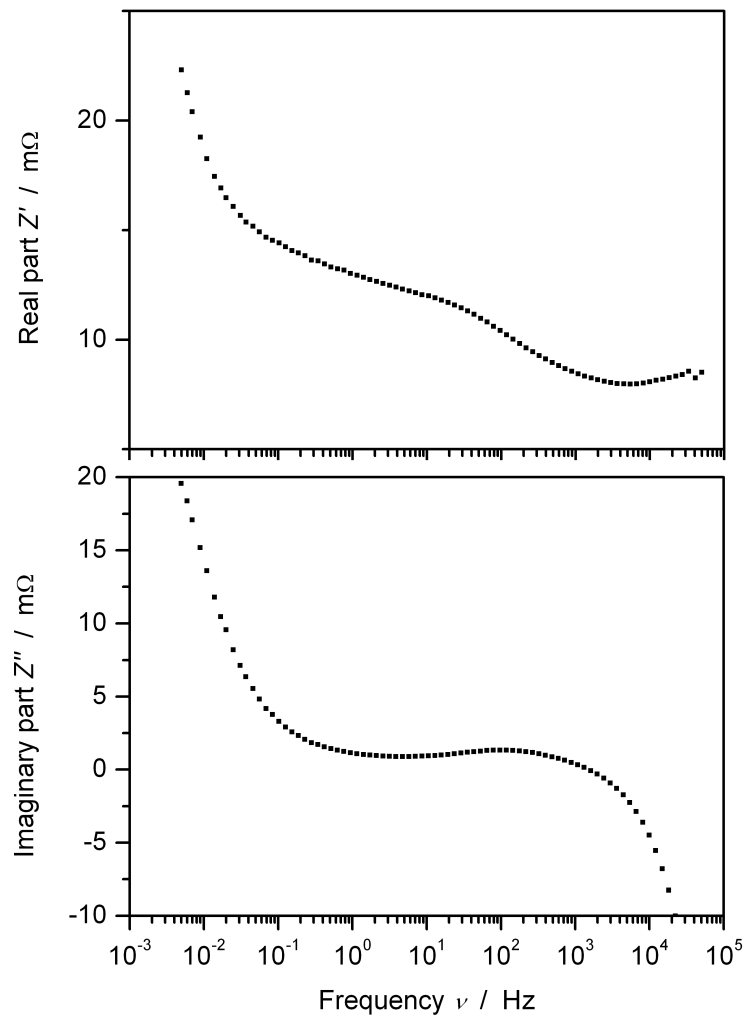
Der genaue Einfluss einzelner Parameter, die in der folgenden Liste aufgezählt werden, sind in der Abbildung 2.16 für die Bodedarstellung verzeichnet:

### 2.2.3 Nyquist-Darstellung

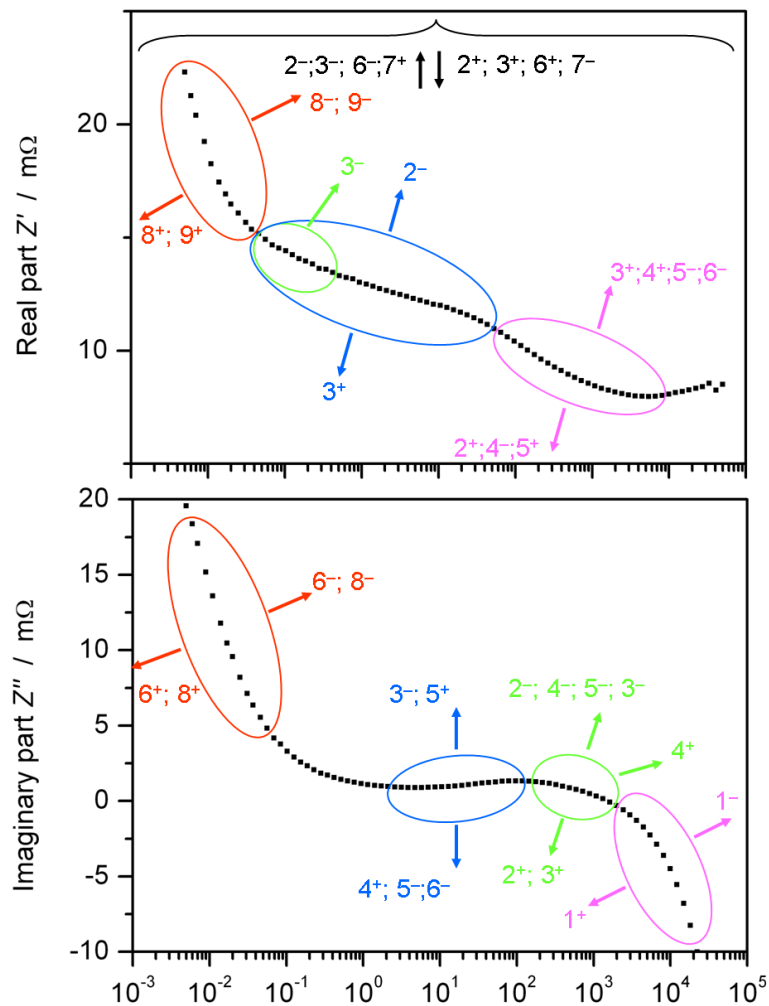
Bei der Nyquist-Darstellung wird der Betrag der Amplitude (Realteil) über der Phase (Imaginärteil) aufgetragen. Ein typischer Diagrammverlauf ist in Abbildung 2.17 oben dargestellt.

Im Nyquistdiagramm werden links unten bei niedrigen Real- und Imaginärteil die ohmschen und induktiven Widerstände beschrieben. Danach folgen zwei Halbkreise, die zuerst die Anode und dann die Kathode beschreiben. Bei den hier erwähnten Messungen verwischen jedoch beide zu einem einzigen Hügel. Die darauf folgende 45°-Gerade wird durch diffusive Prozesse dominiert. [12, 13]

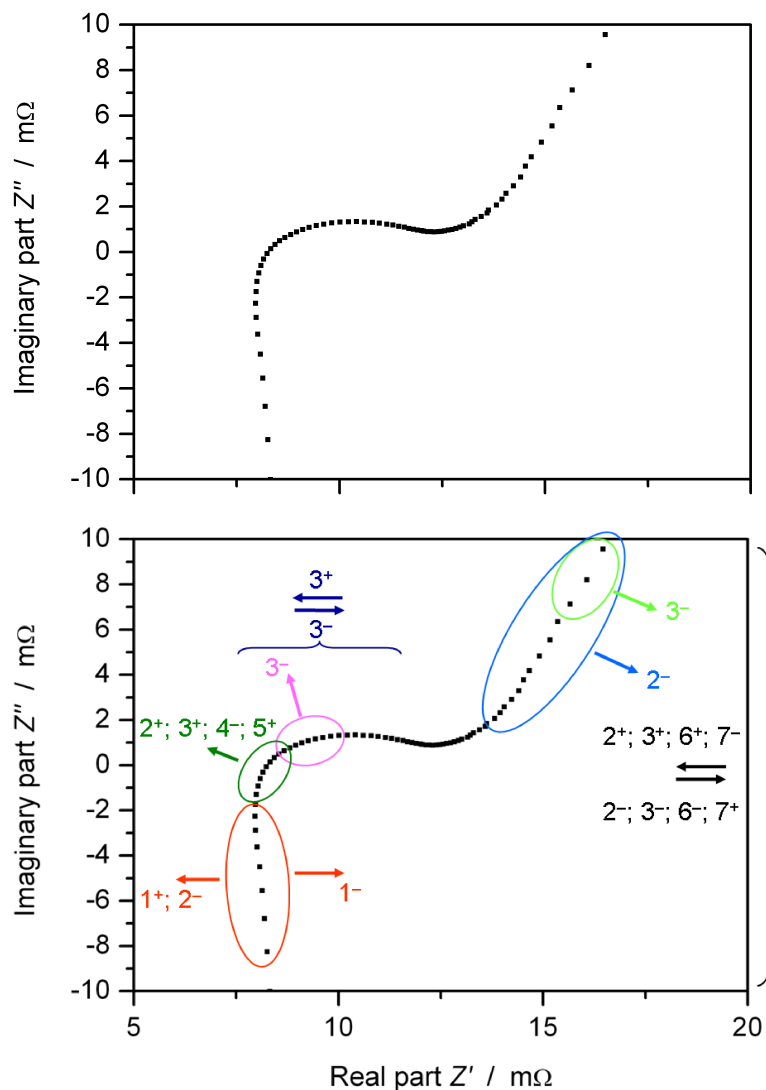
In der Abbildung 2.17 unten werden die Einflüsse derselben Parameter wie unter 2.2.2 auf den Verlauf der Nyquist-Kennlinie erläutert.



**Abbildung 2.15** – Schematische Darstellung der Impedanzen in einem Bodediagramm, im oberen Diagramm wird der Realteil, im Unteren der Imaginärteil über der Frequenz (logarithmisch) aufgetragen. Mit steigender Frequenz sinkt der Realteil in einer sanften Wellenbewegung, während der Imaginärteil als eine S-Kurve abnimmt. [4]



**Abbildung 2.16** – Gezeigt werden die Einflüsse unterschiedlicher Parameter eines Lithium-Eisenphosphat-Akkumulators auf das Bodediagramm für Realteil und Imaginärteil. Die Bedeutung der Zahlen ist: 1) Induktiver Widerstand, 2) Butler-Volmer-Koeffizient Anode, 3) Butler-Volmer-Koeffizient Kathode, 4) Doppelschichtkapazität Anode, 5) Doppelschichtkapazität Kathode, 6) Diffusionskoeffizient im Elektrolyten von  $\text{Li}^+$  und  $\text{PF}_6^-$ , 7) Serieller Widerstand, der nicht abgebildete Einflüsse widerspiegelt, 8) Bulkdifffusion Anode, 9) Bulkdifffusion Kathode (\*werden als gleich angenommen, da in selber Größenordnung). Der Verlauf der Kurve stammt von Messungen von [4].



**Abbildung 2.17** – Obere Grafik: Schematischer Verlauf der Kennlinie in einem Nyquistdiagramm. Zu erkennen ist der charakteristische, hier durch Überlagerung von Kathoden- und Anodeneinflüssen verzerrte Halbkreis und die 45°-Gerade der Warburg-Impedanz zu hohen Frequenzen hin. [4]

Untere Grafik: Gezeigt werden die Einflüsse unterschiedlicher Parameter der Simulation eines Lithium-Eisenphosphat-Akkumulators auf das Im-Re-Nyquistdiagramm, Bedeutung der Zahlen sh. Text zur Abbildung 2.16. Der Verlauf der Kurve stammt von Messungen von [4]

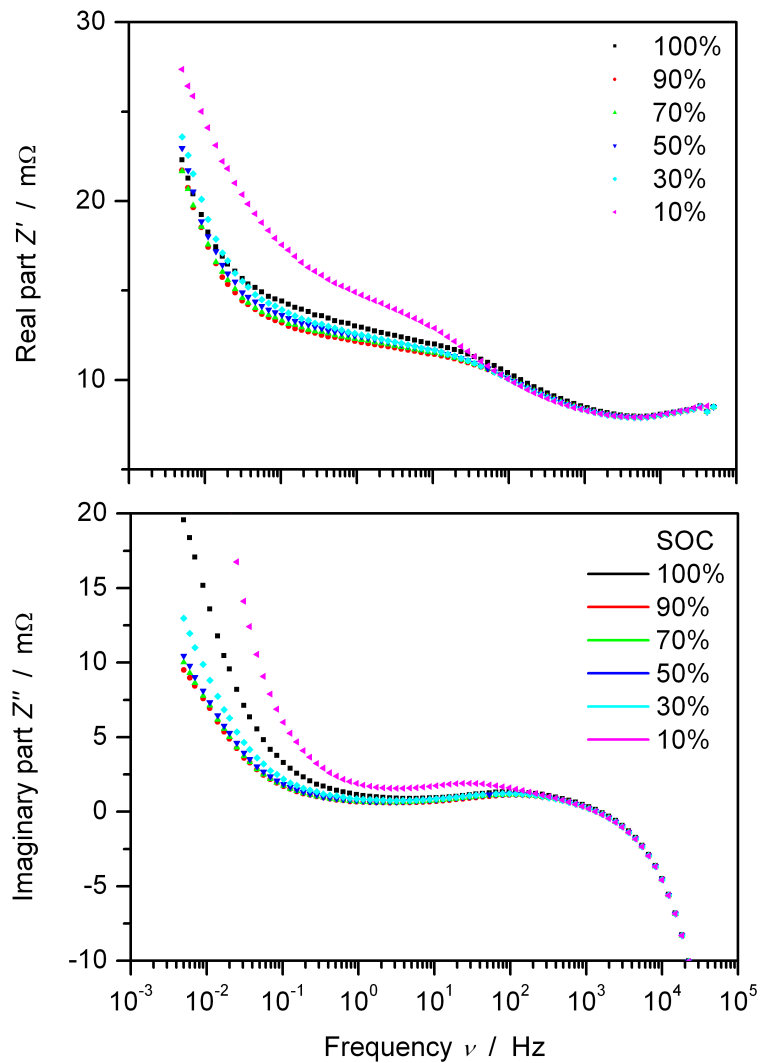
### 2.2.4 Impedanzversuche

Bei der Impedanzuntersuchung des A123-Akkumulators wurden die folgenden Ergebnisse mit dem Zahner IM6 frequency response analyzer erzielt. Die Einstellung lag dabei bei 2 mV Anregeamplitude im potentiostatischen Modus im Frequenzbereich von 1,2 mHz bis 100 Hz.[14]

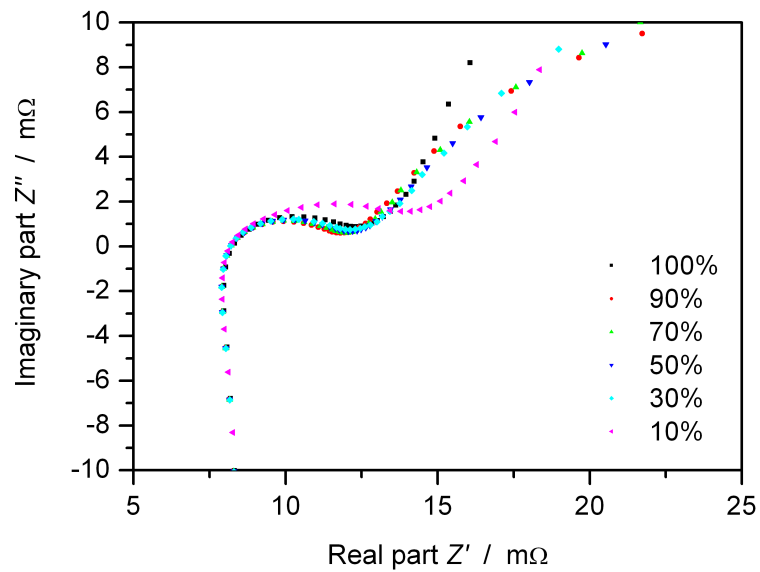
Bei der Bodedarstellung in Abbildung 2.18 oben erkennt man, dass sich bei allen Ladezuständen (kurz: SOC, State of Charge), mit Ausnahme des SOC 10%, ein ähnlicher Impedanzverlauf ergibt. Die Werte sind fast identisch bei hohen Frequenzen jenseits der 100 Hz. Der Wert des Realteils beträgt dabei in etwa 8 bis 9 m $\Omega$ . Zu einer Frequenz von 50 Hz hin trennen sich die Verläufe auf. Dort hat der Verlauf einen Hügel und die Steigung nimmt ab. Allerdings steigt der Kurvenverlauf von SOC 10% deutlich stärker an und liegt ca. 3 m $\Omega$  über den anderen Kurvenverläufen. Zu sehr kleinen Frequenzen, also ab kleiner 0,05 Hz steigen dann alle Kurven von 15 m $\Omega$  auf über 25 m $\Omega$  sehr stark an.

Der Wert des Imaginärteils ist bei hohen Frequenzen ebenfalls für alle SOC gleich, Abbildung 2.18 unten, aber diesmal von niedrigen Werten bei  $-10$  m $\Omega$  zu geringeren Frequenzen stark steigend. Im Frequenzbereich von 1 Hz bis 1000 Hz verlaufen alle Kurven fast waagrecht bei einem Wert etwas größer als 0 m $\Omega$ . Bei kleineren Frequenzen fächern sich die Verläufe aller SOC deutlich auf und steigen steil bis Werte von 20 m $\Omega$ .

In der Nyquist-Darstellung in Abbildung 2.19 erkennt man den charakteristischen Halbkreis der verwischten nebeneinander liegenden Halbkreise von Anode und Kathode zwischen Realteilen von 6 m $\Omega$  und 17 m $\Omega$  und die 45°-Gerade der Warburg-Impedanz im Bereich hohen Realteilwerte ab 17 m $\Omega$ . Den einzigen abweichenden Verlauf zeigt wiederum die Kurve von SOC 10%. Bei dieser hat der Halbkreis einen deutlich größeren Radius und ist weniger signifikant ausgebildet. Dementsprechend ist die 45°-Gerade parallel zu den anderen verschoben.



**Abbildung 2.18** – Die Messungen der Impedanzspektren für den Realteil im oberen und für den Imaginärteil im unteren Diagramm hat für alle State-of-charge (SOC) einen prinzipiell sehr ähnlichen Verlauf ergeben. Einzig beim SOC von 10% liegt der Verlauf beim Realteil signifikant oberhalb der anderen. Beim Imaginärteil weichen auch der Verlauf des SOC 10% und der von 100% von den anderen ab. [4]



**Abbildung 2.19** – Die Messung der Impedanzen für den Imaginärteil über dem Realteil des Lithiumeisenphosphat-Akkumulators hat für alle SOC einen prinzipiell sehr Ähnlichen Verlauf ergeben. Einzig beim SOC von 10% hat der Halbkreis einen größeren Radius und dementsprechend ist die 45°-Gerade zu den anderen parallel verschoben. [4]





## 3 Modellierung

Ein Multiskalenmodell unterteilt die Batterie in vier zu simulierende Größenbereiche. Auf der mikroskopischen Skala im Bereich von Nanometern werden die Vorgänge der Diffusion und der Ein- und Auslagerung von Lithium in den einzelnen Partikeln beschrieben. Die Vorgänge innerhalb der Elektroden werden im Mikrometermaßstab behandelt. Diese umfassen den Ionentransport, sowie die Wärmeleitung. In der dritten Größenordnung werden die Vorgänge innerhalb einer Wiederholeinheit betrachtet. Diese werden durch den Ionentransport zwischen den Elektroden und dem Wärmetransport beschrieben und reichen vom Mikrometermaßstab bis hinein in den Zentimeterbereich. Der Zentimeterbereich ist der vierte, makroskopische Teil der Batterie und beschreibt den Wärmetransport in der Zelle und die Randbedingungen zur Umgebung hin. Der Bereich des kompletten Batterie-Packs wird in dieser Arbeit nicht abgedeckt, kann aber durch Hochskalierung mit Matlab/Simulink bzw. durch Kopplung mit Ansys betrachtet werden. Die theoretische Grundlage des Modells stammt von John Newman und William Tiedemann [15, 16].

Im Folgenden werden die Modellgleichungen aufgelistet und erläutert, angefangen bei der Elektrochemie mit der Thermodynamik und Kinetik bis hin zu den Transporterscheinungen von Masse und Wärme. Danach folgen die Parametrierung und eine kurze Einführung in das Programm DENIS. [17]

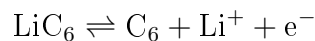
## 3.1 Elektrochemie

Die Zellspannung  $U$  in einem elektrochemischen System bildet sich aus der Differenz der beiden Potentiale  $\phi_i$  der Anode und der Kathode.

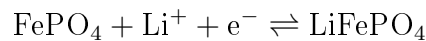
$$U = \phi_{\text{cathode}} - \phi_{\text{anode}} \quad (3.1)$$

### Thermodynamik

An den Elektroden laufen die De-/Interkalationsvorgänge von Lithium ab. Bei der Entladung des Akkumulators für die Anode ergibt sich dabei die Deinterkalation und der Freisetzung eines Elektrons je Lithiumatoms:



An der Kathode hingegen wird das freigesetzte Lithium unter Verbrauch eines Elektrons wieder interkaliert:



Bei der Ladung laufen die Prozesse entgegengesetzt ab.

Ein einfacher Weg hierbei die Halbzellspannung zu bestimmen, führt über die Gibbsenthalpie in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung.

$$\Delta\phi_e q(c_i) = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{\Delta H(c_{\text{Li}}) - T \cdot \Delta S(c_{\text{Li}})}{zF} \quad (3.2)$$

hierbei wird sich die Beziehung zwischen Gibbsenthalpie  $\Delta G$ , Enthalpie  $\Delta H$  und Entropie  $\Delta S$  als  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  zu nutze gemacht.  $z$  sind die übertragenen Elektronen,  $F$  die Faradaykonstante  $T$  die Temperatur und  $c_{\text{Li}}$  die Lithiumkonzentration. Die getrennte Beschreibung erfolgt deshalb, da  $T \cdot \Delta S$  einen Einfluss auf die Wärmeentwicklung hat.

## Kinetik

Der Ladungsausgleich zwischen Ionen und Elektronen findet an der Oberfläche der Elektrodenpartikel statt. Mit der Butler-Volmer-Gleichung wird die Austauschstromdichte  $i_F$  berechnet. Diese Gleichung beschreibt den Einfluss des Elektrodenpotentials auf die Stromdichte. Sie spielt eine große Rolle in der Kinetik und besagt, dass die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion, die im Stromfluss zum Ausdruck kommt, exponentiell von der Spannung abhängt.

$$i_F^V = i_0 \cdot \left( \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_{\text{act}}\right) \right) \quad (3.3)$$

Hierin ist  $T$  die Temperatur,  $z$  übertragene Elektronen,  $\alpha$  der Symmetriefaktor,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $F$  die Faradaykonstante,  $\eta_{\text{act}}$  die Überspannung und  $i_0$  die Austauschstromdichte.

Die Überspannung wird wie folgt berechnet:

$$\eta_{\text{act}} = \Delta\phi - \Delta\phi_{\text{eq}}(c_{\text{Li}}) - \eta_{\text{conc}} \quad (3.4)$$

mit

$$\Delta\phi = \phi_{\text{electrode}} - \phi_{\text{electrolyte}} \quad (3.5)$$

$\phi_i$  ist das jeweilige Potential und der Konzentrationsüberspannung auf Grund des Elektrolyttransportes:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_0}{c(t)}\right) \quad (3.6)$$

Die gesamte Stromdichte wird berechnet, in dem man das Integral über den Wert aus der Butler-Volmer-Gleichung bildet. Dabei muss man zusätzlich die in 2.1.1 erwähnte Bildung der Doppelschicht berücksichtigen.

$$i = \int_{y=0}^{L_{\text{electrode}}} (i_F^V + i_{\text{dl}}^V) dy \quad (3.7)$$

Mit dem Einfluss der Doppelschicht

$$i_{\text{dl}}^V(t) = A_{\text{dl}}^V C_{\text{dl}}^V (\Delta\phi) \frac{\partial\phi}{\partial t} \quad (3.8)$$

$y$  ist der Parameter der Geometrie,  $A_{dl}$  die Fläche und  $C_{dl}$  die Kapazität, dl steht für double-layer, also Doppelschicht.

## 3.2 Multi-Skalen-Transport

### Massentransport

Der Transport der Lithiumatome im Partikel wird über den Ansatz der Fick'schen Diffusion für sphärische Körper beschrieben:

$$\frac{\partial \rho_{Li}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial \rho_{Li}}{\partial r} \right) - \frac{M_{Li}}{zF} i \quad (3.9)$$

Der Quellterm  $\frac{M_{Li}}{zF} i$  rührt von dem Ladungsaustausch an der Partikeloberfläche her.  $r$  ist der Radius, bzw. der geometrische Parameter,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $\rho_{Li}$  die Dichte von Lithium.

### Ladungstransport im Elektrolyten

Die Nernst-Planck-Gleichung beschreibt den ionischen Transport unter Einfluss eines elektrischen Feldes.

$$\frac{\partial(\epsilon \rho_i)}{\partial t} = \nabla (D_i \nabla \rho_i) + \frac{z_i F}{RT} \nabla (D_i \rho_i \nabla \phi) + M_i \dot{s}_i \quad (3.10)$$

hierin ist  $\epsilon_i$  die Porosität,  $D_i$  der Diffusionskoeffizient,  $\rho_i$  die Dichte,  $M_i$  die molare Masse und  $\dot{s}_i$  ein Quellterm für die Lithium-(De-)Interkalation oder für chemische Reaktionen, an denen Lithium teilnimmt (vgl. SEI-Bildung).

Da es  $n$  Gleichungen und  $n + 1$  Unbekannte gibt, benötigt man eine weitere Gleichung. Im Modell wird Ladungsneutralität angenommen:

$$\sum (\epsilon c_i z_i) = 0 \quad (3.11)$$

Die zu berechnenden Unbekannten sind  $n$  Dichten  $\rho_i$  und das elektrische Potential  $\phi$ .

Die Schließgleichung 3.11 nach der Zeit abgeleitet und nach dem Ersetzen der Konzentration durch die Dichte und dem Einsetzen der Nernst-Planck-Gleichung ergibt sich eine Gleichung der Form:

$$\nabla(\sigma\nabla\phi) = b \quad (3.12)$$

Dies ist die typische Form für die Erhaltungsgleichung der Ladung.

Hierbei ist  $\sigma$  die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und  $b$  steht stellvertretend für einen Quellterm:

$$\sigma = \sum i \left( \frac{z_i^2 F^2 D_i \rho_i}{RT M_i} \right) \quad (3.13)$$

$$b = - \sum i \left( \nabla \left( \frac{z_i D_i F}{M_i} \nabla \rho_i \right) \right) - \sum i z_i F \dot{s}_i^V \quad (3.14)$$

### Wärmetransport

Der Wärmetransport in der Zelle findet hauptsächlich durch Wärmeleitung statt. Des Weiteren tragen ein elektrochemischer  $\dot{Q}_{\text{elchem}}$  und ein Widerstandsquellterm  $\dot{Q}_{\text{ohm}}$  zur Wärmeentwicklung bei. Wärme geht über die Oberflächen der Zelle an die Umgebung durch Wärmeübergang in Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  ab.

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \dot{Q}_{\text{elchem}} + \dot{Q}_{\text{ohm}} - \alpha_T \cdot (T_{\text{cell}} - T_{\text{env}}) \quad (3.15)$$

hierin ist  $\rho$  die Dichte,  $C_p$  die Wärmekapazität, je nach Wärmeleitmaterial (Separator, Elektrolyt, Stromabnehmer),  $T$  die Temperatur,  $t$  die Zeit,  $\lambda$  der Wärmeleitkoeffizient,  $y$  die Längenkoordinate der Zelle,  $\alpha_T$  der Wärmeübergangskoeffizient an Umgebung und  $T_{\text{env}}$  die Umgebungstemperatur.

### 3.3 Parametrierung

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Parameter und ihre gesetzten Werte aufgelistet. Sofern der Parameter nicht bereits erklärt wurde oder später noch eingehender erläutert wird, ist eine kurze Beschreibung angegeben. Allerdings wird auf eine Angabe aller thermodynamischer Kenndaten an Reaktionen beteiligter Stoffe verzichtet, da diese nicht Gegenstand aktueller Forschung sind. Falls ein Parameter in der späteren Diskussion der Ergebnisse geändert wurde, wird dies dort kenntlich gemacht.

#### Abmessungen und Numerik

Als Abmessungen einer Wiederholungseinheit werden folgende Werte in Tabelle 3.1 verwendet:

Bauteil	Dicke
Anode:	$35,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Kathode:	$79,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Separators:	$20 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Stromabnehmer (Anode und Kathode):	$15 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

**Tabelle 3.1** – Abmessungen der Zelle.

Als Diskretisierung werden für Entladekennlinien 10 Punkte je Abschnitt (jeweils Anode, Kathode, Separator) und 3 Punkte in den Stromabnehmern verwendet.

Bei thermischen Rechnungen wird die Diskretisierungsanzahl in jedem Abschnitt auf 5 verringert, um die Rechenzeit zu begrenzen. In diesem Fall werden dann 7 Wiederholeinheiten nacheinander geschaltet.

## Flüssigtransport und Elektrolyt

Für den Massen- und Ladungstransport im Elektrolyten wird der Diffusionskoeffizient wie in Tabelle 3.2 für  $\text{Li}^+$  und  $\text{PF}_6^-$  getrennt festgelegt.

Ion	Diffusionskoeffizient
$\text{Li}^+$	$8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
$\text{PF}_6^-$	$8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

**Tabelle 3.2** – Auflistung der Diffusionskoeffizienten für die isotherme Simulation.

Die Konzentrationen der Leitsalze werden beide mit  $1 \text{ mol/l}$  festgelegt.

	Anode	Kathode	Separator
Porosität:	0.27	0.33	0.5
Tortuosität:	1.2	1.2	1.2

**Tabelle 3.3** – Werte für die Porosität und die Tortuosität für Anode, Kathode und den Separator

Die in Tabelle 3.3 festgelegte Porosität legt den Anteil des Hohlraumvolumens zum Feststoffvolumen fest. Die in derselben Tabelle erwähnte Tortuosität ist ein Faktor für die Weglängenzunahme innerhalb eines Partikels durch Verzweigungen und Verästelungen.

## Aktivmaterialien

Die Bulkdifusion wird über eine Look-Up-Tabelle der Programminstanz bekannt gegeben und werden in Kapitel 4.1.3 genauer behandelt. Die Eigenschaften der Elektroden sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben. Der Symmetriefaktor der Butler-Volmer-Gleichung wird auf  $\alpha = 0,5$  festgesetzt.

	Anode:	Kathode:
Dichte der Elektroden	2420 g/dm <sup>3</sup>	1440 g/dm <sup>3</sup>
Butler-Volmer-Koeffizienten	5 · 10 <sup>6</sup>	1 · 10 <sup>6</sup>
Aktivierungsenergie	0	0
Partikelgrößen	3,58 · 10 <sup>-6</sup> m	20,0 · 10 <sup>-9</sup> m
stöchiometrischer Rahmen	x ∈ [0.01:0.57]	x ∈ [0.01:0.99]

**Tabelle 3.4** – Auflistung der Aktivmaterialeigenschaften für Anode und Kathode

### Temperaturmanagement

Für das isotherme Modell kann man die Temperaturen der Elektroden festlegen, für das thermische Modell entsprechen die Werte den Anfangsbedingungen. Die festgesetzten Standardwerte befinden sich mit den Wärmeleitfähigkeiten und den Wärmekapazitäten in Tabelle 3.5. Die Umgebungstemperatur wird ebenfalls auf 293 K festgelegt.

	Wärmeleitfähigkeit	Wärmekapazität	Anfangstemperatur
Anode	1,04 · 10 <sup>-1</sup> W/m·K	1,94 · 10 <sup>7</sup> J/m <sup>3</sup> ·K	293K
Kathode	0,45 · 10 <sup>-1</sup> W/m·K	2,32 · 10 <sup>7</sup> J/m <sup>3</sup> ·K	293K
Separator	1,48 · 10 <sup>-1</sup> W/m·K	2,96 · 10 <sup>7</sup> J/m <sup>3</sup> ·K	-
Stromabnehmer	305 · 10 <sup>-1</sup> W/m·K	3,4342 · 10 <sup>7</sup> J/m <sup>3</sup> ·K	-
Anode			
Stromabnehmer	325 · 10 <sup>-1</sup> W/m·K	2,4219 · 10 <sup>7</sup> J/m <sup>3</sup> ·K	-
Kathode			

**Tabelle 3.5** – Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität für alle relevanten Bauteile der Zelle

Die Wärmeleitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Materials, mit der sich innerhalb dessen Temperaturänderungen ausbreiten können. Die Wärmekapazität hinge-



gen beschreibt die Speicherfähigkeit für Wärme. Der Wärmeübergang wiederum ist ein Maß für die Abgabe von Wärme an die Umgebung.

Der Wärmeübergang von der Kathode zur Umgebung beträgt  $\alpha_T = 4 \text{ W/m}^2\text{K}$ .

Die Kapazität durch die Doppelschicht ist in den beiden Elektroden unterschiedlich. Für die Anode ergibt sich  $2 \cdot 10^{-2} \text{ F/m}^2$  und für die Kathode  $1 \cdot 10^{-1} \text{ F/m}^2$ . Die Kapazitive Fläche je Volumen (für Anode und Kathode) beträgt  $1 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

### Einstellung der Simulationsparameter

Für in der Simulation nicht berücksichtigter Einflüsse wird ein zusätzlicher elektrischer Widerstand von  $7,6 \cdot 10^{-4} \Omega/\text{m}^2$  eingeführt. Die resultierenden Stromdichten durch unterschiedliche C-Raten sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.

C-Rate	Stromdichte
0,1C	1,345 A/m <sup>2</sup>
1C	13,45 A/m <sup>2</sup>
2C	26,9 A/m <sup>2</sup>
4,6C	61,87 A/m <sup>2</sup>
10C	134,5 A/m <sup>2</sup>

**Tabelle 3.6** – Auflistung der Stromdichten bei verschiedenen C-Raten

## 3.4 Simulation mit DENIS

Das verwendete Programm zur numerischen Simulation der Lithium-Eisen-Phosphat-Batterie heißt DENIS (detailed electrochemistry and numerical impedance simulation) und wurde von Wolfgang Bessler, Stefan Gewies, Marcel Vogler, Nicolas Bayer-Botero, Christian Hellwig, David Fronczek und Jonathan Neidhardt an der Universität Heidelberg entwickelt und ist nun ausschließlich in der Arbeitsgruppe von Wolfgang Bessler am Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum in Gebrauch.

Es ist ein modular aufgebauter C-Code, der intern nach Bedarf erweitert wird, aber auch einige externe Module nutzt. [17] Dazu gehören:

- DETCHEM von Deutschmann et al. (Karlsruhe), das Transport- und chemische Quellterme auswertet [18]
- LIMEX von Ehrig, Nowak und Deuffhard, ein Solver für DAE-Systeme, das Algorithmen von BLAS und LAPACK nutzt [19]
- Algorithmen aus den Numerical Recipes, zum Fit von Datensätzen, Sortieren und Interpolieren

Gestartet werden die Simulationen von Input-Text-Dateien, in denen alle Parameter und die Mechanismen für DETCHEM variiert werden können. DENIS kann in den folgenden Bereichen eingesetzt werden:

- detaillierte Chemie
- globale Chemie
- 0D, 1D, quasi-2D ( $2D = 1D + 1D$ ) und quasi-3D ( $3D = 1D + 1D + 1D$ )
- komplette Zelle
- Referenzelektrode

Um die PDEs des Transportmodells in ein ODE-System umzuwandeln, wird die Finite-Volumen-Diskretisierung angewendet. Im Code gibt es drei betrachtete Dimensionen:  $x$  für die Gasphase,  $y$  für die poröse Elektrode,  $z$  für den Radius von Elektrodenpartikeln. Im Batteriemodell wird die  $x$ -Dimension nicht betrachtet, da es keine Gasphase gibt.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

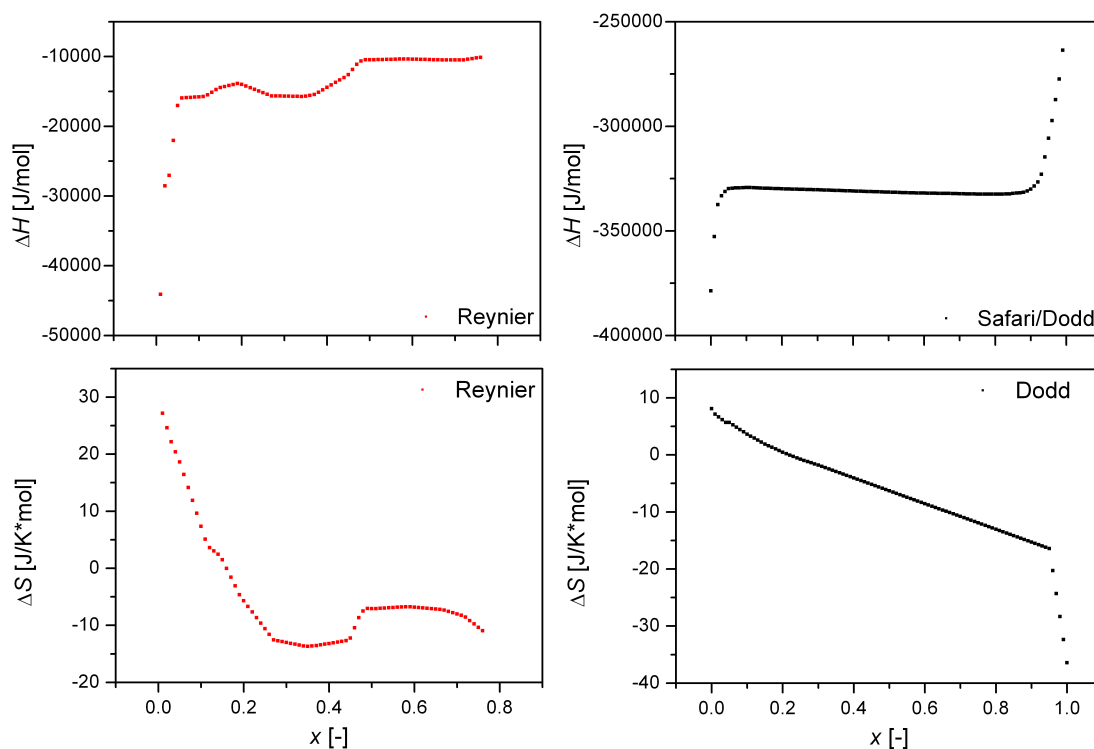
## 4.1 Isotherme Simulation bei Raumtemperatur

### 4.1.1 Bestimmung der Halbzellpotentiale

Im Modell werden für die Halbzellpotentiale der Anode und der Kathode die Enthalpie (linke Spalte in Abbildung 4.1) und die Entropie (rechte Spalte in Abbildung 4.1) von Reynier (Anode) bzw. Safari und Dodd (Kathode) verwendet.[20, 21, 23] Die Werte werden als Tabellen für das Programm hinterlegt.

Der Verlauf der Enthalpie der Anode kommt bei kleinen Stöchiometrien mit einer hohen Steigung aus dem stark negativen Bereich, bevor er bei  $x = 0,08$  in ein waagrechtes Plateau bei ca.  $-15000 \text{ J/mol}$  mit einem Hügel bei  $x = 0,2$  abzweigt. Dieses Plateau steigt von  $x = 0,4$  bis  $x = 0,5$  zu einem weiteren Plateau bei  $-10000 \text{ J/mol}$  an, bevor der vorhandene Datensatz bei  $x = 0,8$  endet. Für  $x > 0,8$  gibt es in der zitierten Literatur keine weiteren Werte. Dies ist aber nicht von Nachteil, da der stöchiometrische Rahmen, in dem die Anode beansprucht wird, deutlich geringer ist. Für die Kathode ergibt sich ein ähnlicher Verlauf, der sich allerdings um eine Größenordnung von dem der Anode unterscheidet. Dieser kommt bei kleinen Stöchiometrien auch aus dem stark negativen Bereich und führt ab  $x = 0,05$  in ein Plateau bei ca.  $-330000 \text{ J/mol}$  und steigt ab  $x = 0,9$  wieder stark an.

Der Verlauf der Entropie der Kathode ist annähernd eine fallende Gerade von  $10 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  bis  $-15 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ , bevor diese kurz vor  $x = 1$  stark abknickt. Der Verlauf der Anode ist anfangs stärker aus dem positiven Bereich um  $25 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  fallend, be-



**Abbildung 4.1** – In der linken Grafik oben ist die Enthalpie und darunter der Verlauf für die Entropie für die Anode nach Reynier [21, 22] dargestellt. Rechts oben ist der Enthalpieverlauf der Kathodenseite nach Safari [20] und darunter der dazugehörige Verlauf der Entropie nach Dodd [23].

vor er bei  $x = 0,3$  ein erstes Plateau bei  $-12 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  erreicht. Bei  $x = 0,5$  macht der Kurvenverlauf einen Sprung nach oben auf ein weiteres Plateau, bevor der Verlauf zu  $x=0,8$  hin leicht wieder abfällt. Der Verlauf gleicht einer S-Kurve. Zu Bemerkens ist hierbei, dass beide Kurven einen Vorzeichenwechsel vollführen.

Der Anodenverlauf weist kleine charakteristische Stufen und Hügel auf (erkennt man auch im Verlauf der Halbzellspannung in Abbildung 4.2). Diese kommen daher, dass die Graphitschichten bei der Interkalation von Lithiumionen ihre Kristallstruktur von  $\text{LiC}_{24}$  nach  $\text{LiC}_{12}$  nach  $\text{LiC}_6$  ändern.

Mit Enthalpie und die Entropie kann man mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

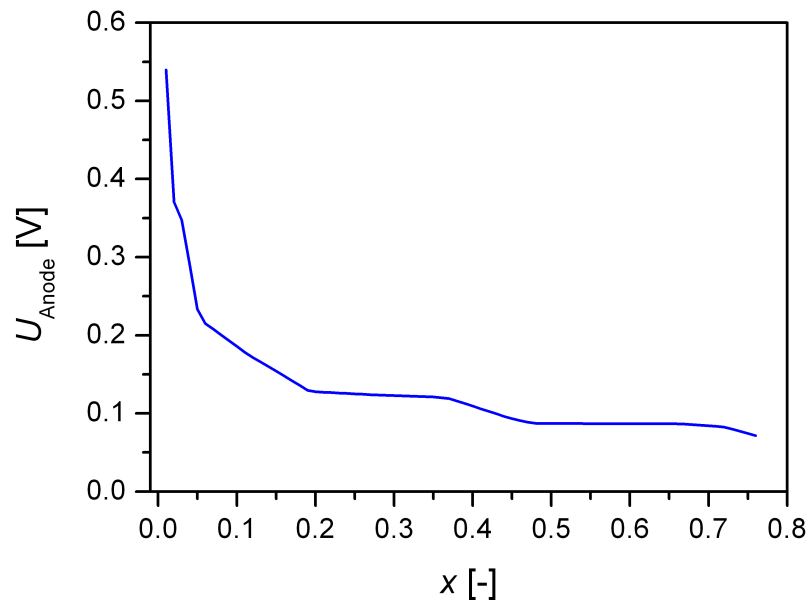


Abbildung 4.2 – Die Halbzellspannung der Anode aufgetragen über der Stöchiometrie.

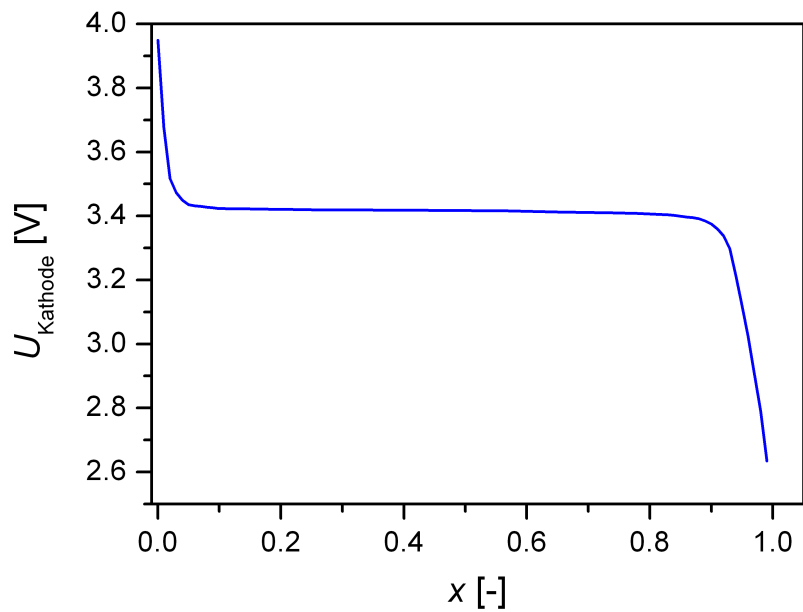


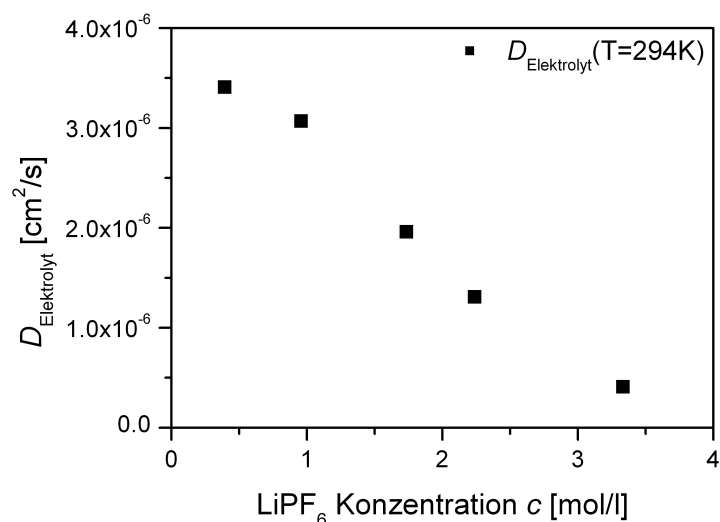
Abbildung 4.3 – Die Halbzellspannung der Kathode aufgetragen über der Stöchiometrie.

$$\Delta\phi_{eq} = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{zF} \quad (4.1)$$

und der Temperatur  $T$  (in K) die Halbzellpotentiale errechnen. Den Verlauf der Halbzellpotentiale kann man in Abbildung 4.2 für die Anode und in Abbildung 4.3 für die Kathode sehen. Diese haben wegen der geringen Größe des Entropieterms die gleiche qualitative Form wie der Enthalpieverlauf und liegen auch quantitativ nicht weit davon entfernt.

### 4.1.2 Elektrolytdiffusion

Nach Valoen [24] hängt die Elektrolytdiffusion von der Leitsalzkonzentration und der Temperatur ab. Je niedriger die Konzentration des Leitsalzes, desto höher ist dabei die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten. Der Verlauf für eine Temperatur von 294 K ist in Abbildung 4.4 für einen Konzentrationsbereich des Leitsalzes von 0 bis 4 mol/l abgebildet.



**Abbildung 4.4** – Beispielhafter Verlauf der Elektrolyt-Diffusion in Abhängigkeit von der LiPF<sub>6</sub>-Konzentration  $c$  für 294 Kelvin. [24]

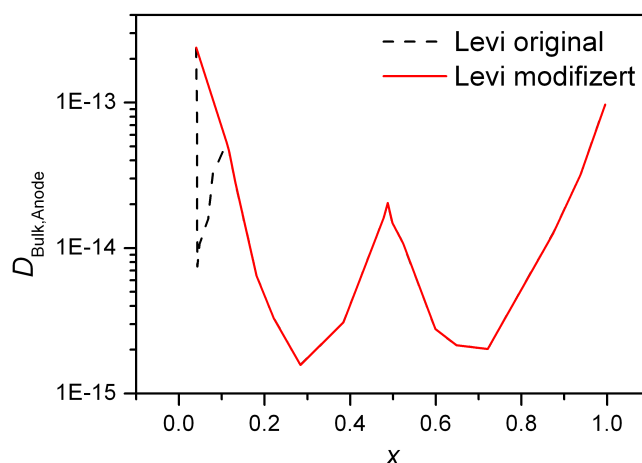
Der vermessene Elektrolyt hatte die Zusammensetzung 2,24 M  $\text{LiPF}_6$  in einer Mischung aus Propylene-Carbonat, Ethylen-Carbonat und Dimethyl-Carbonat (PC/EC/DMC). Da die Zusammensetzung des Elektrolyts in der Zelle von A123-Systems unbekannt und auf Grund seiner hohen Flüchtigkeit nicht analysierbar war, konnten die Verläufe nur als Anhaltspunkt dienen.

Auf die Kennlinie hat der abgebildete Verlauf allerdings einen negativen Effekt in Form von einer zu geringen erreichbaren Entladekapazität und wird daher im Modell als konstanter Wert approximiert. Für das isotherme Modell hat sich ein Wert von  $8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  als gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erwiesen.

### 4.1.3 Bulkdiffusion

Die Bulkdiffusion auf der Anoden- bzw. der Kathodenseite hängt stark von der Stöchiometrie in der Elektrode ab. Dabei kann der Diffusionskoeffizient über zwei Größenordnungen bei der Anode und vier Größenordnungen bei der Kathode variieren.

Der Verlauf für die Anodenseite ist in Abbildung 4.5 nach Levi [26] dargestellt. Hier erkennt man einen starken Anstieg des Diffusionskoeffizienten auf Werte bis zu  $2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  zu den Randbereichen der Stöchiometrie von Lithium hin. Bei  $x = 0,5$  jedoch ist ein Maximum um eine Größenordnung höher als die Minima bei  $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  links und rechts davon deutlich erkennbar. Bei kleinen  $x$  musste der Verlauf auf Grund numerischer Instabilität geglättet werden. In Abbildung 4.6 ist die Bulkdiffusion für die Kathode nach Safari [27] abgebildet. Dort kann man ebenfalls einen starken Anstieg der Diffusion auf  $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$  bei kleiner Stöchiometrie bzw. auf  $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$  bei hoher Stöchiometrie zu den Randbereichen erkennen. Allerdings ist der Gesamtverlauf komplett U-förmig zwischen Werten von  $4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  ohne weitere Störungen. Auch hier musste die Bulkdiffusion für kleine  $x$  angepasst werden, allerdings aus dem Grund, damit die Kennlinie besser mit den Experimenten übereinstimmt.

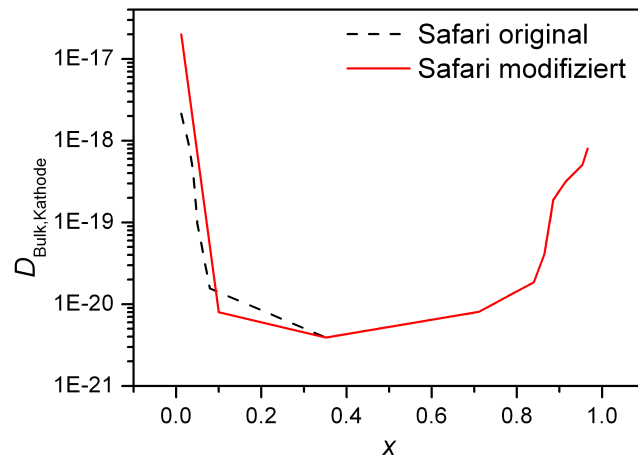


**Abbildung 4.5** – Die Bulkdiffusion der Anode ist abhängig vom aktuellen stöchiometrischen Zustand der Elektrode. Nach Levi [26] sieht der Verlauf ähnlich einem doppelten W aus (schwarze Linie, auch unterhalb der roten). Auf Grund numerischer Probleme wurde der Verlauf bei niedriger Stöchiometrie geglättet (roter Kurvenverlauf).

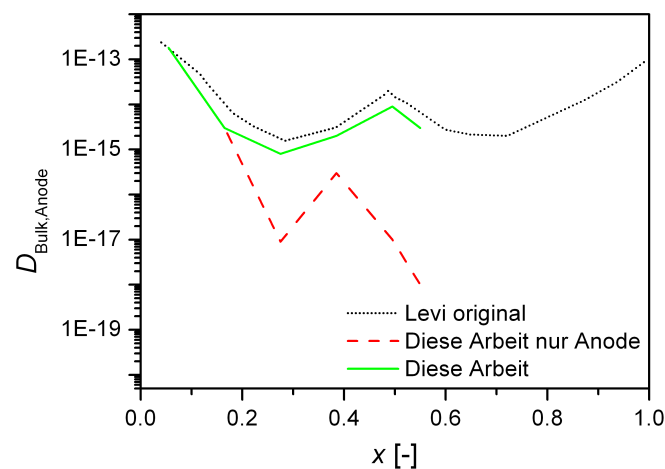
Um den Verlauf der Impedanzspektren, vor allem im Bode-Diagramm, an die experimentellen Daten anzupassen, musste die Kurve bei Veränderung nur an der Anodenseite im mittleren Teil des stöchiometrischen Rahmens stark auf Werte unterhalb von  $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  erniedrigt werden. Dieser Verlauf wird durch die roten Linien in Abbildung 4.7 wiedergegeben, der Bereich des Verlaufs größer als  $x = 0,57$  wurde nicht mehr beeinflusst, da dieser ausserhalb des genutzten Rahmens der Anodenseite befand. Diese erforderliche Änderung ist stark unrealistisch, sodass als Ausgleich ebenfalls die Bulkdiffusion auf der Kathodenseite um eine Größenordnung erniedrigt werden musste, wie in Abbildung 4.8 durch den roten Kurvenverlauf gezeigt. Mit dieser Änderung ergibt sich der grüne Kurvenverlauf für die Bulkdiffusion der Anode in Abbildung 4.7.

Auf diese Weise erreicht man eine sehr gute Übereinstimmung der Impedanzverläufe bei kleinen Frequenzen und die Werte der Bulkdiffusion bewegen sich weiterhin im Rahmen der Literaturwerte.

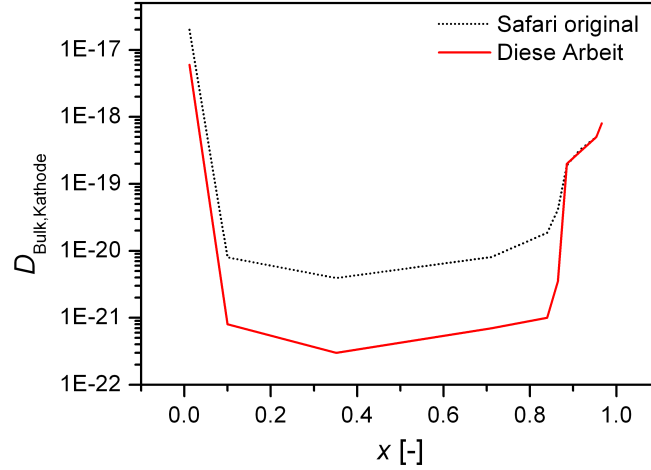




**Abbildung 4.6** – Die Bulkdiffusion der Kathode weist eine ähnliche Stöchiometrieabhängigkeit wie die Anode auf. Allerdings sieht dort der Verlauf nach Safari [27] wie ein verbreitertes U aus. Um den Verlauf der Kennlinie besser anzupassen, musste ebenfalls bei niedriger Stöchiometrie eine Anpassung des Verlaufs vorgenommen werden (rote Linie).



**Abbildung 4.7** – Damit die Impedanzverläufe besser übereinstimmen, musste die Bulkdiffusion erniedrigt werden. Wird allein die Anode modifiziert, benötigt man den roten Kurvenverlauf. Bei gleichzeitiger Anpassung der Kathode ergibt sich der grüne Verlauf. Dieser weist größere Ähnlichkeit mit dem Originalverlauf auf, als der Rote.



**Abbildung 4.8** – Zur Anpassung der Impedanzverläufe und Aufrechterhaltung realistischer Bulkdiffusionswerte für die Anode wird der grüne Verlauf für die Kathode benötigt.

#### 4.1.4 Butler-Volmer-Koeffizienten

Die Butler-Volmer-Koeffizienten bestimmen auf entscheidende Weise die horizontale Aufweitung des Entladekennlinien im Spannungs-Kapazitäts-Diagramm. Des Weiteren haben sie auch einen Einfluss auf die erreichbare Kapazität.

Für die isotherme Simulation haben sich  $i_0^0 = 5 \cdot 10^6$  für die Anode und  $i_0^0 = 1 \cdot 10^6$  für die Kathode bewährt. Der Symmetriefaktor  $\alpha$  ist für beide Seiten 0,5 und wird auch nicht verändert.

Die Butler-Volmer-Koeffizienten sind auch noch von der Lithium-Konzentration im Elektrolyten  $c_{\text{Li}^+, \text{el}}$ , der Hexafluorosphat-Konzentration im Elektrolyten  $c_{\text{PF}_6^-, \text{el}}$ , der Lithiumkonzentration im jeweiligen Bulk  $c_{\text{Li}, \text{bulk}}$  und der Konzentration der freien Plätze auf dem Aktivmaterial  $c_{\square}$  abhängig, wie in Gleichung 4.2 beschrieben.

$$i_0 = i_0^0 \cdot c_{\text{Li}^+, \text{el}}^a \cdot c_{\text{PF}_6^-, \text{el}}^b \cdot c_{\text{Li}^+, \text{bulk}}^c \cdot c_{\square}^d \quad (4.2)$$

Die Koeffizienten a, b, c und d werden im Modell wie in Tabelle 4.1 angenommen, so dass ein Einfluss der Konzentrationen vorhanden ist.

a	b	c	d
0	0	0,25	0,5

**Tabelle 4.1** – Werte für die Koeffizienten a, b, c und d zur Modifikation des Butler-Volmer-Koeffizienten, die für Anode und Kathode identisch sind.

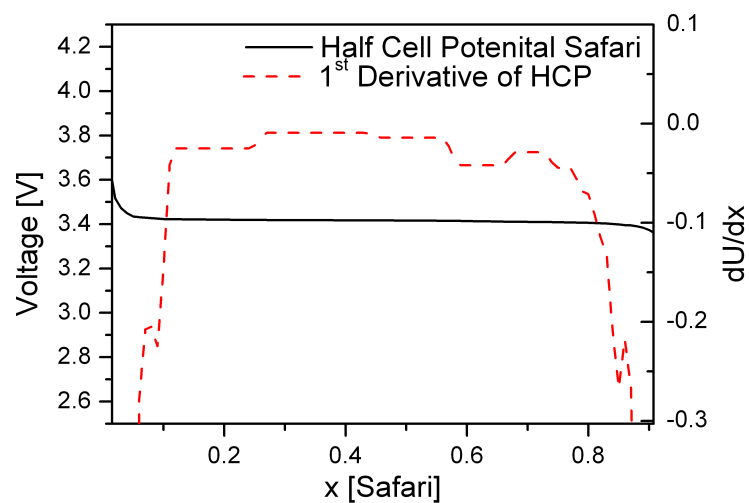
#### 4.1.5 Stöchiometrischer Rahmen und Dichte der Elektroden

Bei der Bestimmung des stöchiometrischen Rahmens spielt die Dichte der jeweiligen Elektrode ebenfalls eine bedeutende Rolle. Durch die Wahl des stöchiometrischen Rahmens wird der Bereich der Nutzung der Bulkdifffusion und des Halbzellpotentials festgelegt, die beide wie oben erwähnt, von der Menge des interkalierten Lithiums abhängen.

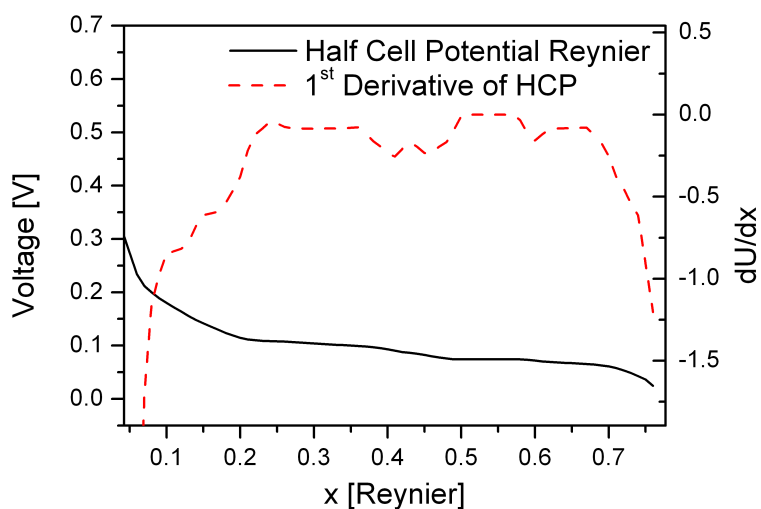
Hierbei muss man beachten, dass nach unserer Konvention der Rahmen der Anode in entgegen gesetzter Richtung zum Rahmen der Kathode verläuft. Ist die Anode voll, d.h. die Stöchiometrie von Lithium liegt bei seiner oberen Grenze, ist der Rahmen bei der Kathode bei seiner unteren Grenze. Bei der folgenden Entladung wird die Stöchiometrie der Kathode zunehmen und die der Anode abnehmen.

In der Literatur liegt der stöchiometrische Rahmen für die Kathode über dem gesamten Interkalationsbereich von null bis eins. [20] Für die Anode ergeben sich aus der Literatur für die untere Grenze Werte im Bereich von 5% bis 15% und für die obere Grenze 50% bis 65%. [20, 25] Für den Verlauf der Entladekennlinien hat sich in DENIS der Bereich von 1% bis 57% als vorteilhaft erwiesen, auch wenn dies theoretisch dazu führt, dass sich der stark fallende Ast der Halbzellspannung bei niedriger Stöchiometrie negativ auf das Spannungsverhalten der gesamten Zelle auswirkt. In unserem Modell hat sich dieser Einfluss allerdings nicht gezeigt.

Ein weiterer möglicher Weg, den stöchiometrischen Rahmen festzulegen, bietet sich über einen Vergleich der Ableitungen der Spannung nach der Kapazität  $\frac{dU}{dC}$  von experimentell gewonnenen Kurvenverläufen und denen aus der Simulation. In der



**Abbildung 4.9** – Auftragung des Halbzellpotentials und dessen Steigung über der Stöchiometrie für die Anode.



**Abbildung 4.10** – Auftragung des Halbzellpotentials und dessen Steigung über der Stöchiometrie für die Kathode.

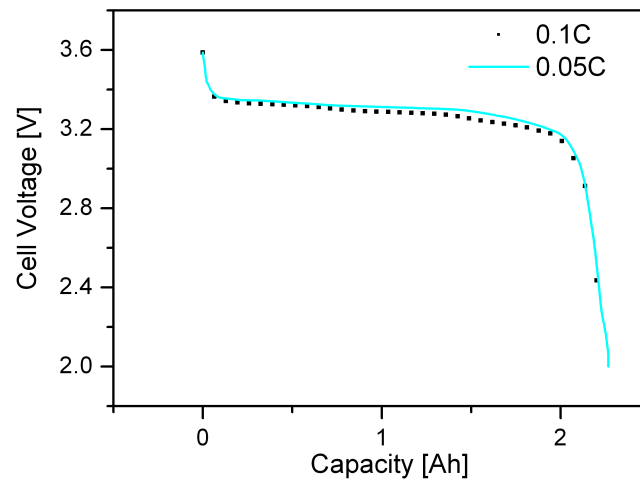
Abbildung 4.9 ist die Ableitung der Spannung nach der Stöchiometrie der Anode aufgetragen und in Abbildung 4.10 die der Kathode. Bei beiden Ableitungsverläufen erkennt man charakteristische Spitzen, die man auch dann in den Ableitungen der

Spannung nach der Kapazität der Entladekennlinien bei unterschiedlichen C-Raten unterschiedlich stark ausgeprägt wiederfinden kann.

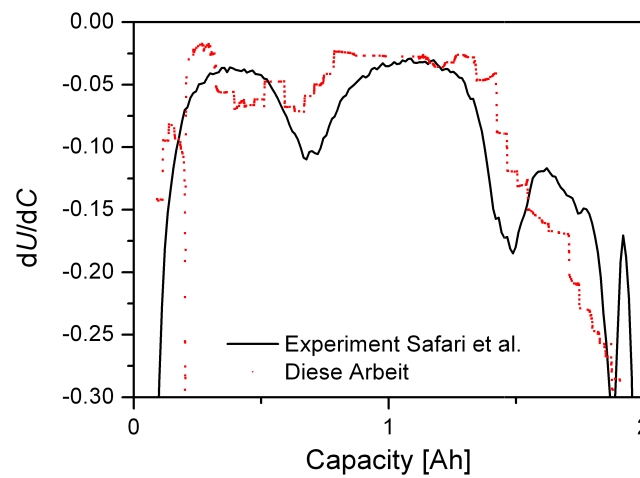
Zum Festlegen des Rahmens der Stöchiometrie wird eine möglichst kleine C-Rate verwendet, da dort die Kinetik kaum Einfluss auf den Kennlinienverlauf nimmt. Aus diesem Grund wird eine 0,05C-Rate verwendet, die einen sehr ähnlichen Verlauf mit der 0,1C-Rate hat, wie man in Abbildung 4.11 sehen kann. Der Vergleich der Ableitungen ist in Abbildung 4.12 abgebildet. Hier erkennt man bei der Ableitung der Spannung des Experimentverlaufs (schwarze Solllinie) vier Peaks, die für den Verlauf eindeutig sind. Die Ableitung spiegelt diesen Verlauf für den Rahmen der Anode von  $x = 0$  bis 0,57 und für die Kathode von  $x = 0$  bis 1 relativ gut wieder, wobei der erste Peak von links allerdings zu schmal ausfällt und der dritte von links verwaschen ist. Eine Variation des stöchiometrischen Rahmens führt auf schlechtere Entladekennlinienverläufe mit unrealistisch hohen benötigten Materialdichten der Elektroden. Aus diesem Grund werden alle weiteren Simulationen mit oben genannten Werten für den stöchiometrischen Bereich durchgeführt.

Ein Vergleich für die unterschiedlichen C-Raten von einer 0,1C-Rate bis zu einer 10C-Rate ist in der Abbildung 4.13 dargestellt. Hierbei erkennt man, dass mit steigender C-Rate der Verlauf der Ableitung die charakteristischen Maxima und Minima zusehends verliert und man die Kurven ungenauer vergleichen kann.

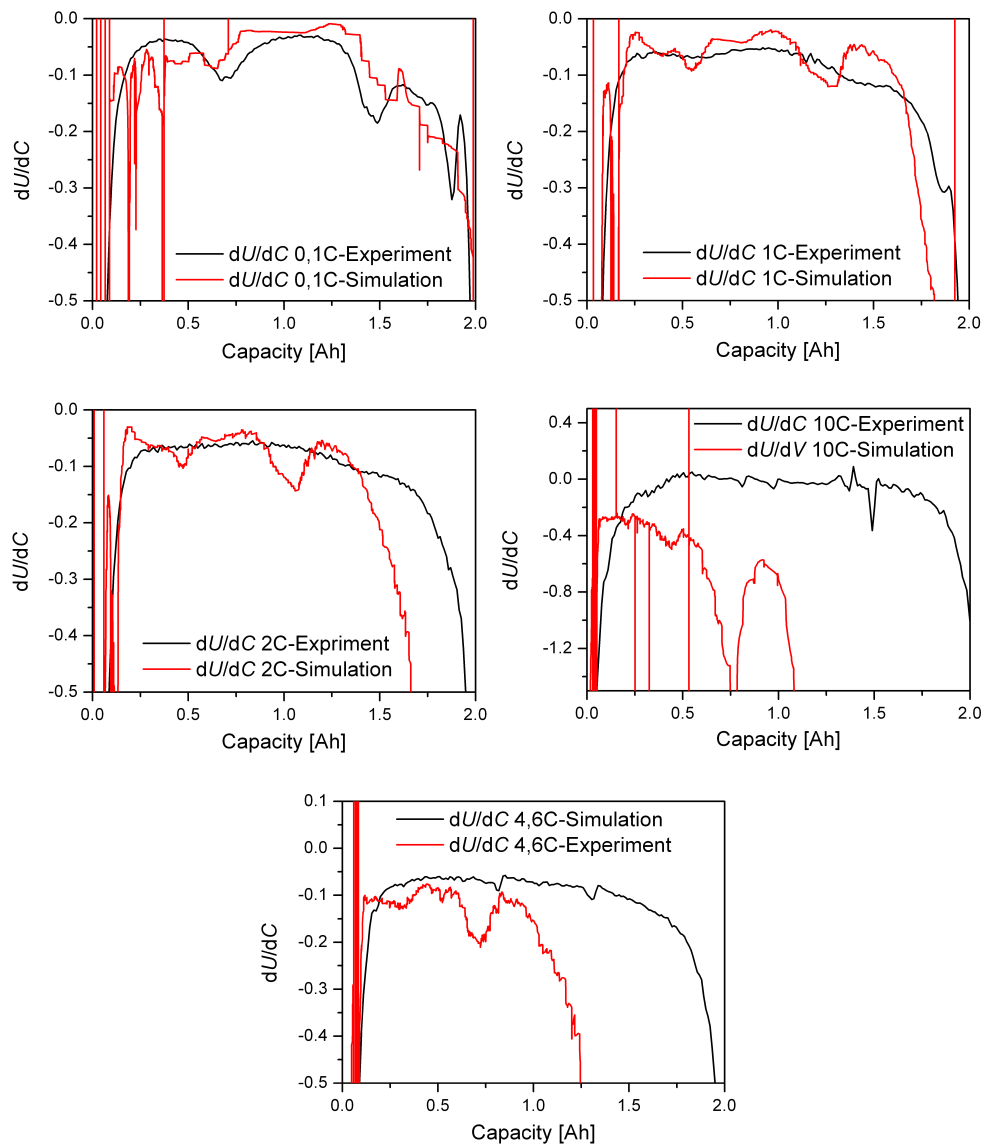
In Abbildung 4.14 ist der Verlauf der Entladekennlinien für die verschiedenen C-Raten abgebildet. Mit höher werdender C-Rate erkennt man einen Verlauf mit immer mehr und stärker ausgeprägten Wellenlinien. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, passen nun aber die Impedanzverläufe mit den Experimenten durch leichtes Anpassen weiterer Parameter sehr gut überein.



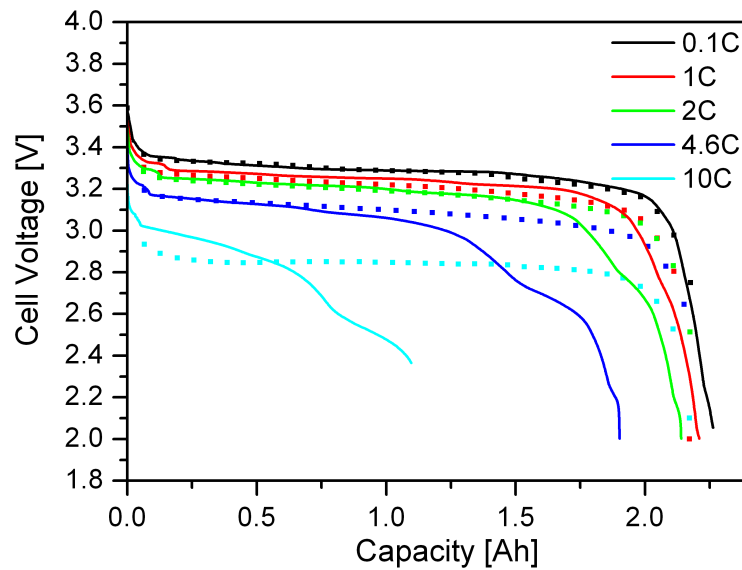
**Abbildung 4.11** – Vergleich der Verläufe der Entladekeennlinien einer 0,05C-Rate und einer 0,1C-Rate. Die 0,05C-Rate wird zum Anpassen der Stöchiometrie durch den Vergleich der Ableitungen  $\frac{dU}{dC}$  mit dem experimentellen Verlauf verwendet.



**Abbildung 4.12** – Hier ist der direkte Vergleich der Ableitungen von  $\frac{dU}{dC}$  einer 0,05C-Rate mit dem Experiment [4] für den stöchiometrischen Rahmen der Anode von 0 bis 0,57 aufgetragen.



**Abbildung 4.13** – Vergleich der Ableitungen der Entladekennlinie von Experiment [4] und Simulation für verschiedene C-Raten. Oben links sind die Ableitungen für die 0,1C-Rate abgebildet. Rechts daneben für die 1C-Rate. In der Reihe darunter sind die Verläufe für die 2C- und die 4,6C-Rate abgebildet. Ganz unten ist schließlich der Verlauf für die 10C-Rate aufgezeigt.



**Abbildung 4.14** – Die passenden Entladekennlinien zu den Ableitungen von Abbildung 4.13. Die experimentellen Verläufe stammen von [4].

#### 4.1.6 Einfluss einer Korngrößenverteilung

Die beiden Elektroden bestehen aus einem Agglomerat von Partikeln unterschiedlicher Größe. Diese Partikel sind zudem nicht gleichmäßig in der Elektrode verteilt. Daher wurde als ein Vorversuch diese Eigenschaft im Modell entlang des Querschnitts einer Wiederholeinheit implementiert. Dabei wurde untersucht, wie sich die Kennlinien der 1C-Rate verhalten, wenn entlang der Elektrodendicken unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen implementiert werden. Den Aufbau muss man sich so vorzustellen, dass sich auf der linken Seite der Stromabnehmer der Kathode befindet. Dann folgen nach rechts fünf Partikel für die Kathode mit unterschiedlichen Radien, dann der die Elektroden trennende Separator, dem folgend die Anode mit ebenfalls fünf Partikeln und abschließend ganz rechts der Stromabnehmer der Anodenseite. Dies ist natürlich nur als Näherung eines annähernd eindimensionalen Schnitts längs einer Wiederholeinheit zu verstehen, da in der realen Zelle eine kom-

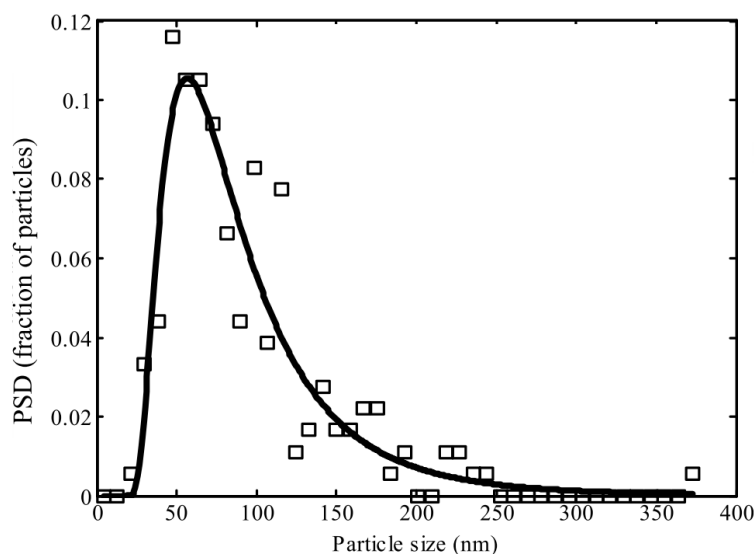


plexe Verteilung unterschiedlicher Partikelgrößen eine komplexere Implementierung erforderlich machte.

Nach Safari [27] gibt es eine Korngrößenverteilung des Durchmessers für die Partikel der Kathode im Bereich von  $25 \cdot 10^{-9}$  m bis  $350 \cdot 10^{-9}$  m mit einer unterschiedlichen Häufigkeit mit einem Maximum bei einem Durchmesser von  $50 \cdot 10^{-9}$  m. Diese Abhängigkeit ist in Schaubild 4.15 dargestellt.

Wenn man sich nun 5 Partikel für die Kathode repräsentativ auswählt (siehe Tabelle 4.2) und für die Partikel der Anode ebenso verfährt (siehe Tabelle 4.3), muss man sich noch entscheiden, wie man die Partikel im Modell anordnen möchte. Auf den folgenden Seiten befinden sich einige Anordnungen und ihr Einfluss auf die Entladekennlinie wird beschrieben. Auf der y-Achse ist der Durchmesser des Partikels aufgetragen und auf der x-Achse die relative Position des Partikels zu den anderen. Man erkennt dabei, dass die Anordnung der Partikel einen starken Einfluss auf die Kennlinie hat. Nun sind fünf verschiedene Partikel sehr wenig, eine höhere Anzahl wäre aber immens rechenintensiv und es kann des Weiteren nur eine eindimensionale Verteilung berücksichtigt werden, sodass viele reale Einflüsse der Korngrößenverteilung im Modell nicht berücksichtigt werden können. Daher und des großen Einflusses der relativen Position des größten Partikels wird für die zukünftigen Simulationen der Radius mit der höchsten Wahrscheinlichkeit verwendet werden.

In Abbildung 4.17 ist der Verlauf der Entladekennlinien der 1C-Rate dargestellt. Diese sind die erzielten Verläufe unter den Bedingungen der Korngrößenverteilungsvariation.



**Abbildung 4.15** – Verteilung der Häufigkeit der Partikeldurchmesser in der  $\text{LiFePO}_4$ -Elektrode (Kathode) nach Safari. [27]

Partikel:	1	2	3	4	5
Radius:	$20,0 \cdot 10^{-9}$	$27,5 \cdot 10^{-9}$	$36,5 \cdot 10^{-9}$	$36,5 \cdot 10^{-9}$	$50,0 \cdot 10^{-9}$

**Tabelle 4.2** – Ausgewählte Partikelradien auf Kathodenseite

Partikel:	1	2	3	4	5
Radius:	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$12,0 \cdot 10^{-6}$

**Tabelle 4.3** – Ausgewählte Partikelradien auf Anodenseite

Wie im Schaubild 4.16 als schwarze Linie zu sehen, führt eine glockenförmige Verteilung der Partikelgrößen in Fall a) an beiden Elektroden mit dem größten Partikel in der Mitte zu einem glatten Kurvenverlauf und einer guten Übereinstimmung mit einer 1C-Rate mit einem konstanten Partikelradius. Die Simulation erreicht auch die Nennkapazität von 2,3 Ah.

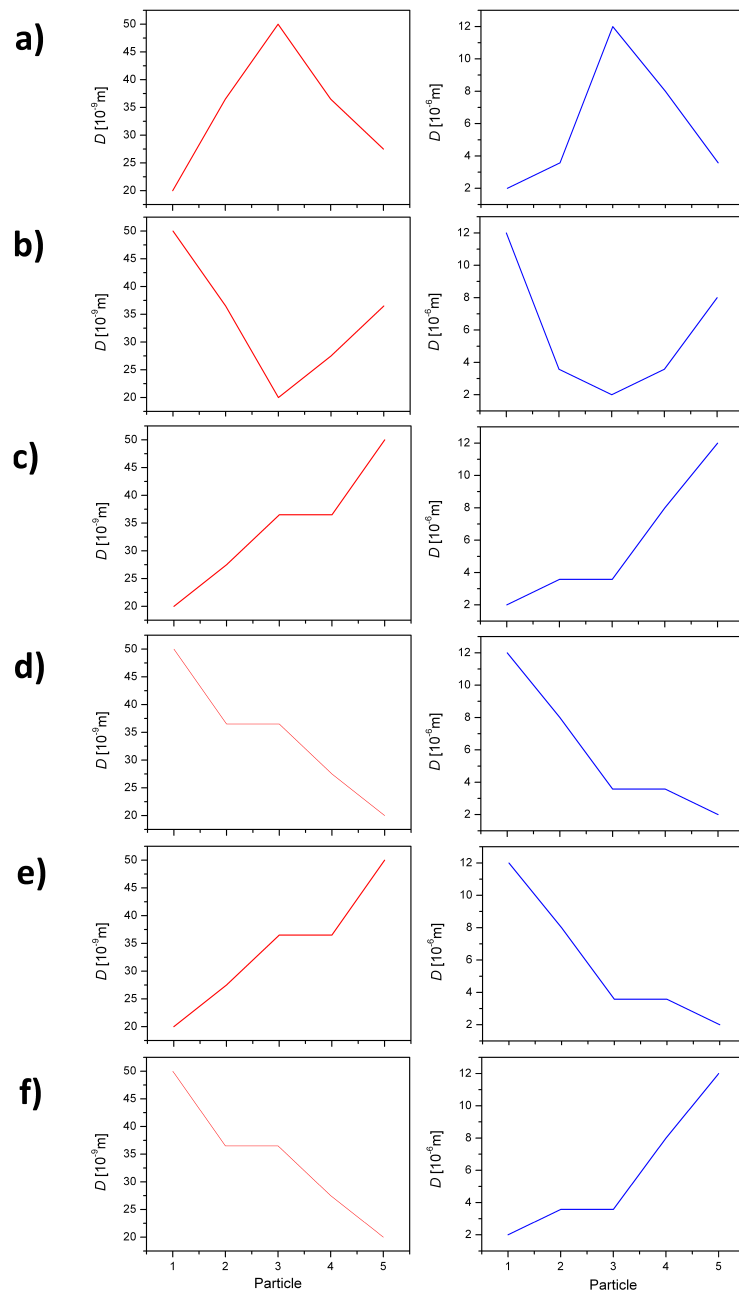


Abbildung 4.16 – Schema der Krongrößenverteilung, Fall a) bis f).

Mit einer U-förmigen Verteilung der Partikelgrößen in Fall b) mit jeweils den großen Partikeln zum Separator zeigend fällt das Entladeplateau der Kennlinie deutlich schneller ab, als dies in Zustand a) der Fall war. Am abfallenden Ast bilden sich

darüber hinaus auch zwei Stufen im Verlauf bei 2,7 V und 2,2 V aus, bevor eine Kapazität unterhalb der ersten erreicht bei ca. 2,1 Ah wird.

Mit dem größten Partikel der Kathodenseite und dem kleinsten Partikel der Anode zum Separator des Falls c) hin ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf (grüne Linie) zu Fall a) mit der glockenförmigen Verteilung. Auch hier sind der Kurvenverlauf, das Entladeplateau und die Nennkapazität sehr gut nachgebildet.

Auch in Fall d) bildet sich ein ähnliches Verhalten zu einem der vorherigen Fälle. Wenn das kleinste Partikelkorn der Kathodenseite an den Separator schließt und das größte der Anodenseite, verläuft die Kennlinie so wie in Fall b) mit einem stärker fallenden Entladeplateau und Stufenbildung im abfallenden Ast.

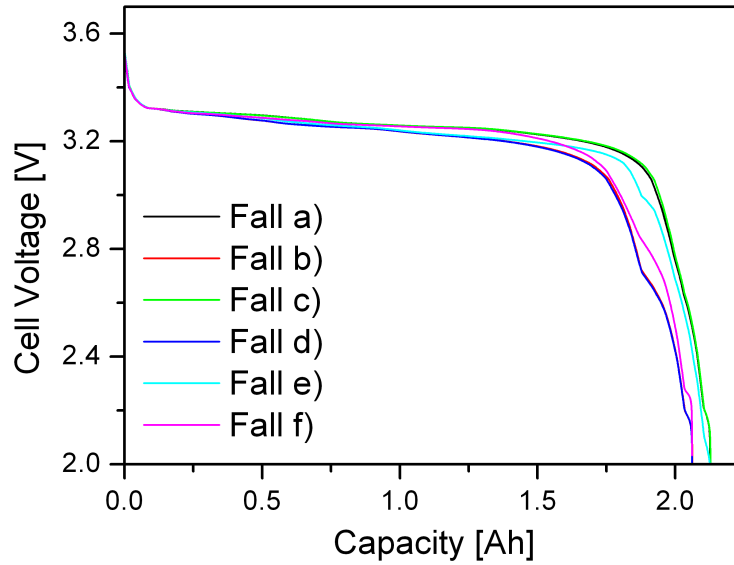
Wenn bei beiden Elektroden die kleinsten Partikel in Fall e) den Separator berühren, fällt die (türkisfarbene) Entladekurve genauso stark ab wie in den Fällen b) und e), reicht aber dafür deutlich weiter und endet mit nur einer kleinen Stufe bei 3 V bei der annähernd selben Kapazität wie die Fälle a) und c).

Wenn allerdings wie in Fall f) die beiden größten Partikel der Elektroden zum Separator zeigen, bildet sich eine weitere Zwischenstufe zwischen den Extremfällen a) und b) aus (magentafarbene Linie). Hier hat der Kurvenverlauf anfangs das selbe Gefälle wie die Entladekurven von a) und c), knickt aber dafür deutlich früher ein, um dann mit zwei Stufen die leicht höher liegen als in Fall b) und d) die selbe Kapazität von 2,1 Ah zu erreichen.

### 4.1.7 Ergebnisse

#### Ladekennlinie

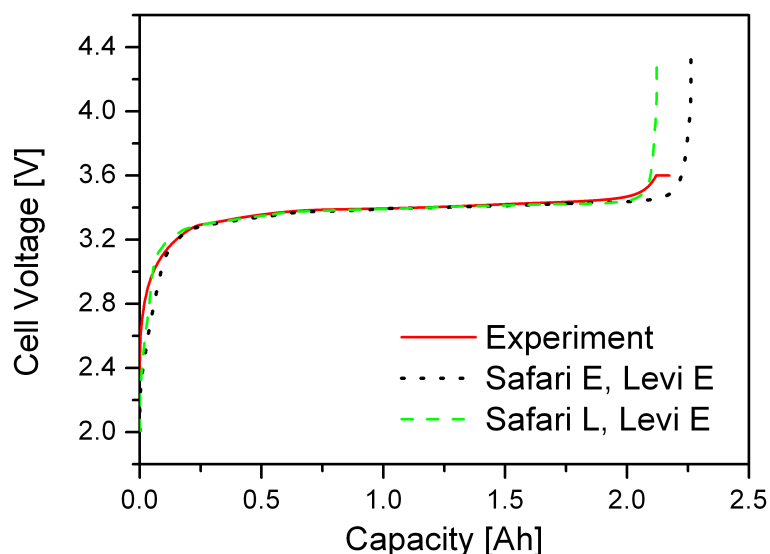
Für die Simulation der Zyklisierung eines Akkumulators muss man auch das Verhalten der Zelle beim Laden untersuchen. Wenn die Prozesse im Akkumulator dabei in umgekehrter Reihenfolge ablaufen, müssen die Parameter auch anders gewichtet werden. Für die Bulkdifffusion der Kathodenseite werden in dieser Arbeit die Auswir-



**Abbildung 4.17** – Entladekennlinien unterschiedlicher C-Raten mit Partikelgrößenverteilung.

kungen auf die Ladekennlinie untersucht, da Safari [27] von einer leicht veränderten Abhängigkeit nach der Stöchiometrie berichtet. Diese Bulkdifffusion der Ladung der Zelle hat wie die Bulkdifffusion der Entladung einen U-förmigen Verlauf, wie er in Kapitel 4.1.3 beschrieben wird. Ihre Größenordnung liegt im selben Rahmen, nur das Minimum ist zu einer geringeren Lithium-Stöchiometrie von ca.  $x = 0,52$  (im Vergleich zu  $x = 0,38$  bei der Entladebulkdifffusion) verschoben und der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bei hoher Stöchiometrie beginnt auch später bei  $x = 0,9$ . Der Verlauf ist in Abbildung 4.19 zu sehen.

In der Abbildung 4.18 wird nun der Verlauf des Experiments (rote Linie) mit den Fällen einer Entladebulkdifffusion der Kathode mit einer unveränderten Bulkdifffusion der Anode als schwarz gepunktete Linie und einer Ladebulkdifffusion der Kathode mit einer unveränderten Bulkdifffusion der Anode als grün gestrichelte Linie verglichen. Die Bulkdifffusion für die Anode folgt dabei den Werten von Levi [26]. Deutlich ist dabei zu erkennen, dass, bei sonst identischen Parametern, der experimentelle Verlauf mit dem Verlauf mit der Ladebulkdifffusion sehr gut übereinstimmt. Der Verlauf



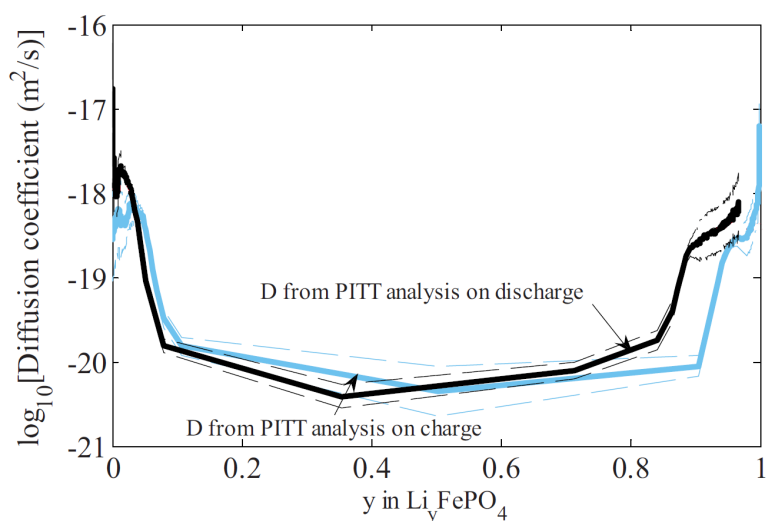
**Abbildung 4.18** – Vergleich der Ladekennlinien unter Berücksichtigung unterschiedlicher Bulkdiffusionsansätze für die Kathodenseite (Safari). Die Kennlinie mit dem Datensatz der Bulkdiffusion für die Ladung (L) steht dabei im direkten Vergleich zum Kennlinienverlauf mit dem Datensatz für die Entladung (E) und dem experimentellem Verlauf [29].

mit der Entladebulkdiffusion für die Kathodenseite liegt am Anfang des Ladezyklus etwas unterhalb der anderen Linien und führt am Ende des Ladezyklus zu einer deutlich zu hohen Ladeendkapazität.

Trotz des eindeutig besseren Verlaufes wird die Ladebulkdiffusion von Safari auf Grund der Programmstruktur nicht weiter verwendet. Dies könnte für zukünftige Programmiererweiterungen aber eine attraktive Möglichkeit zur Modifikation sein.

### Entladekennlinie

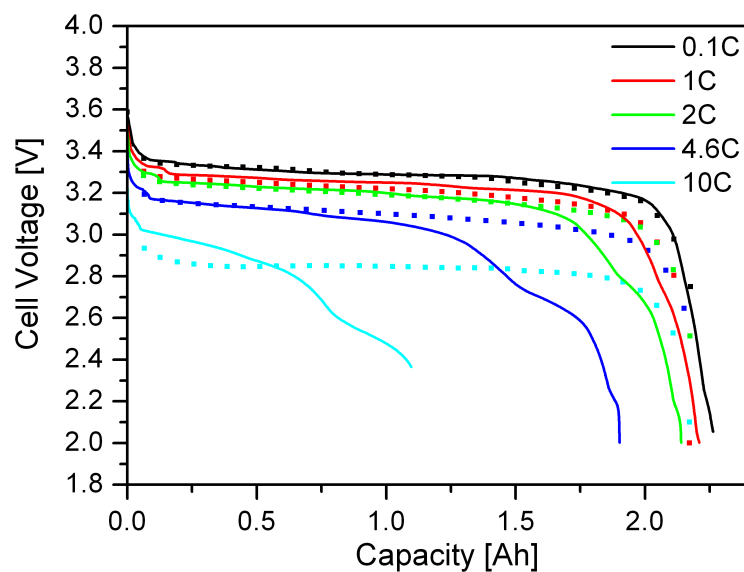
In Abbildung 4.20 sind die erzielten Entladekennlinien für die 0,1C-, 1C-, 2C-, 4,6C- und die 10C-Rate abgebildet. Diesen Verlauf erhält man mit der Wahl der in den vorherigen Kapiteln ermittelten Parameter. Die wichtigsten Variablen waren dabei wie in Kapitel 3.3 aufgelistet, der stöchiometrische Rahmen, der für die Anode auf



**Abbildung 4.19** – Verlauf der Bulkdiffusion für die Kathodenseite bei Laden und beim Entladen. Daten aus [27].

den Bereich zwischen 0,01 und 0,57 und für die Kathode auf 0,01 bis 1 gesetzt wurde, die dazu passenden Dichten der Elektrodenmaterialien, die Stöchiometrieabhängigkeit der Bulkdiffusion, die Elektrolytdiffusion und die Butler-Volmer-Koeffizienten mit ihren weiteren Einflüssen über die Konzentrationen von Lithium im Elektrolyt, auf der Oberfläche der Partikel und im Bulk, vgl. Kapitel 4.1.4. Der Einfluss einer konzentrationsabhängigen Elektrolytdiffusion und einer Korngrößenverteilung der Partikel in den Elektroden wurden nicht weiter behandelt, da diese keine Verbesserung brachten und die Rechenzeit deutlich erhöhten.

Die 0,1C- und die 1C-Rate werden gut nachgebildet und stimmen sowohl im Verlauf der Kennlinie, sowie der erreichten Kapazität mit den Messungen überein. Die 2C-Rate erreicht ebenfalls eine gute Kapazität, hat aber im Kurvenverlauf eine leichte Stufe und läuft dadurch deutlich flacher aus als das experimentelle Gegenstück. Die 4,6C- und die 10C-Rate brechen beide deutlich zu früh in mehreren Stufen ab. Die erreichten Entladeplateaus stimmen von der 0,1C- bis zur 4,6C-Rate sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Nur die 10C-Rate liegt noch zu hoch.

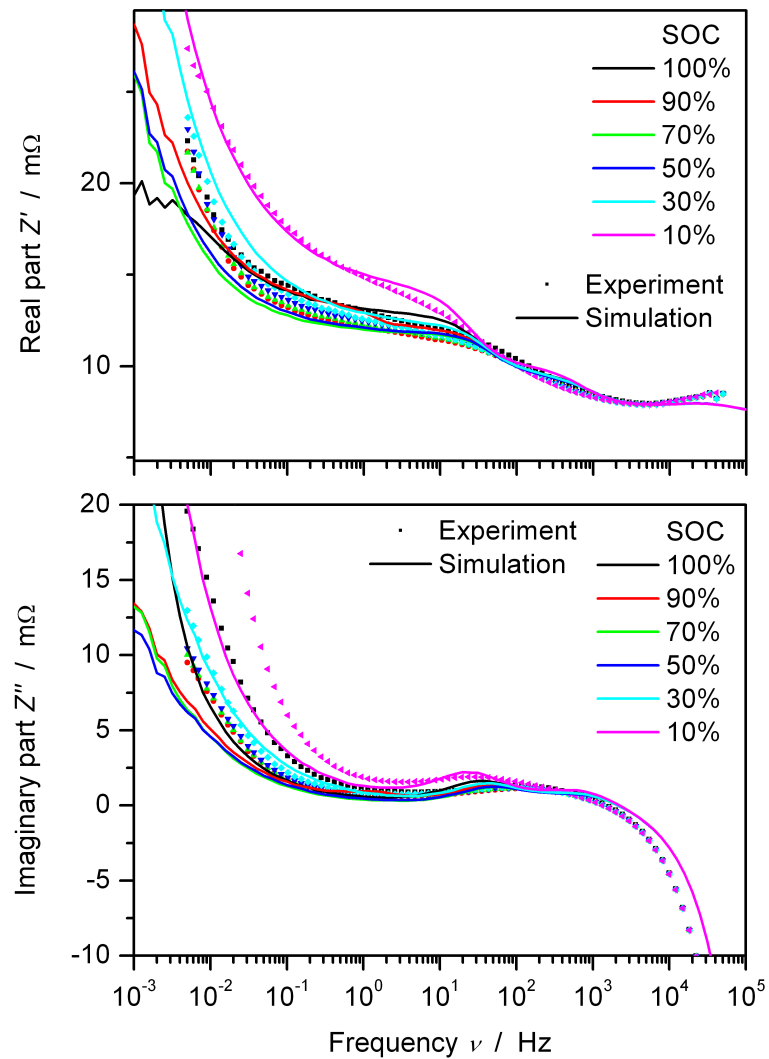


**Abbildung 4.20** – Ergebnis der Simulation der Entladekennlinien für verschiedene C-Raten mit dem Parametersatz, der eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten der Impedanzspektren [4] in den Abbildungen 4.21 und 4.22 aufweisen konnte.

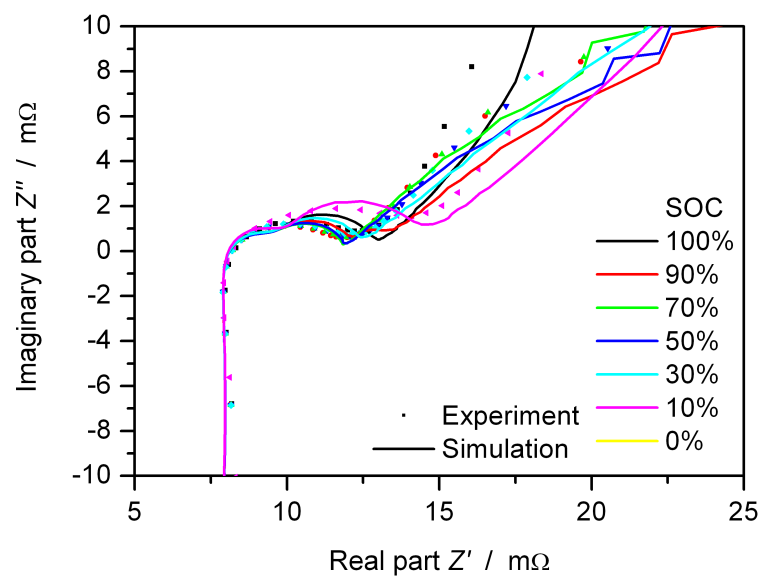
### Impedanzverläufe

Der Verlauf der Impedanzen im Bodediagramm für den Realteil in Abbildung 4.21 oben stimmt sehr gut mit den Experimenten überein. Dies ist bei niedrigen Frequenzen vor allem der Bulkdiffusion zu verdanken. Bei mittleren und hohen Frequenzen liegt dies hauptsächlich an den Butler-Volmer-Koeffizienten für Anode und Kathode und den Doppelschichtkapazitäten. Auch bei der Darstellung mit dem Imaginärteil der Impedanz in Abbildung 4.21 unten erreicht man eine sehr gute Übereinstimmung. Nur bei niedrigen Frequenzen liegen die Simulationsergebnisse leicht unterhalb der experimentellen Daten. Entsprechend den Ergebnissen der Bodediagramme sind die Ergebnisse für das Nyquistdiagramm in Abbildung 4.22 ebenfalls sehr gut.





**Abbildung 4.21** – Vergleich der Experimente (gepunktete Linien) und der Simulation (Linien) des Realteils oben und des Imaginärteils unten im Schaubild der Impedanzen im Bodediagramm. Die experimentelle Daten stammen von [4].



**Abbildung 4.22** – Ergebnisse der Impedanzen im Nyquistdiagramm. Gepunktete Verläufe entsprechen den Messungen [4], Linien der Simulation.

## 4.2 Isotherme Simulation bei verschiedenen Temperaturen

### 4.2.1 Anpassen der Elektrolytdiffusion

Einen ersten Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Elektrolytdiffusion lieferten Pals und Newman [28]. Die Autoren haben die Diffusion in Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur  $T_G$  mit einer experimentell angepassten Formel beschrieben.

$$D(T) = 2,2 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \exp\left(40,16 \cdot \frac{T - T_G}{51,6 + (T - T_G)} - 29,93\right) \quad (4.3)$$

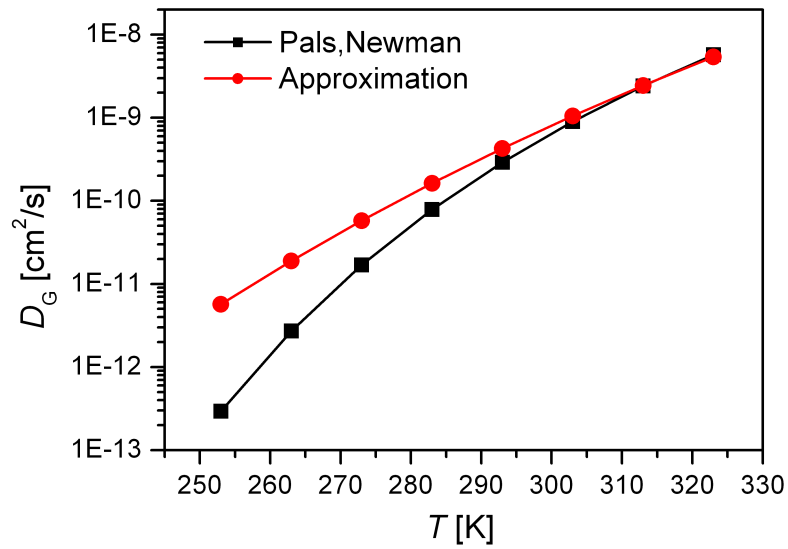
Da im Code von DENIS ein Arrhenius-Ansatz für die Elektrolytdiffusion vorgesehen war, musste diese Formel approximiert werden.

Mit:

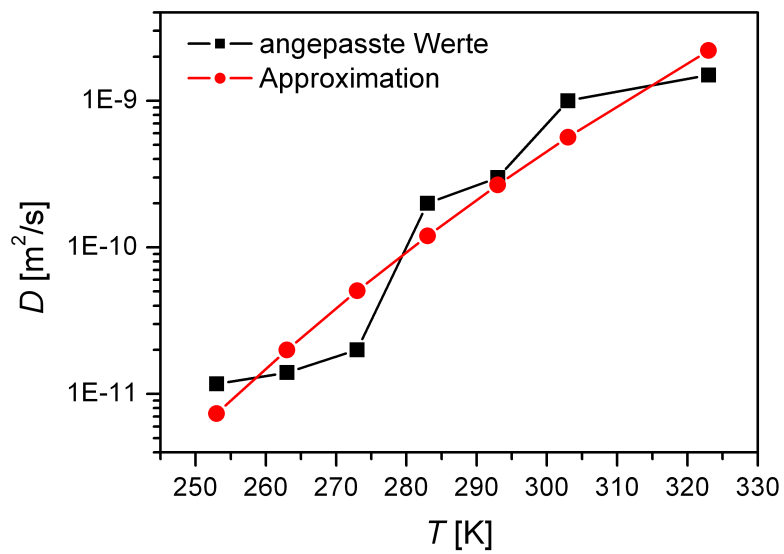
$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.4)$$

und den angepassten Parametern  $D_0 = 311 \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $E_A = 66535 \text{ J/mol}$  konnte dies erreicht werden. Dabei muss  $D_0$  an den jeweils verwendeten Elektrolyten angepasst werden, da sich der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von  $T_G$  verändert. Die Verläufe der Kurven sind Abbildung 4.23 dargestellt. Diese waren aber für unser Modell um mehrere Größenordnungen zu langsam.

Mit dem Arrheniusansatz wurde nun die Elektrolytdiffusion alternativ an die Kennlinien direkt angepasst. Dabei kam heraus, dass die Diffusion über einen sehr großen Wertebereich variiert und in einem anderen Größenordnungsbereich liegt als bei Pals und Newman. Für die Aktivierungsenergie kam dabei  $E_A = 55349 \text{ J/mol}$  und für den präexponentiellen Faktor  $D_0 = 1,97 \text{ m}^2/\text{s}$ . Der Verlauf der Parameter und ihr angepasster Kurvenverlauf sind in Abbildung 4.24 zu sehen.



**Abbildung 4.23** – Verlauf der temperaturabhängigen Elektrolytdiffusionswerte nach Pals und Newman [28].



**Abbildung 4.24** – An experimentelle Werte angepasste temperaturabhängige Elektrolytdiffusionswerte.

### 4.2.2 Anpassen der Bulkdiffusion

Für die folgenden thermischen Rechnungen wird der Ansatz der thermischen Abhängigkeit der Bulkdiffusion nicht weiter verwendet. Der Grund dafür ist, dass ein Anpassen dieser beiden Parameter jeweils für Anode und Kathode separat schwer abschätzbar ist und in der Literatur nur die Abhängigkeit von der Stöchiometrie behandelt wird, wie im isothermen Fall in Kapitel 4.1.3 beschrieben. [26, 27]

### 4.2.3 Anpassen der Butler-Volmer-Koeffizienten

Die Butler-Volmer-Koeffizienten sorgen für die Aufspaltung der Entladeplateaus der Kennlinien bezüglich ihrer Spannungslage und dem Verlauf der Entladekennlinie beim abzweigenden Ast bis die Endkapazität erreicht ist. Mit diesen Informationen können die Werte temperaturabhängig gemacht werden, indem man die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Werten der 1C-Rate bei verschiedenen Temperaturen in Übereinstimmung bringt. Danach kann man zur Kontrolle alle C-Raten durchrechnen, ob dort die Simulationen mit den Experimenten übereinstimmen. Die Abhängigkeit folgt ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der Elektrolytdiffusion einem Arrheniusansatz mit der Aktivierungsenergie  $E_A$ , des präexponentiellen Exponenten  $D_0$  und der Temperatur  $T$ .

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Für die Anodenseite erhält man die Werte, vgl. Abbildung 4.25:

$$E_{A,\text{an}} = 53411 \text{ J/mol}$$

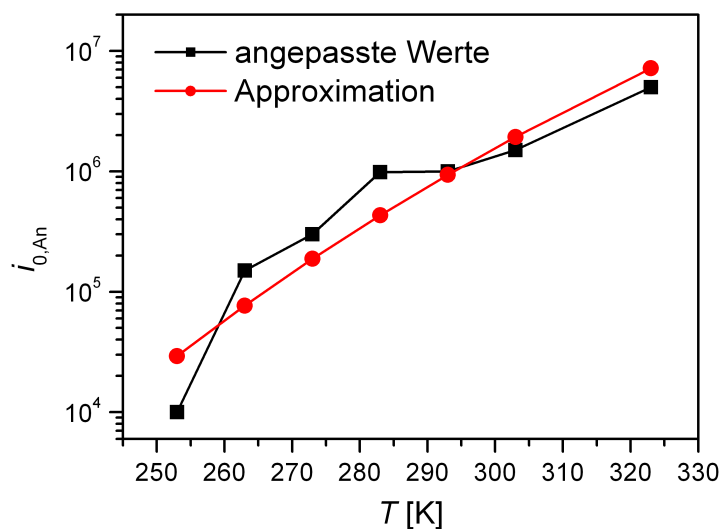
$$i_{0,\text{an}} = 3,12 \cdot 10^{15}$$

Für die Kathodenseite die Werte, vgl. Abbildung 4.26:

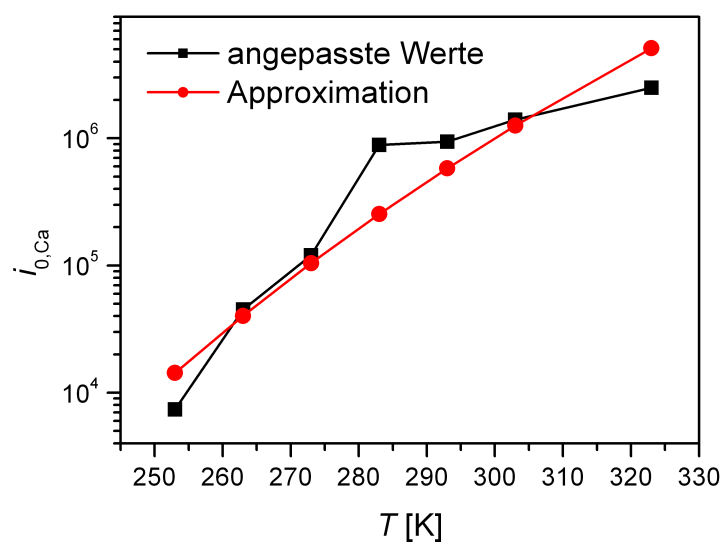
$$E_{A,\text{ca}} = 57020 \text{ J/mol}$$

$$i_{0,\text{ca}} = 8,49 \cdot 10^{15}$$

Der Verlauf der Kurven ist in Abbildung 4.25 und 4.26 dargestellt.



**Abbildung 4.25** – Vergleich zwischen Fitwerten (schwarze Linie) für die Butler-Volmer-Koeffizienten und der Arrhenius-Approximation (roter Linienverlauf) in halblogarithmischer Darstellung für die Anode gegenüber der Temperatur.



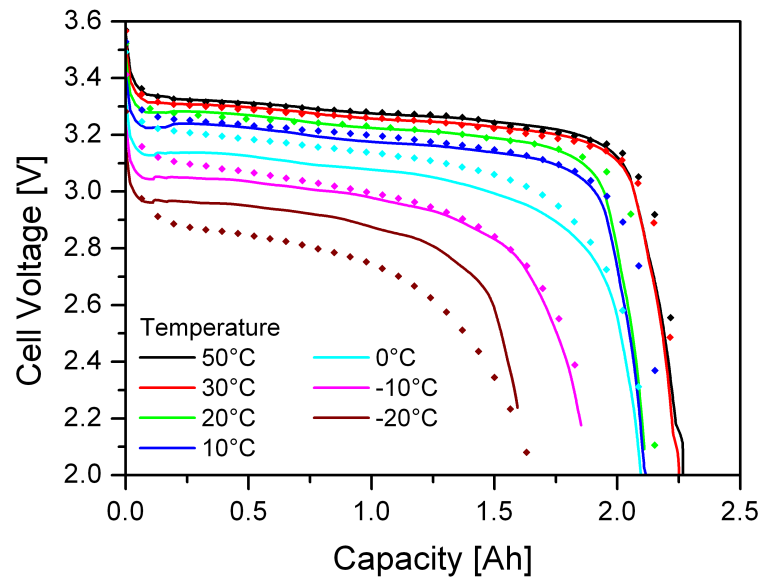
**Abbildung 4.26** – Vergleich zwischen Fitwerten (schwarze Linie) für die Butler-Volmer-Koeffizienten und der Arrhenius-Approximation (roter Linienverlauf) in halblogarithmischer Darstellung für die Kathode gegenüber der Temperatur.

#### 4.2.4 Ergebnisse

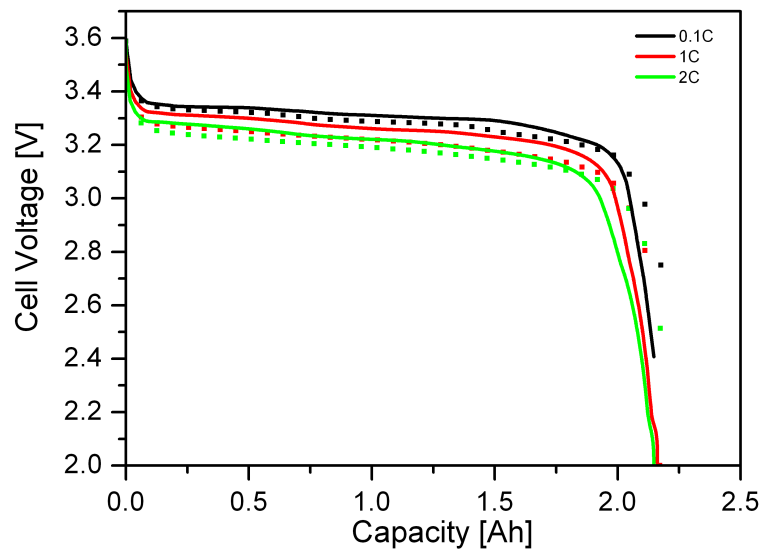
Der Verlauf der Kennlinien bei einer 1C-Rate zeigt eine Temperaturabhängigkeit. Dabei nimmt mit sinkender Temperatur das Spannungsplateau ab und die erreichbare Kapazität schwindet. Mit den erhaltenen Abhängigkeiten der Elektrolytdiffusion und der Butler-Volmer-Koeffizienten von der Temperatur wurden erneut die Entladekennlinien der verschiedenen C-Raten mit den dazugehörigen Impedanzen und der 1C-Raten bei unterschiedlichen Temperaturen simuliert und mit den Experimenten verglichen.

In Abbildung 4.27 sieht man den Verlauf der 1C-Raten bei verschiedenen Temperaturen mit temperaturabhängiger Elektrolytdiffusion und Butler-Volmer-Koeffizienten für Anode und Kathode. In der Abbildung 4.28 ist wiederum der Verlauf von verschiedenen C-Raten mit temperaturabhängigen Koeffizienten abgebildet.

Mit den angepassten Butler-Volmer-Koeffizienten und der Elektrolytdiffusion erreicht man einen sehr guten Verlauf der Entladekennlinien der 1C-Raten bei unterschiedlichen Temperaturen (Abb. 4.27) für die 0,1C, 1C und die 2C-Rate (Abb. 4.28). Hierbei ist besonders die in beiden Diagrammen gut übereinstimmende Endkapazität hervorzuheben. Noch nicht ganz so gut ist die vertikale Aufspaltung der Entladeplateaus. Bei den 1C-Raten sind sie am Anfang zu niedrig, beschreiben aber den zu tiefer Temperaturen hin runder werdenden Verlauf sehr gut. Bei den verschiedenen C-Raten liegen sie im Vergleich zu den Experimenten leicht zu hoch. Die 4,6C- und die 10C-Rate konnten nicht dargestellt werden, da in diesen beiden Fällen das Simulationsprogramm abstürzte. Problematisch ist darüber hinaus der Verlauf der Impedanzen, die in der Steigung im diffusionsabhängigen Teil sehr schlecht übereinstimmen und viele Wellenverläufe aufweisen (Abb. 4.29). Daher können die temperaturabhängigen Butler-Volmer- und Elektrolytdiffusions-Koeffizienten nur als erste Näherung verstanden werden.

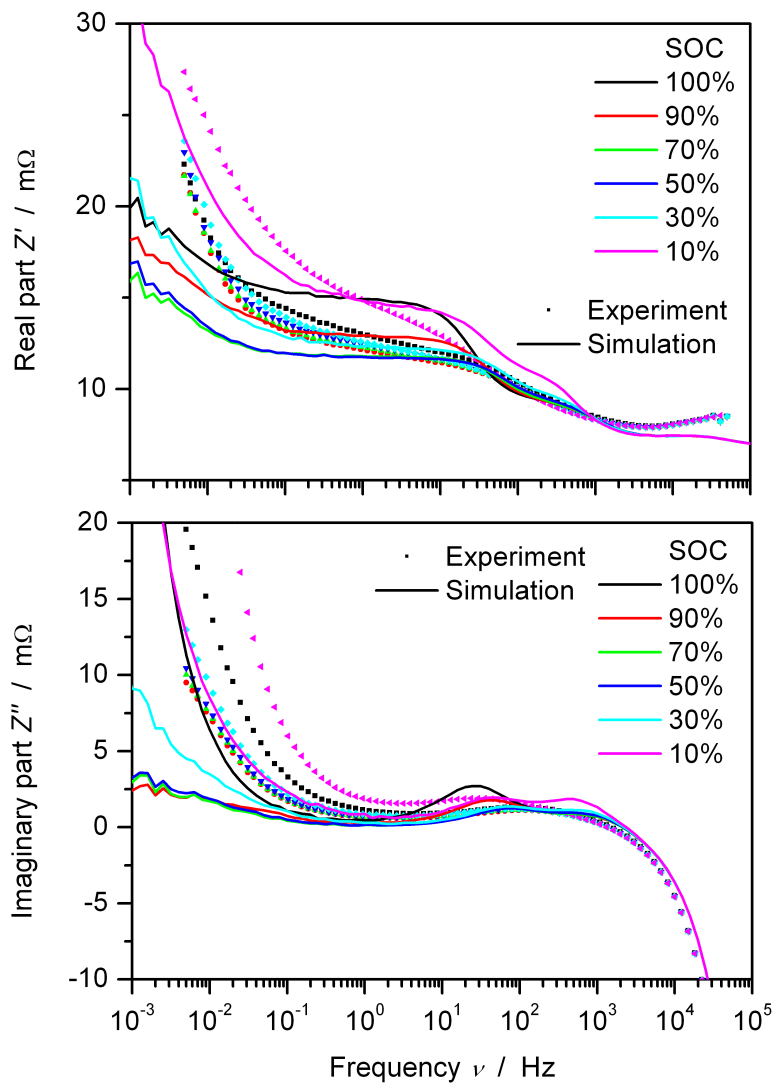


**Abbildung 4.27** – Verlauf der 1C-Raten bei unterschiedlichen Temperaturen, deren Elektrolytdiffusion und Butler-Volmer-Koeffizienten für die Anode und für die Kathode mit einem Arrhenius-Ansatz temperaturabhängig gemacht wurden. Die experimentellen Werte (gepunktete Linien) stammen von [4].



**Abbildung 4.28** – Verlauf der 0,1C-, 1C- und 2C-Rate im Spannungs-Kapazitäts-Diagramm. Die 4,6C- und die 10C-Rate konnten nicht stabil zum Laufen gebracht werden. Experimentelle Daten von [4].



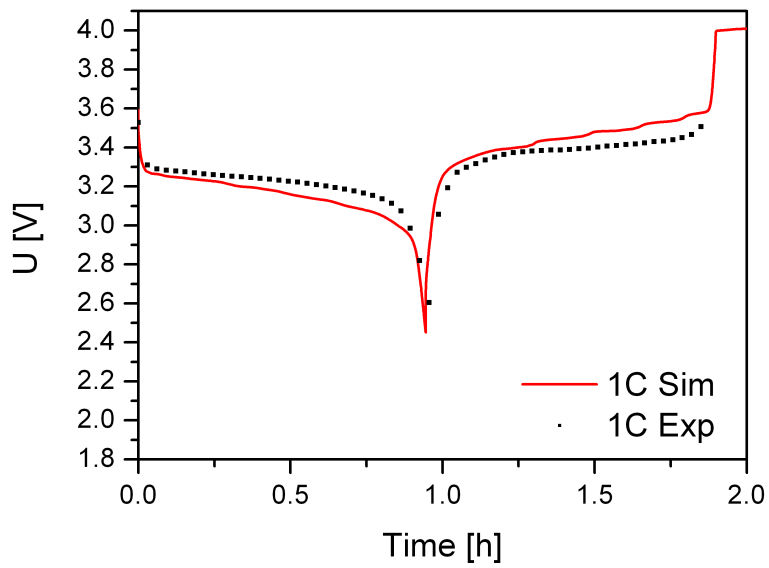


**Abbildung 4.29** – Vergleich der experimentellen (Punktlinien, von [4]) und simulierten Verläufe (durchgezogene Linien) der Impedanzverläufe mit temperaturabhängigen Butler-Volmer- und Elektrolytdiffusionskoeffizienten.

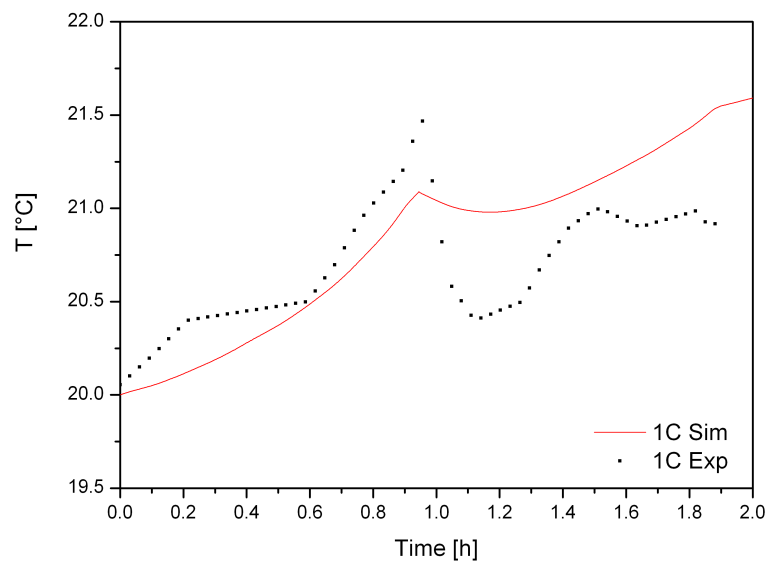
### 4.3 Thermische Simulation

Der Doktorand M. Tahir hat den Akkumulator an einem Teststand getestet [29]. Zuerst wurden die Zellen entladen und anschließend wieder geladen. Der Verlauf der Spannung über der Zeit ist in Abbildung 4.30 gegeben. Man erkennt, dass die Entlade- bzw. die Ladekapazität sehr gut übereinstimmen. Nur das Entladeplateau der Spannung fällt, verglichen mit dem des Experiments, zu schnell ab. Die Spannung steigt darüber hinaus bei der Ladung nach einer anfänglich sehr guten Übereinstimmung weiter an und liegt somit oberhalb der des Experiments. Der maximale Unterschied zwischen den Spannungen liegt beim Entladen und beim Laden bei jeweils ca. 0,1 V. Der Temperaturverlauf an der Zelloberfläche in Abbildung 4.31 wird qualitativ gut wieder gegeben. Besonders hervorzuheben sind hierbei die Steigung während der Entladung und die charakteristische Spitze zum Zeitpunkt des Umschaltens von Entladen auf Laden und der gesamte Temperaturanstieg von fast 1,5 K. Der bei der Ladung auftretende Temperaturabfall kann nicht so ausgeprägt reproduziert werden, wie er gemessen wurde. Außerdem ist der simulierte Kurvenverlauf glatter und weist weniger Schwankungen auf. Die Simulation lief mit dem aktuellsten Modell mit temperaturabhängigen Butler-Volmer-Koeffizienten, wie in Kapitel 4.2.3 behandelt, aber mit einer konstanten Elektrolytdiffusion von  $D_{el} = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , wie er auch im isothermen Fall in Kapitel 4.1.7 Verwendung findet.

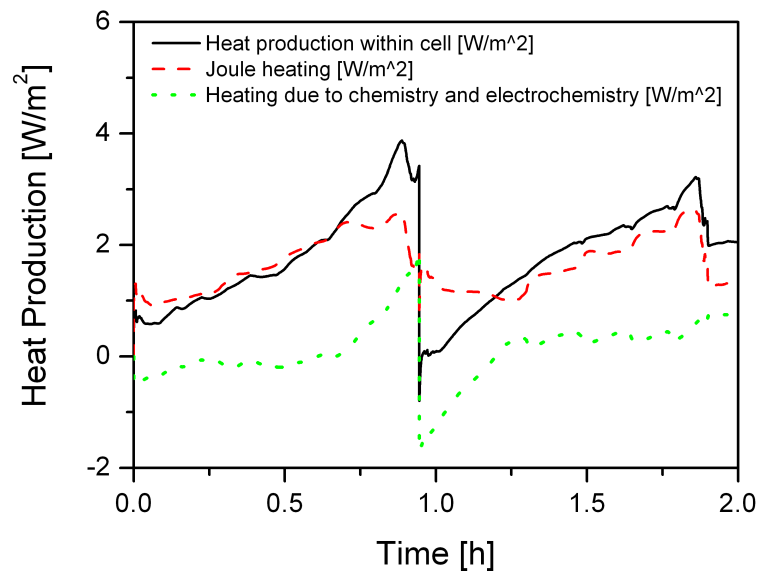
Für die Wärmeentwicklung gibt es keine experimentellen Daten, daher werden nur die errechneten Verläufe in Abbildung 4.32 wiedergegeben. Aufgespaltet wird die Gesamtwärmeentwicklung in die durch Elektrochemie und die durch joulische Wärmeerzeugung. Deutlich zu erkennen ist der periodische Anstieg, der in beiden Perioden sehr ähnlich verläuft. Dabei führt die joulische Wärmeerzeugung zu einem ständigen Wärmezufuhr, während die Elektrochemie zu Beginn der Entladung und der Ladung für eine Kühlung sorgt. Dies rührt vom Vorzeichenwechsel der Entropie her.



**Abbildung 4.30** – Im Diagramm sind eine Entladung und eine darauf folgende Ladung des Akkumulators mit 7 Wiederholeinheiten (rote Linie) mit den experimentellen Daten (schwarze Punkte) für eine 1C-Rate aufgetragen.



**Abbildung 4.31** – Für den im Abbildung 4.30 dargestellten Verlauf der Zellbelastung ist der Verlauf der Temperaturentwicklung ausgehend von 20 °C dargestellt. Wieder entsprechen die schwarzen Punkte dem Experiment und die rote Linie der Simulation.



**Abbildung 4.32** – Wärmeentwicklung gegenüber der Zeit für den einfachen Zyklus der Entladung und der darauf folgenden Ladung der Zelle. Beeinflusst wird die Temperaturentwicklung durch zwei Prozesse. Diese sind die Joulsche Wärmeentwicklung (rote gestrichelte Linie) und die Wärmeentwicklung durch die Elektrochemie (grüne gepunktete Linie).

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

In Zeiten des Wechsels hin zu erneuerbaren Energien werden effiziente Energiespeichersysteme immer wichtiger, um Energie portabel in Consumerelektronik und im Automobilbereich zur Verfügung zu stellen, aber genauso als Zwischenspeicher für Wind- und Sonnenenergie. Lithium-Ionen-Akkumulatoren haben sich im Vergleich zu anderen Systemen auf Grund eines hohen Gesamtwirkungsgrads, einer geringer Selbstentladung und eines fehlenden Memoryeffekts bewährt. Für ein tieferes Verständnis der Zellen und für die Entwicklung von Batterie-Management- und Sicherheitssystemen ist der Ansatz der Modellierung sehr wichtig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das isotherme Modell weiterentwickelt und ein Ausblick auf die thermische Modellierung gegeben.

Bei einem Lithium-Eisenphosphat-Akkumulator besteht die Kathode aus Lithium-Eisenphosphat und die Anode aus Graphit. Die Nennspannung liegt bei 3,3 V. Die Graphitelektrode besteht aus hexagonalen Kohlenstoffschichten, zwischen denen Lithium eingelagert werden kann, während die Kathode eine Olivinstruktur aufweist, bei der Lithium in Kanälen interkaliert wird. Zur Verifizierung der die Batterie beeinflussenden Parameter werden Experimente benötigt, die die Eigenschaften der Zelle unter verschiedenen Belastungen wiedergeben. Dazu wurden in Vorarbeiten am DLR die geometrischen Parameter aus REM- und CT-Bilder gewonnen und die verschiedenen C-Raten und die dazugehörigen Impedanzverläufe und 1C-Raten bei

unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Die Impedanzspektren können sowohl in einem Bode- als auch in einem Nyquistdiagramm dargestellt werden, anhand derer man die Einflüsse vieler Batterieparameter ablesen kann.

Zur Simulation wurde ein Multi-Skalen-Modell in Anlehnung an John Newman verwendet, das die Elektrochemie mit der Thermodynamik und der Kinetik und den Transport von Masse in den Partikeln, der Ladung im Elektrolyten und die Wärmeleitung beschreibt. Diese sind als quasi-3D-Modell im Programmcode implementiert.

Für die isotherme Simulation bei Raumtemperatur mussten zuerst die Halbzellspannungen der Elektroden in Abhängigkeit der Enthalpie und der Entropie über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmt werden, da bei den davor genutzten Daten die Überspannung zu niedrig war und der Verlauf der Kennlinien nicht in Übereinstimmung gebracht werden konnte. Dabei ergab sich für die Kathode ein fast waagrechter Verlauf der Spannung, der für das ausgeprägte Plateau der Lithium-Eisenphosphat-Batterie sorgt. Für die Anode ergab sich ein Spannungsverlauf mit charakteristischen Steigungsänderungen, die sich für die gesamte Zelle dem Plateau überlagern. Damit konnten niedrige C-Raten (also niedrige Stromdichten) gut simuliert werden. Um auch höhere Stromdichten nachbilden zu können, mussten weitere Veränderungen eingeführt werden. Für die Elektrolytdiffusion folgt aus der Literatur eine starke Abhängigkeit von der Konzentration von Lithiumionen im Elektrolyten. Dieser Ansatz wurde allerdings nicht implementiert, da dadurch keine Verbesserung der Kennlinienverläufe erzielt werden konnte. Für die Bulkdiffusion ergaben sich für die Anoden- und die Kathodenseite jeweils deutliche Abhängigkeiten von der Stöchiometrie der Elektrode, die durch Literaturwerte in Verlauf und Größenordnung bestätigt werden konnten. Dadurch konnten auch hohe C-Raten besser simuliert werden. Durch die Stöchiometrieabhängigkeit vieler Parameter der Batterie musste zusätzlich der richtige stöchiometrische Rahmen der Elektroden bestimmt werden. Dies gelang durch den Vergleich der Ableitungen der Spannung nach der Kapazität von niedrigen C-Raten, da dort keine kinetischen Effekte den Verlauf der Kenn-

linie beeinflussen. Mit den gewonnenen Parametern konnten die unterschiedlichen C-Raten und die dazugehörigen Impedanzspektren sehr gut simuliert werden.

Für die isotherme Simulation bei verschiedenen Temperaturen mussten die betrachteten Parameter über einen Arrheniusterm temperaturabhängig gemacht werden. Dies konnte für die Elektrolytdiffusion und die Butler-Volmer-Koeffizienten erreicht werden, so dass die 1C-Raten bei verschiedenen Temperaturen und die verschiedenen C-Raten sehr gut simuliert wurden. Die Bulkdifffusion wurde allerdings nicht verändert, da die Abhängigkeit dieser Koeffizienten von der Stöchiometrie der Elektrode größer war als der Temperatureinfluss. Die erzielten Abhängigkeiten von der Temperatur sind allerdings nur ein erster Schritt, da die Impedanzspektren noch verbessert werden können.

Mit den gewonnenen Parametern gelang auch eine Simulation eines Entlade-/Ladezyklus mitsamt der Wärmeentwicklung und dem damit einhergehenden Temperaturanstieg. Dabei wurden temperaturabhängige Butler-Volmer-Koeffizienten und eine konstante Elektrolytdiffusion angewandt.

## 5.2 Ausblick

Für die zukünftige Entwicklung der Parameter kann zum einen noch der stöchiometrische Rahmen exakter ausgerichtet werden, um nicht nur den Verlauf der Entladekennlinie und der Impedanzen zur Übereinstimmung zu bringen, sondern auch die charakteristischen Peaks der Ableitung der Spannung nach der Kapazität besser anzugleichen, was allerdings wiederum zu Problemen bei der Darstellung der beiden erst genannten führen wird. Die Bulkdifffusion ist durch Literaturwerte gedeckt und bedarf keiner großen weiteren Veränderungen. Eine interessante Aufgabe wird allerdings die Elektrolytdiffusion betreffen. Für diese muss noch eine Temperaturabhängigkeit implementiert werden und ebenso eine Abhängigkeit von der Lithiumionen-Konzentration, da es dazu in der Literatur Quellen gibt, die auf einen

wichtigen Einfluss hinweisen. Dass es einen Einfluss gibt, wurde auch nachgewiesen, auch wenn dies zu keiner Verbesserung des Kennlinienverlaufes führte. Eine ebenso interessante (und komplexe) Aufgabe wird die Implementierung der Partikelgrößenverteilung sein, deren Einfluss auf die Kennlinie hier aufgezeigt werden konnte.

Bei der Zyklisierung eines Akkumulators unter thermischen Bedingungen kann man sich noch überlegen, ob man die Bulkdifusion der Kathode vom Zustand Ladung bzw. Entladung abhängig machen möchte. Um eine bessere thermische Abhängigkeit der Koeffizienten zu erhalten, sollte man noch weitere gründliche Experimente durchführen, die weitere C-Raten behandeln. Weitere Erkenntnisse wird man aus zusätzlichen Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen bei verschiedenen Ladezuständen erhalten. Diese werden vor allem ein exaktes Anpassen der thermischen Abhängigkeit der Parameter erlauben und werden auch auf Grund der Abhängigkeit einiger Koeffizienten von mehreren Parametern, wie der Elektrolytdifusion von Lithiumionen-Konzentration und Temperatur, notwendig sein.



# 6 Anhang

S. 80 Datasheet Maße und Spezifikationen des A123-Akkumulators ANR26650m1-A

S. 81 Datasheet Entladeverhalten

## + Nanophosphate® High Power Lithium Ion Cell ANR26650M1-A



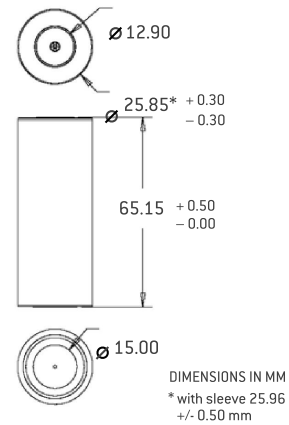
### KEY FEATURES AND BENEFITS

- + Excellent abuse tolerance and superior cycle life from A123's patented Nanophosphate® lithium ion chemistry
- + High power with over 2,200 W/kg and 4,400 W/L
- + High usable energy over a wide state of charge (SOC) range



### ANR26650 Cell Specifications

Cell Dimensions (mm)	∅26 x 65
Cell Weight (g)	72
Cell Capacity (nominal/minimum, Ah)	2.3/2.2
Voltage (nominal, V)	3.3
Internal Impedance (1kHz AC typical, mΩ)	8
Recommended Standard Charge Method	3A to 3.6V CCCV, 45 min
Recommended Fast Charge Charge Current	10A to 3.6V CCCV, 15 min
Maximum Continuous Discharge (A)	70
Maximum Pulse Discharge (10 seconds, A)	120
Cycle Life at 10C Discharge, 100% DOD	>1,000 cycles
Operating Temperature	-30°C to 55°C
Storage Temperature	-40°C to 60°C



### APPLICATIONS

#### Transportation



Advanced energy storage for electric drive vehicles

#### Commercial



Enabling next-generation commercial products

#### Electric Grid



Dynamic energy solutions for a smarter grid

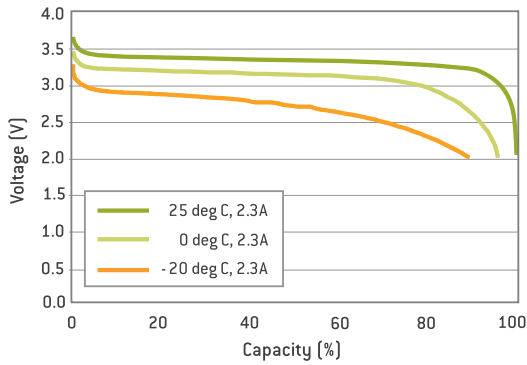
[www.a123systems.com](http://www.a123systems.com)

©2011 A123 Systems, Inc. All rights reserved.  
MD100001-03

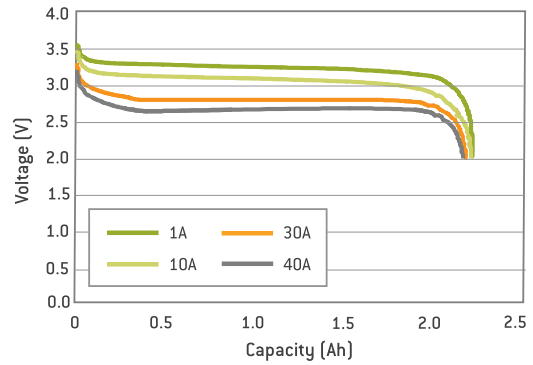
# + Nanophosphate® High Power Lithium Ion Cell

## ANR26650M1-A

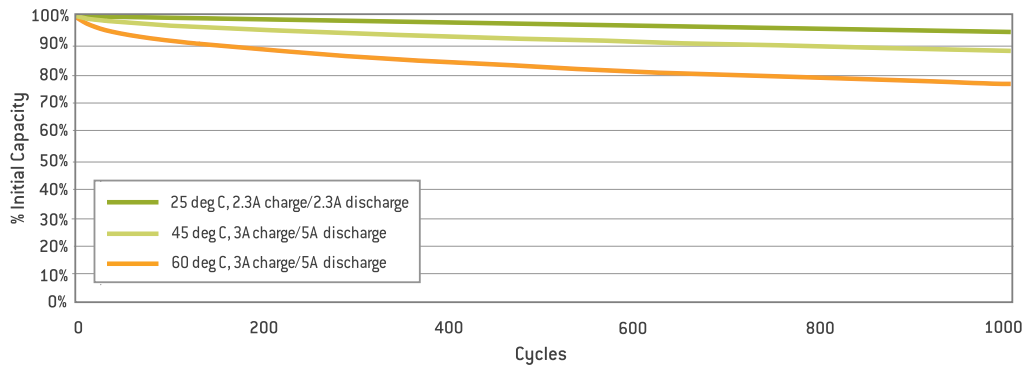
Low Temperature Discharge Performance



Discharge Characteristics, 25 deg C



Cycle Life Performance, 100% DOD, Various Temperatures



Performance may vary depending on use conditions and application.  
 A123 Systems makes no warranty explicit or implied with this datasheet. Contents subject to change without notice.

**CORPORATE HEADQUARTERS**

A123 Systems, Inc.  
 200 West Street  
 Waltham, MA 02451  
 (617) 778-5700

[www.a123systems.com](http://www.a123systems.com)



©2011 A123 Systems, Inc. All rights reserved.  
 MD100001-03

## **Danksagung**

Ich möchte mich sehr bei Dr. Wolfgang Bessler für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für seine Unterstützung bei Fragen und Problemen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Christian Hellwig für seine großartige Unterstützung, seine Hilfe und die interessanten Gespräche bedanken.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an meine Kollegen am DLR, für viele interessante Gespräche und den großen Spaß und Unterhaltung. In alphabetischer Reihenfolge sind dies Masroor Ali, Elke Bäder, Cheng Bao, Romain Coulon, Timo Danner, David Fronczek, Dr. Birger Horstman, Jonathan Neidhardt, Dr. Seniz Sörgel, Muhamad Tahir und Dr. Vitalij Yurkiv. Danke auch an Monika Baumann als gute Seele des Instituts, die nie den Überblick verliert und immer mit Rat und Tat für alle da ist.

Natürlich geht auch ein riesiges Dankeschön an meine Familie und insbesondere an meine Mutter für die Unterstützung in all den Jahren, ohne die ich nicht dort stünde, wo ich heute stehe.

# Literaturverzeichnis

- [1] O. Toprakci, H. Toprakci, L. Ji, X. Zhang, Fabrication and Electrochemical Characteristics of  $\text{LiFePO}_4$  Powders for Lithium-Ion Batteries, *KONA Powder and Particles Journal* 28 50 (2010)
- [2] R. Yazami, Y. F. Reynier, Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite, *Journal of Power Sources*, 153, 312 (2006)
- [3] Datasheet A123 Systems  $\text{LiFePO}_4$  Lithium-Eisenphosphat-Zelle ANR26650M1-A
- [4] S. Sörgel, unveröffentlichte Ergebnisse, DLR (2011)
- [5] Interne Bilder, erstellt am DLR (2010)
- [6] C. Fisher, S. Islam, Surface structures and crystal morphologies of  $\text{LiFePO}_4$ : relevance to electrochemical behaviour, *Journal of Material Chemistry*, 18, 1209 (2008)
- [7] Handbook of Batteries, 3rd Edition, D. Linden, The McGraw-Hill Companies, Inc., p.2.11 ff (2002)
- [8] Advances in Lithium-Ion Batteries, W. van Schalkwijk, B. Scrosati, p.79 ff (2002)

- [9] J. Daubenschmid, Thermische Modellierung einer Lithium-Batterie, Studienarbeit (2010)
- [10] Handbook of Batteries, 3rd Edition, D. Linden, The McGraw-Hill Companies, Inc., p.35.2 (2002)
- [11] Karden, Using low-frequency impedance spectroscopy for characterization, monitoring and modeling of industrial batteries, Dissertation, RWTH Aachen (2001)
- [12] T. K. Dong, A. Kirchev, F. Mattera, Y. Bultel, Modeling of Lithium Iron Phosphate Batteries by an Equivalent-electric Circuit: Method of Model Parameterization and Simulation, ECS Transactions, 25 (35) 131 (2010)
- [13] A. Jossen, Fundamentals of battery dynamics, Journal of Power Sources, 154, 530 (2006)
- [14] W. G. Bessler, C. Hellwig, S. Sörgel, N. Wagner, K. A. Friedrich, Towards Impedance-Based State-of-Charge Diagnostics of  $\text{LiFePO}_4$  Single Cells, ECS Transactions, 15th International Meeting on Lithium Batteries (2010)
- [15] J. Newman, W. Tiedemann, Pious-Electrode Theory with Battery Applications, AlChE Journal, Vol. 21, No. 1, 25 (1975)
- [16] J. Newman, K. E. Thomas, H. Hafezi, D.R. Wheeler, Modeling of lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 119, 838 (2003)
- [17] W. G. Bessler, Electrochemistry and Transport in Solid Oxide Fuel Cells, Habilitation (2009)
- [18] Detchem Manual, Deutschmann u.a., Institut für Chemische Technologie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe (2007)

- [19] P. Deuffhard, E. Hairer, J. Zugck, One step and extrapolation methods for differential-algebraic systems, *Numerical Mathematics*, 501, 51 (1987)
- [20] M. Safari, C. Delacourt, Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO<sub>4</sub> Cell, *Journal of Electrochemical Society*, A562, 158 (2011)
- [21] Y. F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons, *Journal of Electrochemical Society*, A442, 151 (2004)
- [22] Y. F. Reynier, R. Yazami, B. Fultz, The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite, *Journal of Power Sources*, 119-121, 850 (2003)
- [23] J. L. Dodd, Phase Composition and Dynamical Studies of Lithium Iron Phosphate, Phd-Thesis (2007)
- [24] L. O. Valoen, J. N. Reimers, Transport Properties of LiPF<sub>6</sub>-based Li-Ion Battery Electrolytes, *Journal of Electrochemical Society*, A882, 152 (2005)
- [25] A. M. Colclasure, R. J. Kee, Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55, 8960 (2010)
- [26] M. D. Levi, D. Aurbach, Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes, *Journal of Physical Chemistry*, 4641, 101 (1997)

- [27] M. Safari, C. Delacourt, Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence, *Journal of Electrochemical Society*, A63, 158 (2011)
- [28] C. R. Pals, J. Newman, Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery, *Journal of Electrochemical Society*, A3274, 142 (1995)
- [29] M. Tahir, unveröffentlichte Ergebnisse der Doktorarbeit, DLR (2011)



## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die Quellen genutzt habe, die im Literaturverzeichnis aufgeführt sind.

Wolfgang Mielke

01.08.2011, Stuttgart