

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Modellbasierte Zustandsdiagnose von Gerätebatterien

Uwe Tröltzsch

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. K. Pilzweger
1. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-R. Tränkler
2. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. W.-J. Becker

Tag der Prüfung: 4.11.2005

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 7. Dezember 2005

Der Druck der Arbeit wurde durch Haushaltsmittel der
Universität der Bundeswehr München gefördert.

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mess- und Automatisierungstechnik an der Universität der Bundeswehr München.

Ich danke sehr herzlich Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. H.-R. Tränkler der es mir durch sein großes Engagement ermöglicht hat als wissenschaftlicher Mitarbeiter zu forschen und diese Arbeit anzufertigen. Seine richtungsweisenden Impulse ermöglichten mir vielfältige Blickwinkel auf mein Thema.

Ich danke ebenfalls sehr herzlich Frau Dr.-Ing. Olfa Kanoun für die vielen inhaltlich wertvollen Diskussionen. Anerkennung gebührt meinen Diplomanden Dipl.-Ing. Marcus Jacob und Dipl.-Ing. Björn Klarl für ihre nicht unwesentlichen Beiträge zu wichtigen Aspekten dieser Arbeit.

Herr Prof. Dr.-Ing. Michael Horn gilt mein Dank für seine wertvollen Anregungen zu den wichtigen Dingen, die nicht übersehen werden dürfen oder sollten. Herrn Dr.-Ing. Dieter Pawelczak danke ich für seine auch zu später Stunde offene Tür und für die Diskussionen zu all den großen und kleinen Fragen. Frau Dipl.-Ing. Heidi Dumele danke ich für ihre scharfsinnigen Hinweise auf die kleinen Details.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr.-Ing. Heinrich Ruser und Herrn Dr.-Ing. Dmitri Jelondz für ihre Unterstützung bei allen Hardwareangelegenheiten. Nicht vergessen will ich den Dank an viele wissenschaftliche Mitarbeiter und Freunde für die erfrischenden Gespräche beim Mittagessen.

Für Rat und Tat bei allen elektronischen und elektromechanischen Fragen danke ich Herrn Dipl.-Ing. Hartmut Baer, Herrn Heinz Ketzer und den Auszubildenden, Herrn Peter Frank und Herrn Sepp Behr. Frau Petra Heggenberger ist für ihre Geduld mit meinem mangelndem Verständnis für komplexe Verwaltungstätigkeiten zu danken.

Meinen stolzen Eltern danke ich für ihr sehr glückliches Händchen bei der Erziehung ihres Sohnes und den Erdbeerkuchen. Den Traykovi gilt mein Dank für die herzlichen Stunden bei traditionellen Speisen die ich mit ihnen verbringen durfte. Meiner Siya danke ich für ihre unendliche Geduld mit mir.

Der letzte Dank gehört den Entwicklern von \LaTeX für ihr mächtiges und komplikationsloses Textsatzprogramm.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Problemstellung	2
1.3	Untersuchungsgegenstand	3
1.4	Struktur der Arbeit	4
2	Stand der Technik bei der Zustandsdiagnose von elektrischen Batterien	6
2.1	Kenngößen und deren Eigenschaften	6
2.2	Zustandsdiagnose von Gerätebatterien	10
2.2.1	Messverfahren und einfache Signalverarbeitung	11
2.2.2	Signalverarbeitungsverfahren	17
2.2.3	Kommerziell verfügbare Testsysteme	20
2.2.4	Verfahren zur Zustandsdiagnose	22
2.3	Anforderungsdefinition für ein zu entwickelndes Verfahren zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien	25
3	Elektrochemische Modellierung	27
3.1	Mechanismen und Modelle	28
3.1.1	Betrachtungen im Gleichgewichtszustand	28
3.1.2	Abweichungen vom Gleichgewichtszustand	29
3.1.3	Plattenelektrodenmodelle	34
3.1.4	Modelle poröser Mischelektroden	37
3.1.5	Neue Betrachtungen zur Äquivalenz elektrischer Leitungsmodelle und elektrochemischer Modellierung	43
3.1.6	Batteriemodelle	55
3.2	Impedanzspektroskopie	56
3.2.1	Verfahren zur Messung von Impedanzspektren elektrischer Systeme	57
3.2.2	Konsistenzprüfung gemessener Impedanzspektren mit Messmodellen	59
3.2.3	Modellierung von Impedanzspektren von Elektroden, galvanischen Zellen und elektrischen Batterien	62
3.2.4	Ersatzschaltbilder zur Modellierung von Impedanzspektren	64
3.2.5	Differentialgleichungsansätze zur Modellierung von Impedanzspektren	65
3.2.6	Neue Betrachtungen zu Nichtlinearitäten am Beispiel der Durchtrittsreaktion und des beobachtbaren Impedanzspektrums	67
3.2.7	Problematik der Modellparameteroptimierung	69
4	Entwicklung eines modellbasierten Verfahrens zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien	71
4.1	Messdatenanalyse	71

INHALTSVERZEICHNIS

4.1.1	Messung und Berechnung von Impedanzspektren	71
4.1.2	Berechnung von Klirrfaktoren	74
4.2	Modellierung und Parameteroptimierung	75
4.2.1	Modellparameteroptimierung mit evolutionären Verfahren	75
4.2.2	Gestaltung der Optimierungsfunktion	78
4.2.3	Separierung von Effekten und bereichsweise Modellierung von Impedanzspektren	80
4.2.4	Abschließende Betrachtungen zur Modellierung und Parameteroptimierung	85
4.3	Funktionsmuster	86
5	Experimentelle Untersuchungen von Impedanzspektren	87
5.1	Konsistenzprüfung der Messergebnisse	89
5.1.1	Anwendung von Messmodellen	89
5.1.2	Untersuchung von Nichtlinearitäten	92
5.1.3	Reproduzierbarkeit von Impedanzspektren mit verschiedenen Messverfahren	95
5.1.4	Bewertung der Konsistenz	96
5.2	Auswertung elektrochemischer Impedanzmodelle	97
5.2.1	Betrachtungen zur Typ- und Exemplarstreuung	98
5.2.2	Temperaturabhängigkeit	100
5.2.3	Betrachtungen zur Ladezustandsabhängigkeit	103
5.3	Analyse von Alterungseffekten	108
5.3.1	Alterung durch Lagerung	108
5.3.2	Alterung durch Zyklisierung	112
5.4	Bewertung der Ergebnisse	120
6	Ergebnisse und Ausblick	123
A	Auswertung des Standes des Wissens und der Technik	125
A.1	Detaillierte Übersicht über modellbasierte Signalverarbeitung zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien	125
A.2	Detaillierte Übersicht über Modelle für Impedanzspektren	129
A.3	Sekundär-Gerätebatterien	134
B	Messeinrichtung zur Untersuchung von Gerätebatterien	139
B.1	Aufbau und Funktionsweise	139
B.2	Genauigkeit	141
C	Ausführliche Untersuchungsergebnisse	142
C.1	Auswertung elektrochemischer Impedanzmodelle	142
C.1.1	Betrachtungen zur Typ- und Exemplarstreuung	142
C.1.2	Temperaturabhängigkeit	146
C.2	Analyse von Alterungseffekten	147
C.2.1	Alterung durch Lagerung	147
	Literaturverzeichnis	151

Symbolverzeichnis

Formelzeichen

α	Exponent eines Constant Phase Elements (CPE), Durchtrittsfaktor
β	Skalierungsfaktor der linearen Dimension des Initiators bei der Erzeugung von Fraktalen
ϵ	Porosität
η	Überspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
η_E	Energiewirkungsgrad
η_L	Ladewirkungsgrad
η_U	Umsatzwirkungsgrad
η_{diff}	Diffusionsüberspannung
η_{DL}	Überspannung vor der elektrochemischen Doppelschicht
η_{id}	idealer Wirkungsgrad
η_{Sp}	Spannungswirkungsgrad
$\kappa \left[\frac{1}{\Omega m} \right]$	ionische Leitfähigkeit
ν	stöchiometrischer Faktor
Ω	normierte Kreisfrequenz
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Kreisfrequenz, Beispiel oder Referenz
ω_g	Grenzfrequenz
$\omega_{g,\sigma}$	Grenzfrequenz einer Reihenschaltung aus einem ohmschen Widerstand und der Warburgimpedanz
$\omega_{g,C}$	Grenzfrequenz eines RC-Gliedes
ϕ	Phasenwinkel einer komplexen Zahl

SYMBOLVERZEICHNIS

ϕ_{Lokal}	lokaler Winkel einer Ortskurve
ρ	Raumladungsdichte
σ	elektrische Leitfähigkeit, Streuung
$\sigma'_W \left[\frac{\Omega m^2}{\sqrt{s}} \right]$	Warburgkoeffizient
$\sigma_W \left[\frac{\Omega}{\sqrt{s}} \right]$	Koeffizient der unter anderem vom Warburgkoeffizient abhängt
τ	Zeitkonstante
ε	Dielektrizitätskonstante des betrachteten Mediums
φ	elektrisches Potential
φ_{00}	Standardgleichgewichtspotential einer Elektrode
φ_0	Gleichgewichtspotential einer Elektrode
a	Aktivität einer Substanz, Oberfläche pro Volumen eines porösen Materials [m^2/m^3]
A_{el}	Fläche der Elektrode
b	Anzahl der besten Individuen in einer Population, die in die nächste Generation übernommen werden, Parameter der Gewichtsfunktion
$C [F]$	Kapazität
c	Konzentration
c_0	Konzentration im Gleichgewichtszustand
c_2, c_q	Verhältnisse zwischen Widerstandswerten in einem Leitungsmodell
$C_D [F]$	Kapazität die unter anderem von der Doppelschichtkapazität abhängt
$C'_D [F/m^2]$	Doppelschichtkapazität
$c_{L,q}$	Modellparameter der Impedanz eines Leitungsmodells
$C'_q [F/m]$	Querkapazität eines Leitungsmodells
c_x, c_k, c_{SE}, c_{LV}	Gewichtskoeffizienten zur Berechnung des <i>SOH</i>
D	Diffusionskoeffizient
d	Fraktale Dimension
E	elektrisches Feld
e	absolute Abweichung zwischen Impedanzen (absoluter Fehler der Impedanz)
E_0	Zellgleichgewichtsspannung

e_0	Elementarladung
E_{00}	Standardzellgleichgewichtsspannung
E_a	Aktivierungsenergie
E_{auf}	während einer vollständigen Aufladung von einer elektrischen Batterie aufgenommene Energie
E_{ent}	während einer vollständigen Entladung von einer elektrischen Batterie abgegebene Energie
E_N	Nennenergieinhalt
F	Faradaykonstante, normierte L_1 -Norm der Optimierungsfunktion
f	Frequenz, Aktivitätskoeffizient, Optimierungsfunktion
f_0	Frequenz, Beispiel oder Referenz
$f_{Gewicht}$	Gewichtsfunktion
$F_{r, KK}$	relativer Fehler bei der Konsistenzprüfung von Impedanzspektren auf der Basis der Kramers-Kronig-Transformation
f_Z	Funktion zur Berechnung des Betrags der Impedanzdifferenz
ΔG	freie Reaktionsenthalpie
\vec{g}	Modellparametervektor, wird in Zusammenhang mit evolutionären Verfahren als Gen bezeichnet
ΔG_0	freie Standardreaktionsenthalpie
ΔG^\ddagger	Aktivierungsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔH_0	Standardreaktionsenthalpie
I	Strom
i	laufender Index
I_0	Strom, Beispiel oder Referenz
I_{auf}	zeitabhängiger Verlauf des Batteriestromes während des Ladevorganges
I_{ent}	zeitabhängiger Verlauf des Batteriestromes während des Entladevorganges
$I_{SE,0}$	Referenzwert des Selbstentladestromes zur Berechnung des SOH
I_{SE}	Selbstentladestrom elektrischer Batterie
j	Stromdichte, imaginäre Einheit
j_0	Austauschstromdichte

SYMBOLVERZEICHNIS

j_D	Durchtrittsströmdichte
j_{diff}	Diffusionsstromdichte
k	Verhältniss zwischen Grenzfrequenzen
k'	Geschwindigkeitskonstante einer elektrochemischen Reaktion
k_2, k_3, k_n	Klirrfaktor 2., 3. und n. Ordnung
k_a, k_b	Koeffizienten eines Constant Phase Elements (CPE)
$L [H]$	Induktivität
L_2	L_2 -Norm der Optimierungsfunktion
l_{diff}	Länge des Gebietes in dem Diffusion erfolgt
l_{el}	Dicke einer porösen Elektrode
M	molare Masse
m	Masse, Anstieg einer Regressionsgerade
m_r	relativer, auf den Anfangswert bezogener, Anstieg einer Regressionsgerade
n	Molzahl, allgemeiner Faktor
n_0	Gesamtzahl der Objekte des Generators eines Fraktals
N_A	Avogadrozahl
p	Anzahl der Individuen in einer Population, allgemeiner Modellparameter
P'	sortierte Menge von Genen
P, P_{neu}	Menge von Genen
$q [As/kg]$	spezifische Kapazität
Q	gemessene Kapazität einer elektrischen Batterie, wird in der Literatur häufig als Symbol zur Beschreibung eines CPE genutzt
Q_0	Referenzwert der Kapazität zur Berechnung des <i>SOH</i>
Q_{auf}	während einer vollständigen Aufladung von einer elektrischen Batterie aufgenommene Ladungsmenge
Q_{DL}	Ladung vor der elektrochemischen Doppelschicht
Q'_{DL}	Flächenladungsdichte vor der elektrochemischen Doppelschicht
Q_{ent}	während einer vollständigen Entladung von einer elektrischen Batterie abgegebene Ladungsmenge

Q_F	nach dem Faradayschen Gesetz berechnete Ladung
ΔQ_{irr}	irreversibler Kapazitätsverlust
Q_N	Nennkapazität
ΔQ_{rev}	reversibler Kapazitätsverlust
R	allgemeine Gaskonstante, Widerstand
$R'_1, R'_2 [\Omega/m]$	Längswiderstände eines Leitungsmodells
$R_C [\Omega]$	ohmscher Widerstand der in einer Reihen- oder Parallelschaltung mit einer Kapazität auftritt
$R_D [\Omega]$	Widerstand der unter anderem vom Durchtrittswiderstand abhängt
$R'_D [\Omega m^2]$	Durchtrittswiderstand
$R_{D,beo}$	beobachtbarer Durchtrittswiderstand
$R'_E [\Omega m^2]$	Widerstand zur Berücksichtigung der ionisch und elektronisch leitfähigen Phasen im Randles Ersatzschaltbild
R_∞	Wert der Impedanz eines Ersatzschaltbildes für $f \rightarrow \infty$
\vec{r}_m	Mutationsrate
$R'_q [\Omega m]$	Querwiderstand eines Leitungsmodells
$R_s [\Omega]$	Serienwiderstand
R_x	ohmscher Widerstand zur Berechnung des <i>SOH</i>
$R_{x,0}$	Referenzwert eines ohmschen Widerstandes zur Berechnung des <i>SOH</i>
S	an einer chemischen Reaktion beteiligte Substanz, selektierte Menge von Genen
ΔS_0	Standardreaktionsentropie
<i>SOC</i>	Ladezustand
<i>SOH</i>	Gesundheitszustand oder alternativ Alterungszustand
T	Temperatur, Periodendauer
t	Zeit
T_0	Periodendauer, Beispiel oder Referenz
t_{auf}	Dauer zur vollständigen Aufladung von einer elektrischen Batterie
t_{ent}	Dauer zur vollständigen Entladung von einer elektrischen Batterie
U	Spannung, momentane Zell- oder Batteriespannung

SYMBOLVERZEICHNIS

U_{auf}	zeitabhängiger Verlauf der Batteriespannung während des Ladevorganges
U_{ent}	zeitabhängiger Verlauf der Batteriespannung während des Entladevorganges
U_N	Nennspannung
V	Volumen, vermehrte Menge von Genen
x	Ortskoordinate
X, X'	Matrizen
\vec{x}	Modellparametervektor
\underline{Y}	komplexe Admittanz
\underline{Z}	komplexe Impedanz
z	Ionenwertigkeit
$\underline{Z}'_1, \underline{Z}'_2 [\Omega/m]$	komplexe Längsimpedanzen eines Leitungsmodells
$\underline{Z}_{1,2} [\Omega]$	komplexe Impedanz eines Leitungsmodells zwischen den Klemmen 1 und 2
$\underline{z}_{1,2}'$	normierte, komplexe Impedanz eines Leitungsmodells zwischen den Klemmen 1 und 2'
$\underline{Z}_{1,2'} [\Omega]$	komplexe Impedanz eines Leitungsmodells zwischen den Klemmen 1 und 2'
ΔZ_∞	Differenz des Realteils zweier Ortskurven für $\Omega \rightarrow \infty$
\underline{Z}_{KK}	Kramers-Kronig-transformierbare komplexe Impedanz
$\underline{Z}_L [\Omega]$	komplexe Impedanz zum Abschluss eines Leitungsmodells
\underline{Z}_{Mess}	durch Messung an einem Messobjekt erhaltene komplexe Impedanz
\underline{Z}_{Modell}	durch durch Auswertung einer Modellfunktion erhaltene komplexe Impedanz
Z_N	Impedanzwert zur Normierung der Impedanz eines Leitungsmodells
$\underline{Z}'_{Partikel} [\Omega m^2]$	Impedanz einer Elektrolyt-Partikel Grenzschicht
$\underline{Z}'_q [\Omega m]$	komplexe Querimpedanz eines Leitungsmodells
$\underline{Z}'_{Randles} [\Omega m^2]$	Impedanz des Randles Ersatzschaltbild
$\underline{z}'_{Randles}$	normierte Impedanz des Randles Ersatzschaltbild
$\underline{Z}'_W [\Omega m^2]$	Warburgimpedanz

Indizes und Abkürzungen

y_{KS}, y_{LL}	bezogen auf Kurzschluss oder Leerlauf
y_{red}, y_{ox}	bezogen auf den reduzierten oder oxidierten Zustand

y_{pos}, y_{neg}	bezogen auf die positive oder negative Elektrode
y_+, y_-	bezogen auf die Hin- oder Rückreaktion
y_{hilf}	Hilfsgröße in einer Rechenvorschrift
\vec{y}	Vektor
\underline{y}	komplexe Größe
\emptyset	Mittelwert
Δ	Differenz zwischen zwei Werten, welche durch das dem Δ folgende Symbol bezeichnet sind
AR	(System-) Anregung
ARMA	Auto Recursive Moving Average
CNLS	Complex Nonlinear Least Square
CPE	Constant Phase Element, Element konstanter Phase, in der Literatur wird häufig als Symbol Q genutzt
DFT	Diskrete Fourier Transformation
DGL	Differentialgleichung
ESB	Ersatzschaltbild
HF	hochfrequenter Anteil
IS	Impedanzspektrum
LF	niederfrequenter Anteil
MF	Anteil bei mittleren Frequenzen
MH	Metal Hydrid
NiCd	Nickel Cadmium
NiMH	Nickel Metal Hydrid
NLS	Nonlinear Least Square
SEI	Solid Electrolyte Interface
USV	unterbrechungsfreie Stromversorgung

Zusammenfassung

Der Bedarf zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien und insbesondere von Sekundärbatterien ist während ihres gesamten Produktlebenszyklus gegeben. Im Entwicklungsstadium sind Aussagen zur Optimierung von Zellaufbau und Herstellungsverfahren nötig. Während der Herstellung dienen Zustandsuntersuchungen zur Qualitätskontrolle. In der Anwendungsphase ist die Leistungsfähigkeit einer Batterie von Interesse. Die Vorhersage des Lade- und Entladeendes über die gesamte Lebensdauer kann den umwelt- und kosteneffizienten Einsatz sicherstellen. Das Ende der Lebensdauer soll im Sinne des Anwenders zur Erhöhung der Zuverlässigkeit batteriebetriebener Applikationen sicherer detektiert werden. Bei der Abfallsortierung von Batteriegemischen können Zustandsdiagnoseverfahren zur Trennung verschiedener Zellchemien genutzt werden.

Die Bewertung des Standes der Technik bei der Zustandsdiagnose von Gerätebatterien zeigt, dass derzeit kein Verfahren für den Einsatz außerhalb einer Laborumgebung verfügbar ist, welches für die große Vielfalt von Anwendungsszenarien genutzt werden kann. Ziel ist es daher ein leicht nutzbares Zustandsdiagnoseverfahren für Gerätebatterien kostengünstig bereitzustellen. Mit der Impedanzspektroskopie lässt sich das dynamische Übertragungsverhalten elektrochemischer Systeme sehr gut analysieren. Dabei treten deutliche Vorteile gegenüber Pulsverfahren oder einfacher Stromspannungsmessung auf, die dem Stand der Technik entsprechen. Diverse Effekte können aufgrund ihrer unterschiedlichen Frequenzabhängigkeit separiert werden. Aus physikalischen und chemischen Betrachtungen abgeleitete Impedanzmodelle können in Messdaten verteilte Informationen sehr gut extrahieren. Wichtige Einschränkungen bei der Anwendung dieser Methode bestehen darin, dass das Einfügen einer Referenzelektrode nicht möglich ist und genaue Technologieparameter oft unbekannt sind. Um aussagekräftige Informationen zu erhalten sind neben genauen, schnellen Impedanzmessverfahren und einer effizient automatisierbaren Strategie zur Modellparameterextraktion außerdem geeignete Impedanzmodelle insbesondere ohne Mehrdeutigkeiten notwendig.

Verschiedene mitunter differentialgleichungsbasierte Impedanzmodelle für Porosität, elektrochemische Reaktion, Diffusion und mechanischen Aufbau erlauben eine präzise Modellierung der einzelnen Mechanismen und des gesamten Impedanzspektrums. Konsequentes Eliminieren von Mehrdeutigkeiten in Modellen führt zu eindeutigen Ergebnissen bei der Parameterextraktion. Im wissenschaftlichen Kern dieser Arbeit wird daher ein bisher unzureichend untersuchtes Leitungsmodell zur Modellierung von Porosität näher untersucht. Ohne

ZUSAMMENFASSUNG

Näherungen werden durch Umformungen alle Mehrdeutigkeiten eliminiert. Das Ergebnis führt zum vollständigen Verständnis von Modellparametereinflüssen. Die Messung des Impedanzspektrums soll möglichst wenig Zeit in Anspruch nehmen. Messwerte für langsam ablaufende Prozesse, wie sie auch in Gerätebatterien auftreten, lassen sich nur bei längeren Messzeiten extrahieren. Daher wird ein Verfahren zur gleichzeitigen Messung bei mehreren Frequenzen genutzt. Gegenüber der Messung mit sinusförmigen Signalen verkürzt sich die Messdauer um über 50%. Als Verfahren zur Modellparameterextraktion wird ein evolutionäres Verfahren angewendet. Dieses stochastische Optimierungsverfahren findet im Gegensatz zu deterministischen Verfahren globale Optima in einem großen Parameterraum. Ergebnisse sind nicht wie bei deterministischen Verfahren z. B. dem Levenberg-Marquardt-Verfahren von einem Anfangsparametervektor abhängig.

Das vorgeschlagene Verfahren, basierend auf einer neuartigen Kombination geeignet umgeformter, physikalisch-chemischer Modelle mit schnellen Impedanzmessverfahren und stochastischen Optimierungsverfahren, führt zu einer vollständig automatisierten und robusten Batteriezustandsdiagnose. Veränderungen des Impedanzspektrums lassen sich quantitativ detektieren und physikalisch erklären. Bei experimentellen Untersuchungen an Lithium-Ion-Zellen wurde gezeigt, dass sich bei Kenntnis eines Referenzdatensatzes durch einen Schnelltest Aussagen zur Zellkapazität mit etwa 10% Genauigkeit bezogen auf die Nennkapazität treffen lassen. Die Anwendbarkeit einer Zelle für eine ausgesuchte Anwendung ist durch Simulationen auf der Grundlage von Messergebnissen quantitativ bewertbar. Einfach parametrisierbare Ersatzschaltbilder lassen sich zur Verhaltenssimulation von Gerätebatterien im Zeitbereich nutzen. Elektrochemische Testsysteme können unter Verwendung dieser Ergebnisse preisgünstiger für den Einsatz in Industrie und Forschung realisiert werden. Beispielsweise sind umfangreiche Langzeitversuche zur Untersuchung von Alterung einfach durchführbar. Batterietests müssen nicht länger auf einzelne Exemplare beschränkt bleiben. Für einen breiten, kostengünstigen Einsatz in batteriebetriebenen Konsumprodukten sind die Verfahren zu vereinfachen um in Verbindung mit leistungsfähigen Mikrorechnern Anwendung zu finden.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Jährlich werden in Deutschland mindestens 1,3 Milliarden Gerätebatterien verbraucht [1]. Die damit verbundene hohe Umweltbelastung zeigt die dringende Notwendigkeit von Einsparmaßnahmen durch die Reduzierung des Verbrauchs. Gerätebatterien sind Batterien für meist tragbare Geräte mit geringem durchschnittlichen Leistungs- und Energiebedarf. Bedingt durch die kostengünstige Verfügbarkeit und bequeme Anwendung von nicht wiederaufladbaren sog. Primärbatterien sind nur ca. 9% der verwendeten Gerätebatterien Sekundärbatterien. **Primärbatterien** sind in voll geladenem Zustand erhältlich, weisen gegenüber wiederaufladbaren, sog. Sekundärbatterien, einen höheren Energieinhalt und geringere Selbstentladung auf und verursachen dem Nutzer nach Verbrauch keinen Aufwand. Primärbatterien werden daher häufig gegenüber Sekundärbatterien bevorzugt. Die Vorteile der **Sekundärbatterien** hingegen bestehen in der deutlich geringeren Umweltbelastung und den geringeren Betriebskosten. Eine Reduzierung des Verbrauchs von Gerätebatterien kann daher in erster Linie durch Einsparung bei Primärbatterien erreicht werden. Zur erforderlichen **Attraktivitätssteigerung von Alternativen** wie Sekundärbatterien oder anderen Energiewandlern (mechanisch-elektrisch, photovoltaisch, Brennstoffzelle) und Energiespeichern (Ultrakondensatoren) sind verschiedene Maßnahmen möglich. **Technologische Verbesserungen** ermöglichen höhere Kapazitäten, kleinere Innenwiderstände, niedrigere Selbstentladeraten und verringern das Risiko von Fehlern bei der Nutzung. Die **intelligente Nutzung vorhandener Technologien** wird durch die Entwicklung verbrauchsarmer Technologien und Betriebsweisen, alltagstauglicher Zustandsdiagnosesysteme und neuartiger Energieversorgungskonzepte vorangetrieben. Zustandsdiagnose und ein adäquates Batteriemangement können in diesem Zusammenhang einen besonders wertvollen Beitrag liefern. Denkbar ist, Mikrosysteme an jeder Gerätebatterie anzubringen, die jederzeit Informationen über deren Zustand bereithalten. Ein Mikrosystem an jeder Batterie kann ebenfalls die Nutzung alternativer Energiewandler unterstützen. Oft trifft die Verfügbarkeit beispielsweise von mechanischer oder solarer Energie nicht mit dem Be-

darf an elektrischer Energie zusammen, weshalb die Zwischenspeicherung elektrischer Energie notwendig ist. Ein Mikrosystem an der Gerätebatterie kann die Zwischenspeicherung der Energie steuern. **Veränderung im Marketing** von Batterieherstellern und Anwendungsentwicklern haben maßgeblichen Einfluss auf die Attraktivität von Alternativen. **Gesetzgeberische Maßnahmen** haben beispielsweise zur Schaffung des gemeinsamen Rücknahmesystems für Batterien geführt.

1.2 Problemstellung

Die Kenntnis der Kapazität, des Alterungszustands und des Ladezustands ermöglicht dem Nutzer von Gerätebatterien deren **bedarfsgerechte Nutzung**. Informationen über deren Ladezustand sind ihm häufig sehr schwer zugänglich, Informationen zum Alterungszustand oder zur Kapazität sind noch seltener verfügbar. Für eine **intelligente System- und Batteriebetriebsführung** von Anwendungen mit Sekundärbatterien, die die Alterungseffekte in der Batterie so gering wie möglich hält und gleichzeitig eine optimale Verfügbarkeit des Systems gewährleistet, ist die Kenntnis der aktuellen Batteriekapazität, die aufgrund der Batteriealterung deutlich von der Nennkapazität abweichen kann, und des Ladezustandes zwingend notwendig. **Einfache Zustandsdiagnosesysteme**, möglichst auf der Grundlage elektrochemischer Untersuchungsmethoden und Modelle, sind daher notwendig. Der **Ladezustand** (*SOC*-State of Charge) kann mit verfügbaren Verfahren (Ladungszählung, Korrektur der Selbstentladung) mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Die Bewertung des **Alterungszustandes** (*SOH*-State of Health) und die Bestimmung der **Batteriekapazität** ist noch nicht zufriedenstellend gelöst. Zur Charakterisierung des Alterungszustandes im Labormaßstab sind verschiedene Batterietestsysteme verfügbar. Aktuelle Entwicklungen führen darauf hin, anerkannte Untersuchungsmethoden und Messgeräte aus der Elektrochemie in Batterietestsysteme zu integrieren. Kleine, für den Endnutzer einer Batterie kommerziell verfügbare Systeme zur Bewertung des Alterungszustandes basieren fast ausschließlich auf Expertensystemen. Für diese Systeme sind umfangreiche Referenzdaten und Spezialwissen beim Nutzer notwendig. Der Einsatz von Mikrosystemen an der Batterie beschränkt sich auf Teststreifen und integrierte Schaltungen zum Batteriemangement in Batteriepacks mit Sicherheitsfunktionen und Ladezustandsbestimmung. Das führt dazu, dass sich derzeit Gerätebatterien in der praktischen Anwendung für den Nutzer wie eine Black-Box verhalten. Das verfügbare Potential von Gerätebatterien kann nicht immer ausgeschöpft werden.

Zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien sind Verfahren erforderlich, die in jedem Stadium ihrer Lebensdauer Anwendung finden können. Im Entwicklungsstadium sind Aussagen zur Optimierung von Zellaufbau und Herstellungsverfahren nötig. Nach der und Herstellung kann jede hergestellte Zelle einer Qualitätskontrolle unterzogen werden. Anpassungen der Produkteigenschaften sind schnell möglich, dem Verbraucher kann eine gleichbleibende, hohe Qualität unter optimaler Nutzung der Ressourcen garantiert werden. Der Entwurf einer batteriebetrie-

benen Anwendung setzt Zustandsdiagnoseverfahren zur Simulationen des Energiespeichers im Rahmen von Applikationsvoruntersuchung oder der Systemintegration voraus. So kann sichergestellt werden, dass nur geeignete Batterien verwendet werden. Während der Gebrauchsphase kann die Gebrauchsfähigkeit automatisiert oder manuell leicht überprüft werden. Batterien können so auch in Anwendungsbereichen bedarfsgerecht eingesetzt werden, in denen kein Detailwissen über Batterien vorhanden ist. In häufig anzutreffenden Reihenschaltungen in Batteriepacks können somit leicht einzelne defekte Zellen anstelle des gesamten Batteriepacks ausgetauscht werden. Bei der Entsorgung und Wiederverwertung kann ein Zustandsdiagnoseverfahren verwendet werden, um bestehende Verfahren zur Trennung von Batteriegemischen zu unterstützen. Es ist ebenso möglich, irrtümlich der Verwertung zugeführte Sekundärbatterien zu erkennen und so deren erneute Verwendung zu ermöglichen.

Eine wichtige Einschränkung bei der Anwendung von Verfahren zur Zustandsdiagnose besteht häufig darin, dass lediglich allgemeine Modelle und Messdaten verfügbar sind, genaue Materialparameter aber unbekannt sind. Außerdem ist es häufig nicht möglich, Veränderungen an der zu untersuchenden Batterie vorzunehmen, wie beispielsweise das Einfügen einer Referenzelektrode. Die Anwendbarkeit von Zustandsdiagnoseverfahren mit verschiedenen Zellchemien muss ebenfalls sichergestellt sein. Zur Zustandsdiagnose müssen wissenschaftlich belegte Verfahren zur Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge Anwendung finden. Diese Verfahren, die bisher hauptsächlich von Spezialisten und im Labormaßstab angewendet werden, sollen für einen großen Anwenderkreis und für den Alltagseinsatz verfügbar gemacht werden. Wichtig für den Alltagseinsatz ist, dass Verfahren **schnell, kostengünstig und automatisch** arbeiten. Verfahren, die sich für Laboruntersuchung bewährt und durchgesetzt haben, wie beispielsweise die Impedanzspektroskopie, Verfahren zur nichtlinearen Modellparameterbestimmung oder wissenschaftliche Verfahren, müssen für die Batteriediagnose **allgemein nutzbar** sein. Ebenso müssen physikalisch-chemische Modelle verschiedener Mechanismen kombiniert und daraus Parameter ermittelt werden, die eine **alltagstaugliche Aussage** über den Zustand einer Batterie ermöglichen.

1.3 Untersuchungsgegenstand

In diesem Abschnitt wird der Begriff *Batterie* näher behandelt, um auf dessen Gebrauch entsprechend der Normen hinzuweisen. Der Begriff *Batterie* bezeichnet allgemein eine Anordnung mehrerer gleichartiger Objekte [2]. Unter elektrischer Batterie versteht man demnach eine Zusammenschaltung von Objekten zur Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und umgekehrt. Für den Fall, dass ein solches Objekt ausschließlich elektrische in chemische Energie umwandelt, wird es als *Elektrolysezelle* bezeichnet. Anderenfalls wird ein solches Objekt als *galvanische Zelle* oder als galvanisches Element bezeichnet. Galvanische Zellen oder Elemente werden, wenn sie dem Zweck der Energiespeicherung dienen, in Primär- und Sekundärzellen oder -elemente unterteilt. *Primärzellen* erlauben ausschließlich die Umwandlung chemischer in

elektrische Energie. *Sekundärzellen* erlauben beide Umwandlungsrichtungen. Werden mehrere Primärzellen zusammengeschaltet, so wird die Zusammenschaltung als *Primärbatterie* bezeichnet, wobei eine einzelne Primärzelle alternativ auch als Primärbatterie bezeichnet werden kann [3]. Umgangssprachlich wird eine Primärbatterie auch als Batterie bezeichnet. Die Zusammenschaltung mehrerer Sekundärzellen wird als *Sekundärbatterie* bezeichnet [4]. Alternativ kann auch eine Sekundärzelle mit dem Begriff Sekundärbatterie beschrieben werden. Abbildung 1.1 verdeutlicht die Zusammenhänge. Diese Begriffe gelten allgemein für alle Anwendungsgebiete von elektrischen Batterien, beispielsweise als Gerätebatterien, Starterbatterien, Backupbatterien oder Pufferbatterien. Das Anwendungsgebiet einer elektrischen Batterie lässt sich meist anhand ihrer spezifischen Leistung, ihrer spezifischen Energie und ihrer Masse ermitteln [5]. Einzellige Gerätebatterien, die Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind, liefern Leistungen kleiner als $20W$ und besitzen einen Energieinhalt kleiner als $20Wh$.

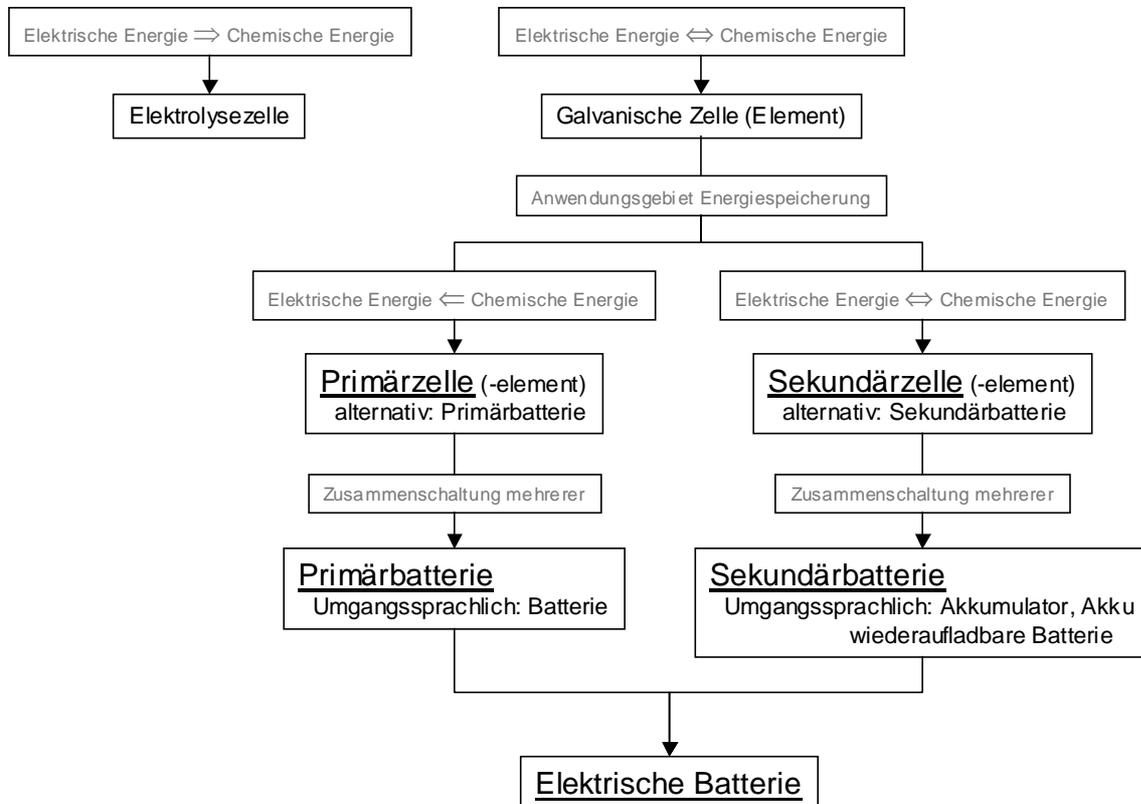


Abbildung 1.1 : Begriffsdefinitionen

1.4 Struktur der Arbeit

In Kapitel 1 wurde der Bedarf für allgemein nutzbare Zustandsdiagnoseverfahren für Gerätebatterien zur Reduzierung des Verbrauchs gezeigt. Außerdem wurde der Begriff *Batterie* näher erläutert und damit verbundene Definitionen wurden wiedergegeben.

Kapitel 2 stellt den Stand der Technik rund um die Zustandsdiagnose von Gerätebatterien dar und zeigt auch Verbindungen zur Zustandsdiagnose von elektrischen Batterien in Kraftfahrzeugen und autarken Energieversorgungsanlagen. Auf der Basis einer Bewertung verfügbarer Zustandsdiagnoseverfahren werden Vorschläge zur Weiterentwicklung abgeleitet. Wichtige Kenngrößen, die den Batteriezustand bestimmen oder beeinflussen werden dargestellt und diskutiert.

Kapitel 3 bildet die Grundlage, um die wichtigste Forderung nach der Anwendung chemischer und physikalischer Modelle für Zustandsdiagnoseverfahren erfüllen zu können. Mechanismen werden dargestellt und entsprechende Modelle, die für alle Zellchemien angewendet werden können, so umgeformt, dass sie für Zustandsdiagnoseverfahren genutzt werden können. Die Impedanzspektroskopie wird als Methode zur Messung und Auswertung der Eigenschaften elektrischer Batterien vorgeschlagen. Der Stand des Wissens und der Technik zur Untersuchung elektrochemischer Systeme mit der Impedanzspektroskopie wird untersucht und bewertet. Die daraus resultierenden Möglichkeiten und Grenzen für ein Verfahren zur Zustandsdiagnose werden dargestellt.

In Kapitel 4 wird auf Grundlage der in Kapitel 2 und Kapitel 3 getroffenen Schlussfolgerungen ein Verfahren zur Zustandsdiagnose vorgeschlagen, das auf der Messung des Impedanzspektrums und dessen anschließender Auswertung auf der Basis chemisch-physikalischer Modelle basiert.

In Kapitel 5 wird das in Kapitel 4 vorgeschlagene Verfahren angewendet um Sekundärbatterien mit Lithium-Technologie zu untersuchen. Es erfolgt die Untersuchung von Typ- und Exemplarstreuung, Temperatur- und Ladezustandsabhängigkeit. Ebenso werden durch Lagerung und durch bestimmungsgemäßen Gebrauch hervorgerufene Alterungsmechanismen untersucht.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen und zeigt auf, wie diese konkret für verschiedene Zustandsdiagnoseverfahren und -systeme genutzt werden können. Weiterhin wird dargestellt, welche Weiterentwicklungen sich unter gesellschaftlichen, wirtschaftlichen und technischen Gesichtspunkten ergeben können, um eine Reduzierung des Verbrauchs von Gerätebatterien zu erreichen.

Kapitel 2

Stand der Technik bei der Zustandsdiagnose von elektrischen Batterien

Die Darstellung und Bewertung des Standes der Technik soll den in Kapitel 1 skizzierten Handlungsbedarf für den Entwurf eines Zustandsdiagnoseverfahren, das im Besonderen für Sekundärbatterien genutzt werden soll, deutlicher zeigen. Die Darstellung wichtiger Kenngrößen von elektrischen Batterien im Allgemeinen schafft die Grundlage für alle folgenden Betrachtungen. Nach der Identifikation der Größen, die den Zustand einer elektrischen Batterie bestimmen, folgt eine ausführliche Untersuchung zum Stand der Technik von Verfahren zur Zustandsdiagnose. Aus der Bewertung der Untersuchung zum Stand der Technik wird eine Anforderungsdefinition für ein zu entwickelndes Zustandsdiagnoseverfahren für Gerätebatterien abgeleitet. Eine kurze, möglicherweise hilfreiche, Betrachtung von Sekundärbatterien und von Zellen mit Lithium-Technologie findet sich in Anhang A.3 auf Seite 134. Eine sehr ausführliche Behandlung elektrischer Batterien mit verschiedenen Zellchemien und Baugrößen findet sich in [5].

2.1 Kenngrößen und deren Eigenschaften

Bei der Verwendung von elektrischen Batterien ist in den meisten Fällen der Energieinhalt die wichtigste Kenngröße. Der Energieinhalt beeinflusst unmittelbar die Betriebsdauer der Anwendung. Um eine einfache Abschätzung der Betriebsdauer zu ermöglichen und um verschiedene elektrische Batterien vergleichen zu können, wird der **Nennenergieinhalt** $E_N [J]$ definiert. Der Nennenergieinhalt ergibt sich aus dem elektrischen Nennladungsinhalt $Q_N [As]$ und der Nennspannung $U_N [V]$. Der Nennladungsinhalt Q_N wird im Allgemeinen durch den Begriff Nennkapazität beschrieben, welcher im folgenden anstelle des Begriffs Nennladungsin-

2.1. KENNGRÖSSEN UND DEREN EIGENSCHAFTEN

halt verwendet werden soll. Für den Nennenergieinhalt ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$E_N = Q_N \cdot U_N \quad (2.1)$$

Die **Nennkapazität**¹ Q_N ergibt sich aus der Menge des aktiven Elektrodenmaterials. Gemäß [6] gelten für verschiedene Batterietypen verschiedene Definitionen der Nennkapazität. Die Nennkapazität ist nach [6] die Elektrizitätsmenge, die einer Batterie bei der vollständigen Entladung unter Nennbedingungen zugeordnet werden kann. Die Nennbedingungen werden durch Vorgabe von Entladestrom, Entladezeit, Entladeschlussspannung und Temperatur definiert. Meist ist der Entladestrom der Strom, der notwendig ist, um die Nennkapazität der Batterie in 5 oder 10 Stunden zu entladen. Bei praktischen Anwendungen wird bevorzugt eine Entladung über 10 Stunden gewählt. Aufgrund der Unschärfe der Definitionen der Nennkapazität nach [6] kann eine andere, allgemeingültige Definition angewendet werden. Die gewählte Definition sollte nicht auf Parametern beim Lade- und Entladevorgang sondern auf Materialparametern beruhen. Anhand der Masse m [kg] und der spezifischen Kapazität q [As/kg] des aktiven Elektrodenmaterials zum Zeitpunkt der Herstellung soll die Nennkapazität folgendermaßen definiert werden.

$$Q_N = q \cdot m \quad (2.2)$$

Die **Nennspannung** U_N einer elektrischen Batterie ergibt sich aus der Anzahl der in Serie geschalteten Zellen und der Nennspannung einer Zelle. Die Nennspannung einer Zelle ist die Differenz der Gleichgewichtsspannungen bei Nennbedingungen von positiver und negativer Elektrode. Die Gleichgewichtsspannungen der Elektroden bei Nennbedingungen, die auch als Standardbezugspotentiale bezeichnet werden, ergeben sich aus der elektrochemischen Spannungsreihe [7]. In Abschnitt 3.1.1 auf Seite 28 wird näher auf das Entstehen von Gleichgewichtsspannungen an Elektroden eingegangen.

Zur Beurteilung der verbleibenden Betriebsdauer einer Anwendung wird unter Anderem der **Ladezustand** herangezogen. Der Ladezustand kann auf verschiedene Weisen definiert werden. Ausschlaggebend ist das Kapazitätsmaß, welches als Bezug dient. Abbildung 2.1 zeigt Beispiele für verschiedene Kapazitätsmaße, die als Bezug dienen können. Die messbare Kapazität beschreibt die Ladungsmenge, die aus einer elektrischen Batterie entnommen werden kann, wenn diese zuvor entsprechend der Spezifikationen, beispielsweise des Herstellers, geladen wurde. Die nutzbare Kapazität beschreibt die Ladungsmenge, die einer Anwendung im Betrieb zur Verfügung steht. Beachtenswert ist, dass definitionsgemäß die Nennkapazität während der Lebensdauer einer Sekundärbatterie konstant bleibt, messbare Kapazität und nutzbare Kapazität sich während der Lebensdauer jedoch verändern können.

¹Die Verwendung des Begriffs Kapazität weicht hier von der Definition der Kapazität als $C = Q/U$ [F] ab. In englischer Sprache ist die Begriffsbildung konsistent, da die präzisere Bezeichnung „Ampere-Hour-Capacity“ verwendet wird.

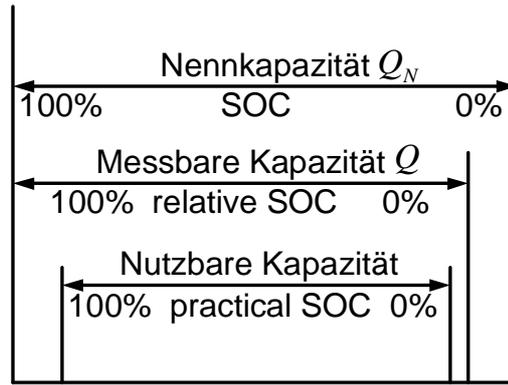


Abbildung 2.1 : Verschiedene Definitionen des Ladezustandes gemäß [8]

Der Ladezustand *SOC* (**S**tate **o**f **C**harge) während der Entladung ergibt sich durch Integration des Entladestromes I_{ent} .

$$SOC = 1 - \frac{\int I_{ent} dt}{Q_N} \quad (2.3)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Beschreibung des Zustandes einer elektrischen Batterie ist der **Gesundheitszustand** *SOH* (**S**tate **o**f **H**ealth). Die Größe *SOH* wird alternativ auch als **Alterungszustand** bezeichnet. Eine Zuordnung des Begriffs *SOH* ausschließlich zur Kapazität Q oder zu einer Zusammenfassung von Aussagen zur Kapazität Q und anderen Größen wie Selbstentladerate I_{SE} und Lastwechselverhalten ist in der Literatur nicht eindeutig beschrieben. Das Lastwechselverhalten ist direkt aus dem Impedanzspektrum ableitbar, ein oder mehrere geeignet gewählte Parameter, einer soll mit R bezeichnet werden und einen ohmschen Widerstandsanteil repräsentieren, kann in die Berechnung des *SOH* einfließen. Wegen der in der Literatur nicht eindeutigen Zuordnung verschiedener Größen zum Begriff *SOH* wird ein gewichteter Mittelwert gemäß Gleichung (2.4) vorgeschlagen. Bei Bedarf besteht die Möglichkeit, weitere Größen hinzuzufügen. Durch die Koeffizienten c_x erfolgt die Gewichtung der auf einen Nenn- oder Referenzwert bezogenen, gemessenen oder berechneten Größen.

$$SOH = c_k \frac{Q}{Q_0} + c_{SE} \frac{I_{SE,0}}{I_{SE}} + c_{LV} \frac{R_{x,0}}{R_x} \quad (2.4)$$

$$\text{Bedingungen: } c_k + c_{SE} + c_{LV} = 1 \\ c_x > 0$$

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Effizienz einer elektrischen Batterie ist der Wirkungsgrad. Da die Bewertung der Effizienz in verschiedenen Anwendungen auf der Grundlage verschiedener Kenngrößen erfolgt, ist die Verwendung verschiedener Wirkungsgraddefinitionen zweckmäßig [9]. Der **ideale Wirkungsgrad** η_{id} beschreibt das Verhältnis zwischen freier Reaktionsenthalpie ΔG und Reaktionsenthalpie ΔH bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Durch Anwendung der Gibbs-Helmholz-Gleichung und der Nernstgleichung

2.1. KENNGRÖSSEN UND DEREN EIGENSCHAFTEN

kann der ideale Wirkungsgrad η_{id} auch in Abhängigkeit von der Zellgleichgewichtsspannung E_0 berechnet werden. Der ideale Wirkungsgrad kann größer oder kleiner als 1 sein, je nach dem, ob es sich um eine endotherme oder exotherme Reaktion handelt (siehe dazu auch 3.1.1 auf Seite 28).

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \left| \frac{E_0}{E_0 - T \frac{\partial E_0}{\partial T}} \right| \quad (2.5)$$

Der **Spannungswirkungsgrad** η_{Sp} beschreibt das Verhältnis zwischen Klemmenspannung U , die sich während des Lade- oder Entladevorgangs einstellt, und Zellgleichgewichtsspannung E_0 . Der Spannungswirkungsgrad η_{Sp} kann somit größer oder kleiner als 1 sein.

$$\eta_{Sp} = \frac{U}{E_0} \quad (2.6)$$

Der **Umsatzwirkungsgrad** η_U dient zur Beschreibung der Ladungsbilanz. Es wird die tatsächlich bei der Entladung entnommene Ladungsmenge Q_{ent} mit der theoretisch nach dem Faradayschen Gesetz (3.10) zu erwartenden Ladungsmenge ins Verhältnis gesetzt. Somit werden beispielsweise Nebenreaktionen berücksichtigt. Der Umsatzwirkungsgrad ermöglicht ebenfalls den quantitativen Vergleich verschiedener Entladebedingungen, die gemäß [6] zur Definition der Nennkapazität geführt haben.

$$\eta_U = \frac{Q_{ent}}{\frac{ze_0 N_A}{M} m} \quad (2.7)$$

Wichtig für den Einsatz von elektrischen Batterien in der Praxis sind der **Ladewirkungsgrad** η_L und der **Energiewirkungsgrad** η_E . Diese setzen während des Entlade- und Ladevorgangs aufgewendete Ladung und Energie ins Verhältnis.

$$\eta_L = \frac{\int_{t_{auf}}^{t_{ent}} I_{ent} dt}{\int_{t_{auf}}^{t_{ent}} I_{auf} dt}, \quad \eta_E = \frac{\int_{t_{auf}}^{t_{ent}} U_{ent} I_{ent} dt}{\int_{t_{auf}}^{t_{ent}} U_{auf} I_{auf} dt} \quad (2.8)$$

t_{ent}, t_{auf} : Dauer des Entlade- und Ladevorgangs

I_{ent}, I_{auf} : Stromverlauf während des Entlade- und Ladevorgangs

U_{ent}, U_{auf} : Spannungsverlauf während des Entlade- und Ladevorgangs

Ladewirkungsgrad und Energiewirkungsgrad hängen sehr stark von den gewählten Entlade- und Ladebedingungen wie beispielsweise Strom und Dauer sowie von der Temperatur ab, wobei Typ- und Exemplarstreuung ebenfalls eine große Rolle spielen. Für den Ladewirkungsgrad gilt in vielen Fällen $\eta_L = 0.9 \dots 1$ und für den Energiewirkungsgrad $\eta_E = 0.3 \dots 0.8$.

Abbildung 2.2 zeigt den **Aufbau einer galvanischen Zelle**. Diese besteht prinzipiell aus einer negativen und einer positiven Elektrode sowie, zwischen den Elektroden angeordnet, dem Elektrolyt und einem Separator. Die Definition von Anode und Kathode ergibt sich aus der Bewegungsrichtung von Anionen und Kationen. Anionen bewegen auf die Anode zu und Kationen bewegen sich auf die Kathode zu. Kationen sind stets positiv und Anionen stets

KAPITEL 2. STAND DER TECHNIK BEI DER ZUSTANDSDIAGNOSE VON ELEKTRISCHEN BATTERIEN

negativ geladen. Zu beachten ist, dass die Zuordnung von Anode und Kathode zu positiver und negativer Elektrode beim Lade- und Entladevorgang verschieden ist. Dies führt häufig zu Widersprüchen bei der Bezeichnung von Elektroden. Sehr häufig wird der Entladevorgang zugrundegelegt. In einer großen Mehrzahl von Literaturbeiträgen wird daher die negative Elektrode mit Anode und die positive Elektrode mit Kathode gleichgesetzt. Eine Gleichsetzung mit umgekehrter Zuordnung wird in der Literatur jedoch ebenfalls verwendet.

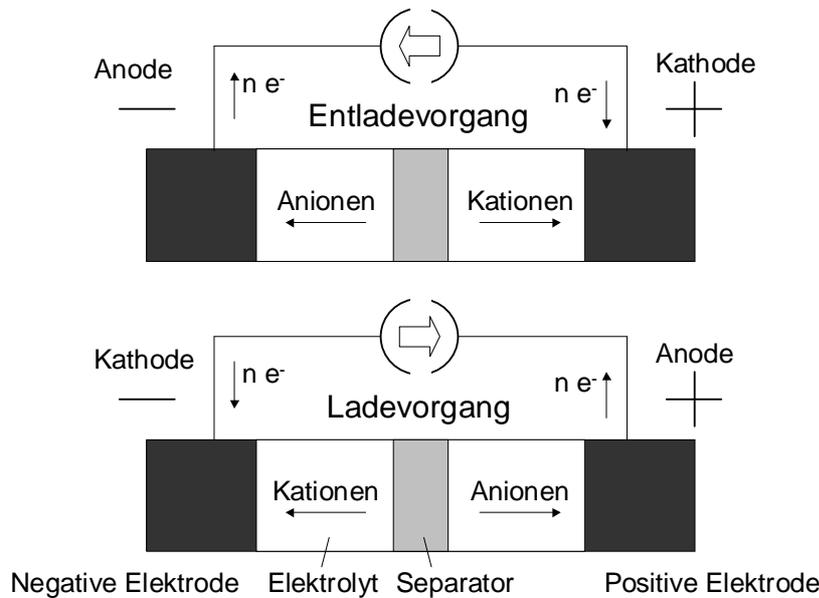


Abbildung 2.2 : Begriffsdefinitionen an einer galvanischen Zelle in Abhängigkeit von der Beschaltung

2.2 Zustandsdiagnose von Gerätebatterien

Die Verfahren zur Diagnose des Zustandes elektrischer Batterien sollen im Folgenden dargestellt und diskutiert werden. Es findet eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Verfahren zur Messung der elektrischen oder chemischen Eigenschaften und der sich möglicherweise anschließenden, modellbasierten Signalverarbeitung statt. Messverfahren und modellbasierte Signalverarbeitung sind nahezu beliebig kombinierbar.

Die Diagnose des Zustandes von elektrischen Batterien wird allgemein mit dem Ziel durchgeführt, eine Aussage über die Gebrauchsfähigkeit für eine bestimmte Anwendung zu erhalten. In den meisten Fällen wird die Gebrauchsfähigkeit durch den Ladezustand oder, eng verbunden damit, durch die verbleibende Betriebsdauer der Anwendung und die momentane Kapazität der elektrischen Batterie beschrieben. Einen Überblick über verschiedene Verfahren zur Ladezustandsbestimmung, die ebenfalls in die folgende Übersicht aufgenommen sind, gibt [10]. Soll die elektrische Batterie über eine längere Zeitdauer verwendet werden, spielt ebenfalls die Selbstentladerate eine wichtige Rolle. In einigen Fällen wird zur Beschreibung

2.2. ZUSTANDSDIAGNOSE VON GERÄTEBATTERIEN

der Gebrauchsfähigkeit auch eine Angabe darüber benötigt, ob eine elektrische Batterie eine vorgegebene elektrische Leistung liefern kann oder wie diese auf Lastwechsel reagiert [11]. Der Begriff *SOF* (**S**tate of **F**unction) wird in diesem Zusammenhang häufig gebraucht. Anhand des Impedanzspektrums kann eine Aussage zum Lastwechselverhalten leicht getroffen werden. Für den meist zutreffenden Fall linearer Zusammenhänge beschreibt das Impedanzspektrum das dynamische Übertragungsverhalten und damit direkt das Lastwechselverhalten. Der Zustand einer elektrischen Batterie ist dann durch folgende Größen bestimmt:

- Ladezustand *SOC*,
- momentane Kapazität *Q*,
- Selbstentladerate I_{SE} ,
- Last(wechsel)verhalten $\hat{=}$ Impedanzspektrum.

Der Gesundheitszustand *SOH* ist hier nicht explizit als Größe aufgeführt, die den Zustand beschreibt, da sich dieser aus den Größen die den Zustand bestimmen ableiten lässt. Die Berechnung des *SOH* kann beispielsweise nach Gleichung (2.4) erfolgen.

2.2.1 Messverfahren und einfache Signalverarbeitung

Strom-Spannungs-Messung und Ladungsbilanzierung

Durch die Messung von Strom und Spannung soll meist die Ladungsbilanz und daraus der Ladezustand oder die verbleibende Betriebsdauer der Anwendung bestimmt werden. Die Selbstentladerate kann ebenfalls bestimmt werden. In einigen Fällen werden sehr einfache Algorithmen zur Kurzzeitprognose des Verhaltens von Strom und Spannung verwendet. Die Batterie wird beispielsweise als ideale Spannungsquelle mit einem rein ohmschen Innenwiderstand betrachtet. Durch einen Lade- und Entladetest kann ebenfalls die Kapazität bestimmt werden, was zwar zu sehr genauen Messwerten führt, jedoch viel Zeit und Energie erfordert. Das Messsystem muss für die gesamte Betriebsdauer mit der Batterie verbunden sein um die Messwerte online erfassen zu können, wodurch eine Anwendung des Verfahrens in mobilen Batterietestsystemen ausgeschlossen ist (siehe 2.2.3 auf Seite 20).

Die Ladezustandsbestimmung von Gerätebatterien auf Grundlage der Strom-Spannungsmessung realisieren integrierte Schaltungen, die von zahlreichen Herstellern angeboten werden, beispielsweise [12]. Diese integrierten Schaltungen sind für alle gebräuchlichen Zellchemien von Primär- und Sekundärbatterien verfügbar und bieten neben der Ladezustandsbestimmung durch Stromintegration weitere Funktionen wie Überwachung zulässiger Spannungs- und Temperaturbereiche sowie Ladefunktionen.

Eine aktuelle Entwicklung verwendet zusätzliche Informationen über die Spannungsdifferenz, die sich nach einer vorgegebenen Entladezeit einstellt. Das ermöglicht bei Kenntnis des

mittleren Entladestroms die Berechnung eines Widerstandswertes.

$$R(SOC, T) = \frac{U_{Leerlauf, mess}(SOC, T) - U_{mess}(SOC, T)}{I_{mittel, mess}} \quad (2.9)$$

Die Abhängigkeit des Widerstandswertes R von Ladezustand und Temperatur wird online ermittelt und abgespeichert, gegebenenfalls korrigiert und erneut abgespeichert. Bei Kenntnis von Ladezustands- und Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung, was als Lookup-Table fest abgespeichert ist, lässt sich der Ladezustand durch eine Ausgleichsrechnung bestimmen. Es wird dabei angenommen, dass die gespeicherten Werte der Leerlaufspannung für alle Batterien mit gleicher Zellchemie gültig sind, unabhängig von Alterungserscheinungen. Der Ladezustand SOC wird durch Ausgleichsrechnungen auf Grundlage der abgespeicherten Werte bestimmt, so dass folgende Gleichung möglichst genau erfüllt ist [13].

$$U_{mess} = U_{Leerlauf, lookup}(SOC, T) - I_{mess} \cdot R(SOC, T) \quad (2.10)$$

Ausgehend von dem so bestimmten Ladezustand wird unter Annahme eines Entladeprofils aus den abgespeicherten Werten des Widerstandes und der Leerlaufspannung die verbleibende Betriebsdauer berechnet. Der Wert der Nennkapazität der Batterie ist dem Algorithmus vorab bekannt, dieser kann jedoch während des Betriebs automatisch korrigiert werden. Für dieses Verfahren wird angegeben, den Ladezustand unabhängig von Alterungserscheinungen der Batterie mit einer Genauigkeit von 1% zu bestimmen. Das Verfahren ist zur Verwendung mit Sekundärbatterien mit Lithium-Technologie insbesondere in Notebookcomputern vorgesehen [14], [15].

Zur Ladezustandsbestimmung von Starter-, Traktions-, Backup- und Speicherbatterien, meist Sekundärbatterien mit Blei-, Nickel- oder Lithium-Technologie, wird ebenfalls die Stromspannungs-Messung verwendet. Für Backupbatterien in unterbrechungsfreien Stromversorgungen und für Speicherbatterien in Photovoltaikanlagen finden andere Algorithmen zur Ladungsbilanzierung Anwendung als im Automobilbereich, wo eine viel stärkere Dynamik auftritt. Für Backup- und Speicherbatterien ist eine ausreichend genaue Bestimmung der verbleibenden Betriebsdauer durch Korrektur der Ladungsbilanz mit gewichteten Messwerten von Strom und Spannung möglich [16], [17], [18]. Die Gewichte werden durch Kalibration für die jeweils verwendeten Batterietypen online während des Gebrauchs oder vorab bestimmt. Im Automobilbereich muss zwischen Traktionsbatterien für den Fahrbetrieb von Hybrid- oder Elektrofahrzeugen und Starterbatterien für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor unterschieden werden. Bei Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor erfordert bereits die Messung von Batteriespannung und -strom aufgrund der historisch gewachsenen Konstruktionsweise des Bordnetzes ein spezielles Messsystem. Dieses Messsystem ist in die negative Polklemme der Bordbatterie integriert und liefert Strom, Spannung und Temperatur als Messwerte [19], [20]. Bei Hybrid- oder Elektrofahrzeugen ist das Messsystem für Batteriespannung, Strom und Temperatur hingegen bereits Bestandteil des Fahrzeugkonzepts. Ebenso bestehen Unterschiede in den Algorithmen zur Zustandsdiagnose von Traktions- oder Starterbatterien. Die Zustandsdiagnose von

2.2. ZUSTANDSDIAGNOSE VON GERÄTEBATTERIEN

Traktionsbatterien hat bereits seit 10-15 Jahren eine hohe Bedeutung. Wegen der damals vergleichsweise geringen Rechnerkapazitäten sind die verwendeten Algorithmen verglichen mit modellbasierten Ansätzen einfach. Die Algorithmen basieren ähnlich wie bei Backup- und Speicherbatterien auf der Korrektur der Ladungsbilanz, jedoch mit mehr Parametern und einer Temperaturkorrektur [21]. Die Zustandsdiagnose von Starterbatterien hingegen gewinnt erst seit etwa 5 Jahren an Bedeutung weshalb mit fortschreitender Entwicklung von Rechnerkapazitäten zur Messdatenanalyse modellbasierte Ansätze gewählt werden. (siehe auch 2.2.2 auf Seite 17)

Die Selbstentladerate, die im Besonderen dann eine Rolle spielt, wenn eine elektrische Batterie über längere Zeiträume nicht genutzt wird, verändert den Ladezustand. Um auch über längere Zeiten eine ausreichend genaue Ladungsbilanz bestimmen zu können erfolgt in einigen Anwendungen eine Korrektur der Selbstentladung in der Ladungsbilanz. Die Korrektur erfolgt modellgestützt unter Annahmen für Reaktionsgeschwindigkeiten von Nebenreaktionen auf der Grundlage von Messwerten für Batteriespannung und Temperatur [10, Gleichung 2]. Eine weitere, für Laboruntersuchungen sehr einfache Möglichkeit, die Selbstentladerate zu bestimmen, besteht in einem Lade-/Entladetest. Die elektrische Batterie wird geladen und für einen definierten Zeitraum bei einer definierten Temperatur gelagert und anschließend entladen.

Impedanzmessung und Impedanzspektroskopie

Ziel der Messung von Impedanzen und Impedanzspektren ist, vergleichbar zur Strom-Spannungsmessung, sowohl das Bestimmen des Ladezustandes oder der verbleibenden Betriebsdauer einer Anwendung als auch die Messung der nutzbaren Kapazität und somit die Charakterisierung von Alterungseffekten. Das Lastwechselverhalten kann mit Hilfe der Impedanzspektroskopie besonders einfach charakterisiert werden. Eine Übersicht über die Anwendung der Impedanzspektroskopie zur Ladezustandsbestimmung geben [22] und [23]. In [23] werden sowohl Ladezustandsbestimmung als auch Kapazitätsbestimmung behandelt. Beide Übersichten kommen zu dem Ergebnis, dass ein physikalisch sinnvoll interpretierbarer Zusammenhang zwischen der Veränderung von Impedanzspektren von elektrischen Batterien aufgrund von Ladezustandsveränderungen und Alterungseffekten vorliegt, eine in sich geschlossene oder sogar allgemeingültige Darstellung aber bisher noch nicht gefunden wurde. Die Untersuchung der Ladezustandsabhängigkeit von Impedanzspektren in [24] hat ergeben, dass zwischen dem Impedanzspektrum und dem Ladezustand zwar ein signifikanter Zusammenhang besteht, die Ermittlung des Ladezustandes direkt aus dem Impedanzspektrum jedoch nicht möglich ist. Der nicht ein-eindeutige Zusammenhang wird als Begründung genannt.

Zur Messung von Impedanzen und Impedanzspektren unter dem Gesichtspunkt der Zustandsdiagnose elektrischer Batterien finden verschiedene Techniken Anwendung, die im Folgenden erläutert werden. Die Begriffe für Impedanz oder Impedanzspektrum müssen in diesem Fall etwas weiter gefasst werden. Das Verständnis des Impedanzspektrums als dynamisches

KAPITEL 2. STAND DER TECHNIK BEI DER ZUSTANDSDIAGNOSE VON ELEKTRISCHEN BATTERIEN

Übertragungsverhalten eines möglicherweise linearen Systems beschreibt die Verhältnisse allgemeiner und ist nicht zwingend mit sinusförmigen Signalen oder Transformationen, die auf sinusförmigen Signalen beruhen (Fourier-, Laplace-, Z-Transformation), verknüpft. Anzutreffen ist sowohl die Betrachtung von nur einer Frequenz oder Zeitkonstante oder auch von mehreren Frequenzen oder Zeitkonstanten. Die Betrachtung mehrerer Frequenzen oder Zeitkonstanten wird als Spektroskopie bezeichnet. Folgende beliebig kombinierbare Techniken finden zur Anregung der elektrischen Batterie und zur Auswertung der Messsignale Anwendung.

Anregung	Auswertung
<ul style="list-style-type: none">• aktive Anregung durch eine Messschaltung	<ul style="list-style-type: none">• Auswertung auf der Basis verschiedener Pulsformen
<ul style="list-style-type: none">• passive Anregung durch die Anwendung	<ul style="list-style-type: none">• Auswertung auf der Basis sinusförmiger Signale

Die **Impedanzmessung bei nur einer Frequenz** ist in einige Zykliersysteme integriert (siehe 2.2.3 auf Seite 20). Insbesondere für Bleiakkumulatoren hat die Impedanzmessung bei nur einer Frequenz wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Ein bevorstehendes Versagen soll vorhergesagt werden. Von verschiedenen Anbietern sind Impedanzmesssysteme bei Frequenzen im Bereich $10 - 1000\text{Hz}$ erhältlich, die unter anderem im Automobilbereich und für Telekommunikationssysteme angewendet werden [25, Seite 43ff]. Außerdem wurde die Impedanzmessung bei nur einer Frequenz zur Kapazitätsbestimmung vorgeschlagen [26], jedoch nicht realisiert. In [27] wird zur Zustandsdiagnose von Bleiakkumulatoren ebenfalls ein Ansatz verfolgt, bei dem nur eine Frequenz genutzt wird. Während der Messung wird durch eine Frequenzänderung die Frequenz bestimmt, bei der für den Phasenwinkel der Impedanz $\phi(Z) = 0^\circ$ gilt. Durch Hinzufügen einer Reihenschaltung mit einer zusätzlichen Induktivität und Wiederholung der Messung ergibt sich ein weiterer Frequenzmesswert. Aus beiden Frequenzmesswerten werden Werte für Induktivität und Kapazität eines Serienschwingkreises berechnet, die eine Abhängigkeit vom Ladezustand aufweisen. Die Anwendbarkeit zur Ladezustands- oder Kapazitätsbestimmung wurde jedoch nicht gezeigt. Die Mehrheit der Verfahren betrachtet hingegen mehrere Frequenzen oder Zeitkonstanten, da der Informationsgewinn über das untersuchte System höher ist.

Verfahren, die eine **aktive Anregung** und eine Auswertung auf der Basis von Sinussignalen verwenden sind am häufigsten anzutreffen und in 3.2.1 auf Seite 57 näher beschrieben. Die Messung nach dem Prinzip der Frequency Response Analysis (FRA, siehe Tabelle 3.3) wird für Laboruntersuchungen bevorzugt angewendet, da entsprechende Geräte kommerziell erhältlich sind [28], [29], [30]. Eine aktuelle Entwicklung eines mobilen Testsystems verwendet ebenfalls aktive Anregung und die Auswertung auf der Basis von Sinussignalen. Es werden 24 Frequenzpunkte im Bereich $20 - 2000\text{Hz}$ gemessen [31]. Eine aktive Anregung und die Auswertung auf der Basis verschiedener Pulsformen ist derzeit das Standardmessverfahren für die

Batteriediagnose in industriellen Anwendungen [32]. Laboruntersuchungen verwenden ebenfalls die Auswertung auf der Basis verschiedener Pulsformen, beispielsweise Rechteckpulse in [33], [34].

Die Nutzung von **passiven Anregungen** wird insbesondere für den Automobilbereich vorgeschlagen. In [11] wird die passive Anregung gemeinsam mit einer Auswertung auf der Basis sinusförmiger Signale angewendet. Das bereits auf Seite 11 beschriebene Verfahren nach [13] nutzt ebenfalls eine passive Anregung und eine Auswertung auf der Basis von Rechteckpulsen. Das Verfahren ließe sich demnach auch als Verfahren zur Impedanzmessung klassifizieren, was hier jedoch nicht vorgenommen werden soll, da bei diesem Verfahren die Korrektur der Ladungsbilanz im Vordergrund steht.

Die mit den verschiedenen Impedanzmessverfahren bestimmten Messwerte lassen in den meisten Fällen von sich aus keine Aussage über die Gebrauchsfähigkeit einer elektrischen Batterie zu. Lediglich eine defekte Batterie kann anhand extrem unüblicher Werte als solche erkannt werden. Eine weitere modellbasierte Auswertung von Impedanzspektren ist erforderlich. Diese erfolgt modellbasiert erfolgt und wird in 2.2.2 auf Seite 17 behandelt.

Voltammetrie

Voltammetrie ist kein Messverfahren zur Zustandsdiagnose von elektrischen Batterien als Ganzes, sondern ein Messverfahren zur Untersuchung von Elektroden. Das Verfahren muss hier erwähnt werden, da es bei der Charakterisierung von Alterungsprozessen von Elektroden gleichwertig mit den anderen vorgestellten Messverfahren verwendet wird. An die Elektrode wird zur Messung des Voltammogramms eine meist dreieckförmige Wechselspannung mit unterschiedlichen Anstiegsraten und Amplituden angelegt und der resultierende Strom gemessen [7], [35].

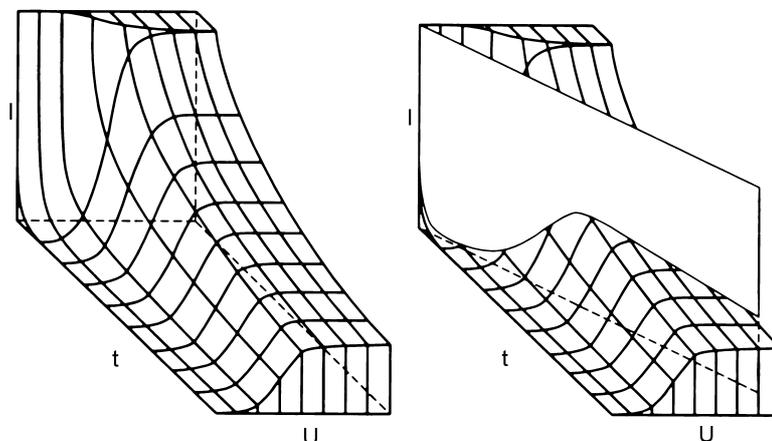


Abbildung 2.3 : Konstruktion eines Voltammogramms aus dem zeitabhängigen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung an einer Elektrode [36]

KAPITEL 2. STAND DER TECHNIK BEI DER ZUSTANDSDIAGNOSE VON ELEKTRISCHEN BATTERIEN

Abbildung 2.3 zeigt die Konstruktion eines Voltammogramms. In der $I - U$ Ebene ist die Kennlinie einer Elektrode dargestellt, die gemessen werden kann, wenn sich während der Messung Konzentrationen nicht verändern. Diese Kennlinie in der $I - U$ berücksichtigt Mechanismen aufgrund der Durchtrittsreaktion und aufgrund von Diffusion (siehe 3.1.2 ab Seite 29). Da sich an Elektroden, wie sie für elektrische Batterien verwendet werden, die Konzentrationen während der Messung ändern, ist eine Kennlinie in der $I - U$ Ebene nicht messbar. Bei dem im rechten Teil von Abbildung 2.3 dargestellten linearen Anstieg der Spannung mit der Zeit ergibt sich der Verlauf des Stromes aus der Schnittkurve der beiden dargestellten Flächen.

In [37] wurden Veränderungen des Voltammogramms durch Temperaturerhöhung, Lagerung und unterschiedliche Elektrolytzusammensetzung untersucht. Damit konnten Aussagen über das Wachstum von Deckschichten getroffen werden. Eine weitergehende modellbasierte Signalverarbeitung erfolgte nicht. In [38] und [39] wurde die Elektrodenreaktion von $LiCoO_2$ Elektroden und in [40] die Elektrodenreaktion einer Bleidioxidelektrode untersucht.

Belastungstest und Spannungsmessung

Ein Belastungstest mit einer vorgegebenen Last und eine damit verbundene Spannungsmessung ist besonders einfach realisierbar. Ergebnisse sind sehr schnell ohne aufwendige Signalverarbeitung verfügbar.

Besonders einfach realisiert ist ein Teststreifen, der an vielen Primärbatterien angebracht ist. Der Teststreifen ist mit einem Widerstandsmaterial beschichtet. Bei Stromfluss stellt sich aufgrund der dreieckförmigen Beschichtung ein Temperaturprofil ein. Ein weiteres Material, was bei Temperaturänderung seine Farbe ändert, dient als Indikator für die Zellenspannung [41].

Ebenfalls sehr einfach zu realisieren ist die Messung des Kurzschlussstromes. Für Gerätebatterien mit Kapazitäten bis ca. $10Ah$ lässt sich der Test mit einem Digitalmultimeter im höchsten Strommessbereich durchführen indem die Pole der elektrischen Batterie für etwa 1s über die Messklemmen kurzgeschlossen werden. Liegt der Strom über einem Schwellwert, meist über etwa $5A$, kann der Zustand als gut angesehen werden. Das Verfahren kann für Primärbatterien und Sekundärbatterien mit Nickel- und Blei-Technologie, jedoch nicht für Sekundärbatterien mit Lithium-Technologie angewendet werden.

Andere Verfahren belasten eine elektrische Batterie mit einer definierten Last für eine vorgegebene Zeit. Am Ende der Belastungsphase wird die Spannung gemessen. Aus dem Spannungswert wird direkt eine Aussage abgeleitet, ob eine elektrische Batterie voll, halb voll oder leer ist [42].

Invasive Zustandsdiagnoseverfahren

Invasive Zustandsdiagnoseverfahren ermöglichen unter anderem die Analyse der Oberflächenstruktur und der Materialzusammensetzung. Sehr einfache Verfahren bestimmen mit chemischen Analysemethoden die Zusammensetzung von Elektroden, Elektrolyt und anderen Komponenten der Zelle. Ein klassisches Beispiel ist die Messung der Elektrolytkonzentration von Bleiakkumulatoren.

Zur Analyse der Oberflächenstruktur kommen verschiedene Mikroskopiertechniken zum Einsatz, die eine Abbildung der Probe liefern, beispielsweise Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. Scanning Electron Microscopy SEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. High Resolution Electron Microscopy HREM) und Rasterkraftmikroskopie (RKM, engl. Atomic Force Microscopy AFM) [43], [44].

Untersuchungsmethoden wie Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction XRD) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (RPS engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) liefern Aussagen zur Materialzusammensetzung [45], [46]. Die verwendeten Techniken arbeiten von ihrer Konzeption her zerstörungsfrei. Die Vorbereitung einer Probe erfordert jedoch das Zerstören der Batterie oder der Elektrode. Eine weitergehende modellbasierte Signalverarbeitung erfolgt mit den Ergebnissen der Untersuchungen meist nicht. Die gewonnenen Informationen dienen zur Förderung des Verständnisses der elektrochemischen Mechanismen, die an Elektroden ablaufen und Alterungserscheinungen hervorrufen.

2.2.2 Signalverarbeitungsverfahren

Messwerte, die durch Strom-Spannungs-Messung und Impedanzmessung oder Impedanzspektroskopie bestimmt werden, enthalten sehr viele Informationen über das Messobjekt. Die gewünschte Aussage über die Gebrauchsfähigkeit einer Batterie lässt sich aus diesen Messdaten jedoch häufig nicht direkt ableiten. Aus diesem Grund wird eine meist modellbasierte Signalverarbeitung vorgenommen, um die gewünschten Informationen durch Verdichtung der in den Messwerten verteilten Informationen zu extrahieren. Zur Informationsverdichtung findet eine große Vielfalt an Modellen Anwendung, die stark physikalisch oder stark mathematisch geprägt sind oder Mischformen darstellen. Im Folgenden soll ein Überblick über angewendete Modelle gegeben werden. Eine detaillierte Übersicht findet sich in den Tabellen A.1, A.2 und A.3 in Anhang A.1 ab Seite 125.

Modelle mit physikalisch-chemischem Hintergrund

Modelle mit physikalisch-chemischem Hintergrund basieren auf Modellen, die für verschiedene elektrochemische Mechanismen abgeleitet wurden. Eine Beschreibung dieser Mechanismen findet sich in 3.1 ab Seite 28. Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang auch die Mo-

dellierung von Impedanzspektren, worauf im Besonderen ab 3.2.3, Seite 62 eingegangen wird. Tabelle A.1 auf Seite 125 gibt einen detaillierten Überblick über Beispiele für verschiedene Modelle mit physikalisch-chemischem Hintergrund.

Die Anwendung von Modellen mit physikalischem Hintergrund zur Modellierung von Impedanzspektren wird in vielen Fällen mit dem Ziel der Ladezustandsbestimmung verfolgt. Dieses Ziel wird jedoch nur eingeschränkt erreicht, meist erfolgt lediglich die Darstellung der Modellparameter in Abhängigkeit vom Ladezustand sowie eine physikalische Interpretation der Ergebnisse. In einigen Fällen werden die ermittelten Modellparameter mit Expertensystemen weiter verarbeitet. Erfolgreich realisiert wurde hingegen die Verhaltensvorhersage für definierte Zeitdauern auf der Basis online parametrisierter Modelle. Das Verfahren erlaubt unter anderem eine Aussage, ob ein Kraftfahrzeug mit dem vorliegenden Zustand der elektrischen Batterie gestartet werden kann [11]. Das mobile Batterietestsystem [31] zur Zustandsdiagnose von Bleiakkumulatoren, welches das Verfahren nach [47] realisiert, ist derzeit das einzig kommerziell verfügbare Schnelltestsystem. Es implementiert Modelle für Impedanzspektren mit physikalischem Hintergrund und liefert eine Aussage zum *SOH*. Mit empirisch ermittelten Gewichtsfunktionen wird aus Modellparameterwerten auf Größen wie Ladezustand, Kapazität und Lastwechselverhalten zurückgeschlossen [48]. Die Parameter der Gewichtsfunktionen werden an einer oder mehreren Batterien in einem Trainingsprozess ermittelt, die für alle folgenden Messungen als Referenz dienen. Die Referenzdaten sind dem Hersteller des Zustandsdiagnosesystems zu übermitteln, woraufhin dieser dem Anwender des Zustandsdiagnosesystems eine entsprechende Konfigurationsdatei zur Verfügung stellt.

Zur Modellierung des Strom-Spannungs-Verlaufs einer elektrischen Batterie finden ebenfalls Modelle mit physikalischem Hintergrund Anwendung, um den Ladezustand zu bestimmen oder eine Verhaltensvorhersage abzugeben. Unter der Voraussetzung, dass die Modellparameter bekannt sind, können beide Problemstellungen sehr gut gelöst werden. Einschränkungen ergeben sich jedoch durch die aufwendige oder nur einmalig stattfindende Modellparameterextraktion. Zur Extraktion der Modellparameter ist ein vollständiger Lade-Entlade-Zyklus notwendig, der meist unter Laborbedingungen durchgeführt wird. Die Veränderung des Zustandes einer elektrischen Batterie im Betrieb muss somit durch Rekalibration der Modellparameter nach vorgegebenen Zeitdauern berücksichtigt werden.

Digitale Filter

Tabelle A.2 auf Seite 127 gibt einen kurzen Überblick über Beispiele zur Online-Ermittlung des Ladezustandes und zur Verhaltensvorhersage mit digitalen Filtern. Es finden Kalman-Filter und adaptive Filter Anwendung. Der Ladezustand kann mit diesen Verfahren mit etwa 10% Genauigkeit ermittelt werden. Im Rahmen der Verhaltensvorhersage werden Aussagen zur maximal lieferbaren oder aufnehmbaren Leistung einer elektrischen Batterie getroffen. Vorteilhaft bei der Anwendung digitaler Filter ist der Verzicht auf Referenzdaten. Das Verhalten der elektrischen Batterie wird online gelernt. Außerdem kann bei Bedarf auf der Grundlage

der Filterfunktion ein Rückschluss auf physikalische Eigenschaften vorgenommen werden.

Expertensysteme und statistische Verfahren

Expertensysteme in Form von Fuzzy Logik und Neuronaler Netze sowie statistische Verfahren finden Anwendung zur Ermittlung des Ladezustandes und des *SOH*. Tabelle A.3 auf Seite 128 gibt einen detaillierten Überblick über Beispiele.

Mit Fuzzy Logik und Neuronalen Netzen werden die Parameter von Modellen mit physikalischem Hintergrund weiter verarbeitet. Anzutreffen ist außerdem die Weiterverarbeitung von ausgewählten Messpunkten des Impedanzspektrums, sowie die Weiterverarbeitung des zeitlichen Verlaufs von Batteriestrom und -spannung. In diesen Fällen wird auf die Anwendung physikalischer Modelle verzichtet. Verfahren, die die Bestimmung des Ladezustandes zum Ziel haben, erreichen eine Genauigkeit von etwa 10%. Voraussetzung dazu ist die Verfügbarkeit einer großen Anzahl von Trainingsdaten. Die Ermittlung der Trainingsdaten findet für einen ausgewählten Batterietyp und in einigen Fällen lediglich für eine einzelne Zelle statt. Aussagen zur Typ- und Exemplarstreuung werden nicht getroffen. Ein kommerziell verfügbares System zum Schnelltest implementiert ein auf neuronalen Netzen basierendes Verfahren und liefert einen Zahlenwert, für den die Bezeichnung *SOH* gewählt wurde [32]. Der Zahlenwert wird durch Vergleich einer Messung mit einem Referenzdatensatz bestimmt. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten ist für jeden Batterietyp ein Referenzdatensatz erforderlich. Das System ist derzeit Standard für den industriellen Batterietest.

2.2.3 Kommerziell verfügbare Testsysteme

Die in 2.2.1 und 2.2.2 beschriebenen Mess- und Signalverarbeitungsverfahren sind teilweise in kommerziell verfügbaren Testsystemen implementiert (Tabelle 2.1). Diese kommerziell verfügbaren Systeme für den Test elektrischer Batterien können 4 Nutzungsprofilen zugeordnet werden.

Tabelle 2.1 : Übersicht über kommerziell verfügbare Testsysteme

Nutzungsprofil	Anwendungsfelder	übliche Spezifikationen	implementierte Algorithmen
Zykliersystem	<ul style="list-style-type: none"> • Qualitätskontrolle • Forschung und Entwicklung 	<ul style="list-style-type: none"> • Energiequelle und -senke bis $5kW$ bei $5V-70V$, $\pm 100mA- \pm 3000A$ • Bandbreite bis $10kHz$ • Temperaturmessung 	<ul style="list-style-type: none"> • Ladungs- und Energiebilanzierung • Impedanzberechnung
mobiles Batterietestsystem	<ul style="list-style-type: none"> • Batterieflottenmanagement • Qualitätskontrolle 	<ul style="list-style-type: none"> • Widerstands- oder Impedanzmessung $1m\Omega-1\Omega$ mit Strömen bis $50A$ • Puls- oder Sinus-signalgeneratoren $0.1Hz-100kHz$ • Temperaturmessung 	<ul style="list-style-type: none"> • Impedanzberechnung • Neuronale Netze • Fuzzy Logik • einfache Modelle zur <i>SOH</i>-Schätzung
anwendungsintegriertes Batterietestsystem	<ul style="list-style-type: none"> • Consumer Electronics • Automobil • USV • Militärtechnik • Luft- und Raumfahrt 	<ul style="list-style-type: none"> • Strommessung wenige mA - einige $100A$ • Spannungsmessung $1V$ - einige $10V$ • Temperaturmessung 	<ul style="list-style-type: none"> • Ladungs- und Energiebilanzierung • Impedanzberechnung • Neuronale Netze • Fuzzy Logik zur <i>SOH</i>-Schätzung • Ausfallvorhersage
elektrochemisches Testsystem	<ul style="list-style-type: none"> • Forschung und Entwicklung 	<ul style="list-style-type: none"> • Impedanzspektroskopie $1\mu\Omega-1\Omega$ von $0Hz < f < 10MHz$ mit Strömen bis einige $10A$ • Voltammetrie • Lade- und Entladefunktion 	<ul style="list-style-type: none"> • verschiedene Optimierungsverfahren • komplexe Modelle • Neuronale Netze • Fuzzy Logik

Zyklersysteme

Zyklersysteme finden zur Charakterisierung des Lade- und Entladeverhaltens Anwendung und werden bei der Qualitätskontrolle und bei der Evaluierung neuer Batterien eingesetzt. Ziel der Untersuchungen ist meist die Überprüfung der Spezifikation einer Zelle oder die Validierung der Einsatzmöglichkeit in einer speziellen Anwendung. Untersuchungen werden häufig unter dem Aspekt der Alterung durch Zyklierung durchgeführt. Zu diesem Zweck sind in den Testsystemen verschiedene Algorithmen zur Berechnung von Ladungs- und Energiebilanzen und Wirkungsgraden implementiert, was Aussagen zum Ladungs- und Energieinhalt ermöglicht. Anbieter solcher Systeme sind Digatron, Basytec, Mack Elektronik, Maccor und Albercorp. Die Systeme liefern Nennströme vom $\pm 100mA$ bis $\pm 3000A$, Nennspannungen von $5V$ bis $70V$, Nennleistungen bis $5kW$ und sind mit nahezu allen Zellchemien verwendbar, da verschiedene Abschaltkriterien für den Lade- und Entladeprozess nutzbar sind. Einige Systeme bieten Erweiterungsmöglichkeiten zur Impedanzmessung bei festen Frequenzen zwischen $50Hz$ und $10kHz$ und zur Pulsladung und -entladung für die Simulation von Mobiltelefonen. Neuere Systeme besitzen zusätzlich die Möglichkeit Impedanzspektren zu messen, wie beispielsweise ein System der Anbieter Gamry und basytec. Diese Entwicklung kann sowohl in die Gruppe der Zyklersysteme als auch in die Gruppe der elektrochemischen Testsysteme eingeordnet werden. Steigende Anforderungen an Testsysteme und neue Elektronikentwicklungen lassen die Grenze zwischen diesen Gruppen verwischen.

Mobile Batterietestsysteme

Mobile Batterietestsysteme werden eingesetzt um den Zustand von Batterien die sich in Gebrauch befinden zu charakterisieren. Das Testsystem ist nicht dauerhaft mit der Batterie verbunden. Anwendungsfelder sind das Batterieflottenmanagement und die Qualitätskontrolle bei der Herstellung, im Vertrieb und im Einkauf. Getestet wird, ob eine Batterie weiter gebraucht werden kann. Die Aussagen basieren auf Messungen der Antwort einer Batterie auf vorgegebene Belastungsprofile. Impedanzmesswerte oder Impedanzspektren werden ebenfalls in einigen Fällen herangezogen. Zur Auswertung der Messwerte werden Neuronale Netze, Fuzzy Logik und verschiedene mathematische Modelle eingesetzt (siehe 2.2.2 auf Seite 17). Hersteller solcher Systeme sind Cadex [31], [32], Midtronics und Alber.

Anwendungsintegrierte Testsysteme

Anwendungsintegrierte Testsysteme werden zur Zustandsbestimmung der Batterie in einer Anwendung verwendet, wobei das Testsystem dauerhaft mit der Batterie verbunden ist. Die größten Anwendungsfelder befinden sich im Bereich von Consumer Electronics, im Automobil, in unterbrechungsfreien Stromversorgungen (USV), in der Militärtechnik und der Luft- und Raumfahrttechnik. Das Testsystem ermittelt den Ladezustand und Daten über die Gebrauchsfähigkeit der Batterie. Die Daten werden von einem Batterie- oder Energiemanage-

mentsystem verwendet. Aufgrund der Integration in die Anwendung finden sich für solche Systeme zahlreiche verschiedene Implementierungen. Im Bereich Consumer Electronics sind solche Systeme meist als eine oder mehrere integrierte Schaltungen ausgeführt, die von vielen Herstellern erhältlich sind, beispielsweise Texas Instruments [12], [15] oder Maxim. Im Automobilbereich sind diese Systeme meist gemeinsam mit dem Energiemanagement oder dem elektrischen Bordnetz in Steuergeräten implementiert. Bosch, Hella und midtronics bieten solche Systeme an. Als grundlegendes gemeinsames Merkmal besitzen alle diese Testsysteme eine Ladungszählung durch Stromintegration auf deren Grundlage die Ladungs- und Energiebilanzierung erfolgt. Die meisten Systeme verfügen außerdem über eine Möglichkeit zur Zelltemperaturmessung und ermöglichen damit die Korrektur der Selbstentladung. In ausgereifteren Systemen ist zusätzlich die Messung der Impedanz oder von Impedanzspektren implementiert. Zur Auswertung der Messwerte werden Neuronale Netze, Fuzzy Logik und verschiedene mathematische Modelle eingesetzt.

Elektrochemische Testsysteme

Elektrochemische Testsysteme dienen der Analyse elektrochemischer Eigenschaften von Elektrodenmaterialien und finden daher hauptsächlich im Bereich Forschung und Entwicklung Anwendung. Die mit diesen Testsystemen durchführbaren Untersuchungen liefern Werte für Materialparameter, Aussagen zur Leistungs- und Energiedichte sowie zum Lade- und Entladeverhalten. Diese Größen können in Abhängigkeit von Zyklisierung oder Lagerung bei verschiedenen Umgebungsbedingungen untersucht werden. Impedanzspektroskopie (siehe 3.2 auf Seite 56) und Voltammetrie liefern als bevorzugte Verfahren die dazu notwendigen Messwerte, die meist mit komplexen Modellen und verschiedenen Optimierungsverfahren ausgewertet werden. Verschiedene Varianten der Impedanzspektroskopie und der Voltammetrie erlauben, kombiniert mit einer Vielzahl von Modellen, aussagekräftige Untersuchungen vieler elektrochemischer Vorgänge in elektrochemischen Energiespeichern (Batterien, Brennstoffzellen, Superkondensatoren), in der Materialwissenschaft (Korrosion) und Biochemie. Hersteller solcher Testsysteme sind Solartron, Gamry und AMETEK Princeton Applied Research.

2.2.4 Verfahren zur Zustandsdiagnose

Sehr viele Aufgabenstellungen zur Zustandsdiagnose von elektrischen Batterien lassen sich derzeit mit verfügbaren Verfahren lösen. Ladezustand, Kapazität, Selbstentladung und Lastwechselverhalten lassen sich mit nahezu beliebiger Genauigkeit bestimmen, wenn für das entsprechende Zustandsdiagnoseverfahren ausreichend Zeit und exakte, professionelle Messgeräte zur Verfügung stehen. Für Laboruntersuchungen können zusätzlich invasive Zustandsdiagnoseverfahren genutzt werden um weitere Informationen über Hintergründe der beobachteten Zustandsänderungen zu gewinnen. Für viele praktische Anwendungen spielt jedoch eine kurze Messdauer im Bereich $1 \dots 10 \text{ min}$ eine wichtige Rolle, außerdem können für Anwendungen

2.2. ZUSTANDSDIAGNOSE VON GERÄTEBATTERIEN

mit großen Stückzahlen nicht immer professionelle Messgeräte genutzt werden. Eine weitere Einschränkung für die automatisierte Anwendbarkeit verfügbarer Zustandsdiagnoseverfahren besteht in der vielfach manuellen Datenauswertung durch Experten aus dem betroffenen Fachgebiet.

Unter den erhöhten Anforderungen an geringem Zeitbedarf, niedrigen Kosten und einfacher Automatisierbarkeit sind ebenfalls einige zustandsbestimmende Größen bestimmbar. Viele Verfahren ermitteln automatisiert bei geringen Kosten den **Ladezustand** mit mindestens 10% Genauigkeit bezogen auf die Nennkapazität. Die Ladezustandsbestimmung erfolgt durch ein dauerhaft mit der elektrischen Batterie verbundenem System durch Stromintegration und gegebenenfalls einer lastabhängigen Korrektur des Spannungsverlaufs. In einigen Fällen erfolgt auch die Korrektur der temperaturabhängigen Selbstentladung. Die Ladezustandsbestimmung kann mit diesen Verfahren als sehr gut gelöst angesehen werden. Die Mehrheit der Verfahren wurde für Kraftfahrzeuge oder autonome Photovoltaikanlagen entwickelt. Zur Anwendung mit Gerätebatterien ist das Verfahren nach [13] hervorzuheben. Die Bestimmung des Ladezustandes durch Verfahren mit geringem Zeitbedarf, unter anderem mit der Methode der Impedanzspektroskopie, wurde ebenfalls untersucht aber nicht in einem kommerziellen System realisiert, da die geforderte Genauigkeit nur exemplarisch nicht aber allgemeingültig nachgewiesen werden konnte.

Zur Vorhersage des **Lastwechselverhaltens** sind einige automatisierte Verfahren mit mäßigen Kosten und mäßigem Zeitbedarf verfügbar. Das Problem der Vorhersage des Lastwechselverhaltens kann daher als gut gelöst angesehen werden. Digitale Filter erzielen hierbei sehr gute Ergebnisse. Hervorzuheben sind hier die Verfahren nach [49] und [11] die, wie einige weitere Verfahren, im Kraftfahrzeugbereich Anwendung finden. Diese Verfahren sind leicht auf die Anwendung mit Gerätebatterien übertragbar, gegebenenfalls müssen Vereinfachungen erfolgen. Die Anwendung von Verfahren zur Vorhersage des Lastwechselverhaltens spielt auch für Gerätebatterien eine Rolle. Das beschriebene Verfahren nach [13] kann im Rahmen der Ladezustandsbestimmung eine Aussage zum Lastwechselverhalten treffen und die verbleibende Betriebsdauer, im Vergleich zur Ladungsbilanzierung durch Stromintegration, genauer vorhersagen. Die Simulation von Gerätebatterien, die in der Entwicklungsphase batteriebetriebener Anwendungen wichtig ist, erfolgt derzeit meist auf der Grundlage rein ohmscher oder sehr einfacher dynamischer Modelle. Simulationsergebnisse, die auf Aussagen von Verfahren zur Zustandsdiagnose beruhen, können deutlich genauere Ergebnisse liefern. Es besteht beispielsweise Bedarf zur Simulation des temperaturabhängigen Lastwechselverhaltens um die Einsatzfähigkeit einer batteriebetriebenen Anwendung in einem möglichst großem Temperaturbereich zu verifizieren.

Die schnelle, kostengünstige und automatisierte Diagnose der **Selbstentladung** ist mit verfügbaren Verfahren derzeit nur eingeschränkt möglich. Aussagen zur momentanen Selbstentladerate unter erhöhten Anforderungen an Zeit, Kosten und Automatisierbarkeit trifft derzeit kein Verfahren. Für Anwendungen mit kurz aufeinanderfolgenden Vollzyklen wird die

Selbstentladung meist vernachlässigt. Bei Anwendungen, die eine Vernachlässigung der Selbstentladung nicht zulassen, erfolgt derzeit lediglich die Korrektur der Ladungsbilanz durch die Annahme temperaturabhängiger Selbstentladeraten. Das Problem der Diagnose der Selbstentladung gilt als nicht gelöst und sehr schwierig. Die Entwicklung eines schnellen, kostengünstigen und automatisierten Verfahrens ist lediglich durch gezielte Fortentwicklung des derzeitigen Stands des Wissens und der Technik möglich. Diese notwendige gezielte Fortentwicklung wird derzeit nicht als primäres Ziel aufgefasst, da die Entwicklung von Verfahren zur Diagnose der Kapazität meist von übergeordnetem Interesse ist.

Die **Kapazität** einer Sekundärbatterie ist die Größe, der neben dem Ladezustand die größte Aufmerksamkeit gewidmet wird. Zur schnellen, kostengünstigen und automatisierten Zustandsdiagnose sind derzeit nur wenige Verfahren verfügbar. Zwei kommerziell verfügbare Verfahren werden derzeit als Standardverfahren für den industriellen Batterietest genutzt. Ein Verfahren gibt einen Zahlenwert zwischen 0% und 100% aus, welcher als *SOH* bezeichnet wird und ein Maß für die Kapazität ist [32]. Ein weiteres, auf der Methode der Impedanzspektroskopie basierendes Verfahren, dessen Markteinführung Ende 2004 erfolgte, zeigt Werte für Kapazität, Ladezustand und Kaltstartstrom an und ist zur Anwendung mit Bleiakkumulatoren vorgesehen [31]. Diese Verfahren liefern Schätzwerte der angegebenen Größen mit einer Genauigkeit von besser als 15% bezogen auf die Nenngrößen und stellen einen wichtigen Beitrag bei der Entwicklung von Verfahren zur Diagnose der Kapazität dar. Einige weitere Beiträge sind als Machbarkeitsstudien zu klassifizieren. Diese verwenden unter anderem die Methode der Impedanzspektroskopie und kommen zu dem Ergebnis, dass die Kapazitätsbestimmung durch einen Schnelltest möglich ist [50], [29]. Andere automatisierte und kostengünstige Verfahren zur Kapazitätsbestimmung finden unter anderem im Kraftfahrzeugbereich Anwendung. Die Kapazität wird im Rahmen der Ladungsbilanzierung bestimmt, wobei hohe zeitliche Anforderungen nicht zwingend bestehen, da das System zur Kapazitätsbestimmung dauerhaft mit der Batterie verbunden ist.

Verfahren zur Zustandsdiagnose sind für verschiedene **Zellchemien und Anwendungsbereiche** mit unterschiedlicher Verbreitung und verschiedenem Entwicklungsstand verfügbar. Für Bleiakkumulatoren sowie eingeschränkt für Lithium- und Nickelakkumulatoren im Kraftfahrzeugbereich, für Photovoltaikanlagen und Telekommunikationsanlagen sind viele, weit entwickelte Verfahren verfügbar. Insbesondere im Kraftfahrzeugbereich ist die Zustandsdiagnose von großem Interesse, da Kunden eine hohe Zuverlässigkeit von kostenintensiven Batterien in Kraftfahrzeugen fordern. Somit besteht ein großes Marktpotential. Für Gerätebatterien mit Nickel- und Lithium-Technologie sind weniger Verfahren verfügbar. Anwender von Applikationen, deren Betrieb mit Gerätebatterien erfolgt, fällen ihre Kaufentscheidung unter besonderer Beachtung der Kosten und des Funktionsumfangs. Möglichkeiten und Grenzen der Batterie finden nicht immer die gebotene Beachtung. Um für Applikationen mit Gerätebatterien dennoch einen zuverlässigen Betrieb zu gewährleisten müssen Verfahren zur Zustandsdiagnose kostengünstig realisiert werden. Das Verfahren nach [13] ist unter diesem Gesichtspunkt hervorzuheben.

2.3. ANFORDERUNGSDEFINITION FÜR EIN ZU ENTWICKELNDES VERFAHREN ZUR ZUSTANDSDIAGNOSE VON GERÄTEBATTERIEN

Für die **praktische Realisierung** der Verfahren zur Zustandsdiagnose steht derzeit eine große Vielfalt an Elektronik und Bussystemen/-protokollen zur Kommunikation mit übergeordneten Systemen bereit, deren Entwicklung ständig voranschreitet. In vollem Umfang ausreichend leistungsfähige Sensoren und elektronische Komponenten zur Messung von elektrischen Größen, Temperaturen und wenn nötig chemischen Größen stehen ebenfalls bereit. Die Leistungsfähigkeit kostengünstiger Signalverarbeitungskomponenten ist in sehr vielen Fällen ebenfalls ausreichend. Mit fortschreitender Entwicklung von Mikroprozessoren werden in naher Zukunft nahezu alle Algorithmen kostengünstig realisierbar sein. Ein enormer Bedarf ist jedoch bei der Entwicklung von Algorithmen zur Zustandsdiagnose gegeben. Verfügbare Algorithmen verwenden sehr stark vereinfachte physikalische Modelle oder rein mathematische Modelle. Durch die Anwendung stärker physikalisch basierter Modelle lässt sich ein Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik erzielen, da verfügbares Wissen in Verfahren zur Zustandsdiagnose einbezogen werden kann. Die Anwendung von Expertensystemen lässt sich durch Anwendung physikalischer Modelle ebenfalls wesentlich verbessern. Einige Verfahren verarbeiten aus einer großen Anzahl von Messwerten empirisch ausgewählte Messpunkte für Strom, Spannung oder Impedanz direkt mit Expertensystemen. Mit physikalischen Modellen lässt sich die in der Vielzahl von Messwerten verteilte Information zu Modellparametersätzen zusammenfassen und systematisch mit Expertensystemen weiterverarbeiten.

2.3 Anforderungsdefinition für ein zu entwickelndes Verfahren zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien

Da sich, wie in wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, die Entwicklung von Zustandsdiagnoseverfahren für Gerätebatterien überwiegend im Laborstadium befindet, ist dringender Handlungsbedarf bei der Entwicklung praxistauglicher Zustandsdiagnoseverfahren gegeben. Zustandsdiagnoseverfahren müssen prinzipiell während des gesamten Lebenszyklus einer Batterie anwendbar sein und sollten deren Zustand umfassend ermitteln können. Der Zustand muss **schnell, kostengünstig und automatisch** ermittelt werden können. Da, wie in 2.2.4 auf Seite 22 gezeigt wurde, die Ladezustandsbestimmung mit langsamen Verfahren als gut gelöst gilt, außerdem ein Schnelltest als sehr schwer realisierbar gilt und die Selbstentladerate ebenfalls nicht durch einen Schnelltest bestimmbar scheint, soll in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die **Ermittlung der Kapazität und des Lastwechselverhaltens** gelegt werden.

Ein zu entwickelndes Verfahren zur Ermittlung der Kapazität und des Lastwechselverhaltens soll universell für alle Gerätebatterien **vom Labor unabhängig anwendbar und anwendungsnah integrierbar** sein. Um den Zustand zuverlässig zu bestimmen, sind möglichst viele Informationen über die Batterie zu erfassen. Die Methode der Impedanzspektroskopie hat dazu, wie in 2.2.1 auf Seite 13 beschrieben, bereits Anwendung gefunden. Unter Laborbedingungen und im Besonderen in Verbindung mit physikalisch-chemischen Modellen konnten mit der Impedanzspektroskopie exemplarisch gute Ergebnisse beispielsweise bei der Ladezu-

standsbestimmung gezeigt werden. Wie in 3.2 ab Seite 56 deutlich wird, ist die Impedanzspektroskopie eine für Laboruntersuchungen anerkannte Methode, um das dynamische Verhalten von elektrochemischen Systemen zu bestimmen, beobachtete Effekte zu interpretieren und für Aussagen über das System zu nutzen. Interessant dabei ist insbesondere, dass diverse Effekte aufgrund ihrer unterschiedlichen Frequenzabhängigkeit separiert werden können. Die **Impedanzspektroskopie** soll daher zur Messung des dynamischen Übertragungsverhaltens der elektrischen Batterie im Alltagseinsatz genutzt werden. Neben dem dynamischen Übertragungsverhalten, das mit der Impedanzspektroskopie bestimmt werden kann, beinhalten nichtlineare Eigenschaften des Systems Informationen über dessen Zustand. Daher soll auch untersucht werden, wie die nichtlinearen Eigenschaften zur Bestimmung des Zustandes nutzbar sind. Um die durch Messung an der Batterie gewonnenen Informationen möglichst umfassend auswerten zu können, sollen schwerpunktmäßig **physikalisch-chemische Modelle** angewendet werden. Physikalisch-chemische Modelle, die aus der Anschauung der zu untersuchenden Systeme abgeleitet werden, können in Messdaten verteilte Informationen besser extrahieren als rein mathematische Modelle, deren Entwicklung unabhängig vom zu betrachtenden System erfolgt. Bei der Bestimmung des Zustandes soll die bekannte und häufig angewendete Methode verwendet werden, nach der auf die Messung der Systemeigenschaften die Parameteroptimierung von Modellen und anschließend die Extraktion und Bewertung der in den Modellparametern enthaltenen Informationen folgt.

Kapitel 3

Elektrochemische Modellierung

Im Verlauf der Anforderungsdefinition für ein zu entwickelndes Verfahren zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien im letzten Abschnitt wurden Anforderungen dargestellt, die eine Untersuchung des Standes des Wissens zu elektrochemischen Mechanismen und den dazu abgeleiteten Modellen sowie eine Untersuchung des Standes des Wissens und der Technik zur Methode der Impedanzspektroskopie erforderlich machen. Diese Untersuchungen dienen zum Einen zur Förderung des Verständnisses elektrochemischer Mechanismen. Im Besonderen sind die Untersuchungen für die gezielte Auswahl von Bausteinen notwendig, die für ein Zustandsdiagnoseverfahren benötigt werden.

Im Verlauf der Untersuchung des Standes des Wissens zu elektrochemischen Mechanismen und Modellen in 3.1 ab Seite 28 wird deutlich, dass im Speziellen Impedanzmodelle für Porosität, nahezu alle Elektroden in elektrischen Batterien sind poröse Elektroden, weiter entwickelt werden müssen, um in Verbindung mit Zustandsdiagnoseverfahren genutzt werden zu können. Daher werden in 3.1.5 ab Seite 43 neuartige Betrachtungen zur Äquivalenz von physikalisch-chemischen Modellen mit elektrischen Leitungsmodellen gezeigt, die ein vollständiges Verständnis von Parametereinflüssen auf die Form des Impedanzspektrums ermöglichen. Da das für Porosität abgeleitete Impedanzmodell keine Mehrdeutigkeiten in seinen Parametern aufweist, wird es als Baustein für das zu entwickelnde Zustandsdiagnoseverfahren vorgeschlagen.

Die Untersuchung des Standes des Wissens und der Technik zur Methode der Impedanzspektroskopie in 3.2 ab Seite 56 dient zur Darstellung von Gesichtspunkten, die bei deren Anwendung berücksichtigt werden müssen. Grundlegend sind Betrachtungen zur Gegenüberstellung von Verfahren zur Messung von Impedanzspektren (3.2.1, S. 57) und Betrachtungen zu Verfahren, die eine Konsistenzprüfung der gemessenen Impedanzspektren erlauben (3.2.2, S. 59). Weiterführende Betrachtungen dienen zur Darstellung von elektrochemischen Modellen für Impedanzspektren (ab 3.2.3, S. 62) und von Verfahren zur Modellparameteroptimierung (3.2.7, S. 69). Anhand der Untersuchungen erfolgt in Kapitel 4 die Auswahl von Bausteinen, die für das zu entwickelnde Zustandsdiagnoseverfahren genutzt werden sollen.

3.1 Mechanismen und Modelle

Im folgenden Abschnitt werden Modelle für Mechanismen, die in galvanischen Zellen auftreten, dargestellt und zu weiteren Modellen verknüpft. Ziel ist es, die für das Verständnis der Funktionsweise galvanischer Zellen relevanten Modelle darzustellen und ihre Anwendbarkeit zur Zustandsdiagnose und Simulation zu bewerten. Dabei werden lediglich grundlegende Mechanismen betrachtet, die in Verbindung mit nahezu alle Zellchemien angewendet werden können. Spezielle Mechanismen, die im Folgenden nicht behandelt werden, können in weiterführender Literatur nachgeschlagen werden [51], [52], [53], [7]. Die folgenden Darstellungen folgen der Systematik, dass auf die Betrachtungen grundlegender Mechanismen deren Kombination zu Plattenelektrodenmodellen und Modellen für poröse Mischelektroden folgt. Abschließend werden Batteriemodelle behandelt. Die dargestellten Mechanismen und Modelle weisen ausnahmslos einen Bezug zur Impedanzspektroskopie auf, der in 3.2 ab Seite 56 für einige ausgewählte Modelle vertieft wird. In Kapitel 4 wird die Anpassung gezielt ausgewählter Modelle zur Parameteroptimierung gezeigt und in Kapitel 5 die Auswertung von Messdaten mit Hilfe dieser Modelle.

3.1.1 Betrachtungen im Gleichgewichtszustand

Gibbs-Helmholz-Gleichung

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gilt die Gibbs-Helmholz-Gleichung. Sie stellt unter diesen Bedingungen den Zusammenhang zwischen freier Standardreaktionsenthalpie ΔG_0 , Standardreaktionsenthalpie ΔH_0 und Standardreaktionsentropie ΔS_0 her.

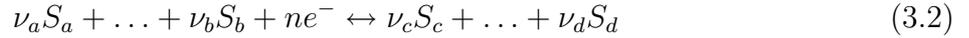
$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (3.1)$$

Wichtig ist dieser Zusammenhang unter anderem zur Beurteilung des Reaktionsablaufs. Es gilt allgemein, dass eine Reaktion freiwillig abläuft, wenn $\Delta G_0 < 0$ gilt. Die natürliche Voraussetzung für den freiwilligen Ablauf einer Reaktion ist jedoch die Zunahme der Standardreaktionsentropie, womit $\Delta S_0 > 0$ gelten muss. Die Betrachtung dieser beiden Fakten in Verbindung mit der Tatsache, dass $\Delta H_0 > 0$ für alle endothermen und $\Delta H_0 < 0$ für alle exothermen Reaktionen gilt, lässt eine Aussage zum thermischen Verhalten von elektrischen Batterien während des Lade- und Entladevorganges zu [53].

Nernstsche Gleichung und die Gleichgewichtsspannung

Die Gleichgewichtsspannung eines elektrochemischen Systems ergibt sich durch Anwenden der Nernstgleichung auf Materialübergänge und Konzentrationsänderungen. Für eine Redoxelektrode, an der eine Reaktion mit den Spezies S_i und den stöchiometrischen Faktoren ν_i gemäß der Reaktionsgleichung (3.2) abläuft, berechnet sich das Gleichgewichtselektrodenpotential

φ_0^1 gemäß Gleichung (3.3) aus der Nernstgleichung.



$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod a_{red}^{\nu_{red}}} \right) \quad (3.3)$$

Die Aktivität a_i der Spezies S_i berechnet sich aus der Konzentration c_i und dem Aktivitätskoeffizienten f_i .

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (3.4)$$

Das Standardgleichgewichtspotential φ_{00} ergibt sich aus der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG_0 der Reaktion nach Reaktionsgleichung (3.2) gemäß folgender Gleichung.

$$\varphi_{00} = -\frac{\Delta G_0}{nF} \quad (3.5)$$

In der Praxis werden häufig einige Vereinfachungen vorgenommen. Für den Aktivitätskoeffizienten wird meist $f_i = 1$ gewählt. Außerdem werden Reaktionen gemäß Reaktionsgleichung (3.6) vereinfacht sich Gleichung (3.3) zu Gleichung (3.7).



$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_1}{c_2} \right) \quad (3.7)$$

Diese Betrachtungen erlauben die Berechnung der Zellgleichgewichtsspannung E_0 einer galvanischen Zelle nach Abbildung 2.2. Die Zellgleichgewichtsspannung ist die Differenz von positivem Gleichgewichtselektrodenpotential $\varphi_{0,pos}$ und negativem Gleichgewichtselektrodenpotential $\varphi_{0,neg}$.

$$E_0 = \varphi_{0,pos} - \varphi_{0,neg} \quad (3.8)$$

Durch Einsetzen der Nernstgleichung gemäß Gleichung (3.3) und Zusammenfassen der Elektrodenreaktion von positiver und negativer Elektrode zu einer Zellreaktion ergibt sich folgender Ausdruck.

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod a_{red}^{\nu_{red}}} \right), \quad \text{mit} \quad E_{00} = \varphi_{00,pos} - \varphi_{00,neg} \quad (3.9)$$

In diesem Fall sind die Aktivitätskoeffizienten und stöchiometrischen Faktoren der gesamten Zellreaktion zu verwenden. [7], [35]

3.1.2 Abweichungen vom Gleichgewichtszustand

Grundlegend für die Betrachtung von Abweichungen vom Gleichgewichtszustand ist das Faradaysche Gesetz. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen der bei einer elektrochemischen

¹Die Gleichgewichtselektrodenpotential φ_0 ist nicht direkt, sondern nur Mithilfe einer Bezugs elektrode messbar.

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Reaktion, die die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand hervorruft, umgesetzten Masse m [kg] eines Stoffes und der umgesetzten elektrischen Ladung Q_F [As].

$$Q_F = \frac{ze_0N_A}{M}m$$

$$\begin{aligned} z & : \text{Ladungszahl} \\ e_0 = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As} & : \text{Elementarladung} \\ N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} & : \text{Avogadrozahl} \\ M \text{ [kg/mol]} & : \text{Molare Masse} \end{aligned} \tag{3.10}$$

Die Ladungszahl z gibt an, wie viele Elektronen der betrachtete Stoff während eines Reaktionsablaufs aufnimmt oder abgibt. Die Avogadrozahl N_A ist ein Maß für die Anzahl der Atome oder Moleküle eines beliebigen Stoffes in einer Stoffmenge von $n = 1 \text{ mol}$. In diesem Zusammenhang wird die Faradaykonstante gemäß folgender Gleichung definiert.

$$F = e_0N_A \tag{3.11}$$

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist eine weitere wichtige Eigenschaft, die bei Abweichungen einer elektrochemischen Zelle vom Gleichgewichtszustand berücksichtigt werden muss. Die elektrolytische Leitfähigkeit beschreibt die Behinderung der Migration von Ionen in einem Elektrolyten. Migration ist in diesem Zusammenhang eine ausschließlich durch ein elektrisches Feld hervorgerufene Bewegung. Die Bewegung von Ionen aufgrund von Konzentrationsgradienten wird als Diffusion bezeichnet und im Folgenden behandelt. Die elektrolytische Leitfähigkeit hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab. Die wichtigsten sind Stoffkonzentrationen, Mischungsverhältnisse und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Spezies und die Temperatur. Einen einfachen, empirisch ermittelten Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konzentration eines stark verdünnten, binären Elektrolyten gibt das Kohlrauschgesetz. Ausführlichere Theorien, wie beispielsweise die Theorie nach Debye-Hückel-Onsager, beschreiben die Zusammenhänge genauer. Ausführliche Betrachtungen zur elektrolytischen Leitfähigkeit finden sich in [7]. Da es sich bei der elektrolytischen Leitfähigkeit in dem für diese Arbeit betrachteten Frequenzbereich um einen rein ohmschen Effekt handelt und dieser sich mit weiteren ohmschen Effekten wie der Leitfähigkeit von Zuleitern und Kontakten untrennbar überlagert, wird auf die Darstellung weiterer Zusammenhänge verzichtet.

Die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand entstehen durch das Ablaufen einer elektrochemischen Reaktion, bei der elektrische und chemische Energie ineinander umgewandelt werden. Mit dem Ablauf der Reaktion sind verschiedene Mechanismen verbunden, die eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Diese Mechanismen sind:

- Ablauf der Durchtrittsreaktion,
- Umladung der elektrochemischen Doppelschicht,
- Diffusion von Ionen.

Wichtig für die Betrachtung dieser Mechanismen ist der Begriff der Überspannung η .

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (3.12)$$

Die Überspannung η ist die Differenz zwischen dem Potential φ über dem betrachteten Gebiet unter Einfluss des betrachteten Mechanismus und dem Gleichgewichtspotential φ_0 .

Durchtrittswiderstand

Die für den spontanen Ablauf der Durchtrittsreaktion notwendige Aktivierungsenergie lässt sich durch den Durchtrittswiderstand beschreiben. Betrachtet wird das dynamische Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion (beispielsweise Lade- und Entladereaktion), dass sich je nach anliegender Elektrodenspannung unterschiedlich einstellt. Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k' der elektrochemischen Reaktion von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger . Je nach Durchtrittsüberspannung η_D verringern und vergrößern sich die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion.

$$k' = k'_0 e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \left[\frac{m^3}{m^2 s} \right] \quad (3.13)$$

Für die Durchtrittsströmdichte der Hinreaktion j_D^+ gilt dann Gleichung (3.14). Analog gilt für die Durchtrittsströmdichte der Rückreaktion j_D^- Gleichung (3.15).

$$j_D^+ = nF c_{red} k'_0 e^{-\frac{\Delta G^\ddagger_+}{RT}} + \frac{\alpha n F \varphi}{RT} = nF c_{red} k_0^+ e^{\frac{\alpha n F \varphi}{RT}} \quad (3.14)$$

$$j_D^- = -nF c_{ox} k'_0 e^{-\frac{\Delta G^\ddagger_-}{RT}} - \frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT} = -nF c_{ox} k_0^- e^{-\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT}} \quad (3.15)$$

Die gesamte Durchtrittsströmdichte j_D ist dann die Summe der Strömdichten von Hin- und Rückreaktion. Die Spannung φ an der Elektrode setzt sich dabei zusammen aus der Gleichgewichtsspannung φ_0 und der Durchtrittsüberspannung η_D .

$$j_D = j_0 \left(e^{\frac{\alpha n F \eta_D}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha)nF\eta_D}{RT}} \right) \quad \text{mit} \quad j_0 = nF c_{red} k_0^+ e^{\frac{\alpha n F \varphi_0}{RT}} = nF c_{ox} k_0^- e^{-\frac{(1-\alpha)nF\varphi_0}{RT}} \quad (3.16)$$

Die Austauschströmdichte j_0 wird dabei so bestimmt, dass sich bei der Durchtrittsüberspannung $\eta_D = 0$ ebenfalls eine Durchtrittsströmdichte $j_D = 0$ ergibt. Damit lässt sich der Durchtrittswiderstand berechnen [7].

$$R'_D = \frac{1}{\frac{\partial j_D}{\partial \eta_D} |_{\eta_D=0}} = \frac{RT}{nF j_0} \quad (3.17)$$

Doppelschichtkapazität

An der Grenzschicht, an der die Ladungsaustauschreaktion stattfindet besteht ein Zusammenhang zwischen anliegender Spannung und angesammelten Ladungsträgern, der sich mit dem

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Modell der Doppelschichtkapazität beispielsweise nach der Gouy-Chapman-Theorie beschreiben lässt [35]. Die Konzentrationsänderung der Ladungsträger vor der Grenzschicht führt gemäß der Nernstgleichung (3.3) zu einer Änderung des Potentials über der Ladungsträgeransammlung vor der Grenzschicht. Die Doppelschichtkapazität stellt den Zusammenhang zwischen einer infinitesimalen Potentialänderung aufgrund infinitesimaler Ladungsänderung her, die sich aus einer infinitesimalen Konzentrationsänderung der Ladungsträger ergibt. Die Konzentrationsänderung einer Ladungsträgerspezies i ergibt sich gemäß der Nernstgleichung aus dem Spannungsverlauf vor der Elektrodenoberfläche.

$$c_i = c_{i,0} e^{\frac{n_i F \eta_{DL}}{RT}} \quad (3.18)$$

Die Raumladungsdichte ergibt sich dann durch Summation über alle Ladungsträgerspezies i . Für den Fall eines binären Elektrolyten können Vereinfachungen vorgenommen werden. In diesem Fall ist eine positive und eine negative Ladungsträgerspezies mit gleicher Ladungszahl vorhanden. Es gilt dann $n = n_+ = -n_-$ und $c_0 = c_{+,0} = c_{-,0}$.

$$\rho = \sum_i n_i F c_{i,0} e^{\frac{n_i F \eta_{DL}}{RT}} = n F c_0 \left(e^{\frac{n F \eta_{DL}}{RT}} - e^{\frac{-n F \eta_{DL}}{RT}} \right) \quad (3.19)$$

Die Raumladungsdichte hängt gemäß der Poissongleichung wiederum vom Potential ab.

$$\rho = -\varepsilon \frac{\partial^2 \eta_{DL}}{\partial x^2} \quad (3.20)$$

Damit ergibt sich der folgende Zusammenhang für den Potentialverlauf.

$$\frac{\partial^2 \eta_{DL}}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i n_i c_{i,0} e^{\frac{n_i F \eta_{DL}}{RT}} = -\frac{n F c_0}{\varepsilon} \left(e^{\frac{n F \eta_{DL}}{RT}} - e^{\frac{-n F \eta_{DL}}{RT}} \right) \quad (3.21)$$

Wendet man

$$\frac{\partial^2 \eta_{DL}}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \eta_{DL}} \left(\frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} \right)^2 \quad (3.22)$$

an, so erhält man folgenden Zusammenhang.

$$\partial \left(\frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} \right)^2 = -\frac{2F}{\varepsilon} \sum_i n_i c_{i,0} e^{\frac{n_i F \eta_{DL}}{RT}} \partial \eta_{DL} = -\frac{2n F c_0}{\varepsilon} \left(e^{\frac{n F \eta_{DL}}{RT}} - e^{\frac{-n F \eta_{DL}}{RT}} \right) \partial \eta_{DL} \quad (3.23)$$

Unter der Bedingung, dass für einen genügend großen Abstand von der Grenzschicht $\frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} = 0$ gilt, ergibt sich durch Integration Gleichung (3.24).

$$\left(\frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} \right)^2 = -\frac{2RT}{\varepsilon} \sum_i c_{i,0} \left(e^{\frac{n_i F \eta_{DL}}{RT}} - 1 \right) = -\frac{2RT c_0}{\varepsilon} \left(e^{\frac{n F \eta_{DL}}{RT}} + e^{\frac{-n F \eta_{DL}}{RT}} - 2 \right) \quad (3.24)$$

Für einen binären Elektrolyten ergibt sich somit Gleichung (3.25).

$$\frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} = -\sqrt{\frac{2RT c_0}{\varepsilon}} 2 \sinh \left(\frac{n F \eta_{DL}}{2RT} \right) \quad (3.25)$$

Mit dem Gaußschen Gesetz lässt sich nun die gesamte Ladung berechnen.

$$Q_{DL} = \oint \varepsilon E \, dA = \varepsilon \oint \frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} \, dA \quad (3.26)$$

Zur Lösung des Gaußschen Gesetzes wird die ebene Elektrodenfläche A_{el} betrachtet. Die Überlegung, an welchen Flächen an einem unendlich in x -Richtung ausgedehnten Quader mit der Querschnittsfläche A_{el} ein elektrischer Feldanteil E senkrecht durch dessen Oberfläche tritt, führt zu dem Ergebnis, dass dies nur direkt an der Grenzschicht der Fall ist. Gleichung (3.26) vereinfacht sich damit zu Gleichung (3.27).

$$Q_{DL} = \varepsilon A_{el} \frac{\partial \eta_{DL}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (3.27)$$

Zur Berechnung der Doppelschichtkapazität C'_D wird die Flächenladungsdichte an der Grenzschicht benötigt.

$$Q'_{DL} = \frac{Q_{DL}}{A_{el}} = -\sqrt{2RTc_0\varepsilon} 2 \sinh\left(\frac{nF\eta_{DL}(x=0)}{2RT}\right) \quad (3.28)$$

Befindet sich die Elektrode im Gleichgewicht, also ist $\eta_{DL} = 0$, so ergibt sich die Doppelschichtkapazität.

$$C'_D = \frac{\partial Q'_{DL}}{\partial \eta_{DL} \Big|_{\eta_{DL}=0}} = \sqrt{\frac{2c_0\varepsilon n^2 F^2}{RT}} \cosh\left(\frac{nF\eta_{DL,0}}{2RT}\right) = \sqrt{\frac{2c_0\varepsilon n^2 F^2}{RT}} \quad (3.29)$$

Diffusion

Die Diffusion beeinflusst die zeitliche und räumliche Konzentrationsänderung von Ladungsträgern in einem Medium. Die Anwendung des 2. Fickschen Gesetzes führt zur Diffusionsgleichung und damit zur Beschreibung der Änderung der Konzentration c von Ladungsträgern in einem Medium mit dem Diffusionskoeffizienten D als Parameter [7].

$$j\omega c = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.30)$$

Durch Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes ergibt sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Konzentrationsgradient.

$$j_{diff} = nDF \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.31)$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung erfolgt unter folgenden Randbedingungen.

$$1 : j_{diff}(x=0) = j_{diff,0}, \quad 2 : c(x \rightarrow \infty) = c_0 \quad (3.32)$$

Zur Berechnung der Impedanz, die durch Diffusionsvorgänge entsteht, muss die Konzentrationsänderung an der Stelle $x=0$ betrachtet werden.

$$c(x=0) = c_0 + \frac{j_{diff,0}}{nF\sqrt{Dj\omega}} \quad (3.33)$$

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Durch Einsetzen in die Nernstgleichung ergibt sich die zugehörige Diffusionsüberspannung η_{diff} . Bei Annahme kleiner Konzentrationsänderungen, was bei Untersuchungen im Zusammenhang mit der Impedanzspektroskopie immer angenommen wird, ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

$$\eta_{diff,0} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0} \approx \frac{RT}{c_0 n^2 F^2 \sqrt{D j \omega}} j_{diff,0} \quad (3.34)$$

Die durch Diffusion hervorgerufene Impedanz wird auch als Warburimpedanz bezeichnet und ist der Quotient aus Diffusionsüberspannung η_{diff} und Diffusionsstromdichte j_{diff} an der Stelle $x = 0$. Dabei wird σ'_W als Warburgkoeffizient bezeichnet [54, 55].

$$\underline{Z}'_W = \sigma'_W \frac{1 - j}{\sqrt{\omega}} \quad (3.35)$$

$$\text{mit } \sigma'_W = \frac{RT}{c_0 n^2 F^2 \sqrt{2D}} \left[\frac{\Omega m^2}{\sqrt{s}} \right]$$

Werden zur Lösung der Diffusionsgleichung andere Randbedingungen angesetzt so ergeben sich weitere, praxisrelevante Fälle. Folgende Randbedingungen beschreiben den Fall, dass ab einer Länge l_{diff} die Konzentration konstant ist, auch wenn ein Diffusionsstrom fließt, was als ideales Reservoir bei $x = l_{diff}$ verstanden werden kann.

$$1 : j_{diff}(x = 0) = j_{diff,0} e^{j\omega t}, \quad 2 : c(x = l_{diff}) = c_0 \quad (3.36)$$

Als Lösung ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$\underline{Z}'_W = \frac{RT}{c_0 n^2 F^2 \sqrt{j\omega D}} \tanh \left(l_{diff} \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) \quad (3.37)$$

Der folgende Fall nimmt an, dass die Diffusion ab einer Länge l_{diff} blockiert ist und kein Diffusionsstrom mehr fließt. Dieses Verhalten kann als undurchdringliche Wand bei $x = l_{diff}$ verstanden werden. Es gelten dann die folgenden Randbedingungen.

$$1 : j_{diff}(x = 0) = j_{diff,0} e^{j\omega t}, \quad 2 : j_{diff}(x = l_{diff}) = 0 \quad (3.38)$$

Als Lösung ergibt sich der folgende Zusammenhang.

$$\underline{Z}'_W = \frac{RT}{c_0 n^2 F^2 \sqrt{j\omega D}} \frac{1}{\tanh \left(l_{diff} \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right)} \quad (3.39)$$

3.1.3 Plattenelektrodenmodelle

Plattenelektrodenmodelle werden für Elektroden angewendet, bei denen die ionisch leitfähige Phase und die elektronisch leitfähige Phase an einer näherungsweise gerade verlaufenden Grenzschicht zusammentreffen. An dieser Grenzschicht findet eine elektrochemische Reaktion statt. Unter diesen Voraussetzungen wird im Allgemeinen das Model nach Randles [56]

verwendet. Es berücksichtigt alle in 3.1.2 auf Seite 29 beschriebenen Mechanismen, die beim Ablauf einer elektrochemischen Reaktion Abweichungen vom Gleichgewichtszustand hervorrufen. Abbildung 3.1 zeigt das entsprechende Ersatzschaltbild. Es berücksichtigt die Leitfähigkeit der ionisch und elektronisch leitfähigen Phase durch $R'_E [\Omega m^2]$, die Durchtrittsreaktion mit $R'_D [\Omega m^2]$, die elektrochemische Doppelschicht mit $C'_D [F/m^2]$ sowie die Diffusion von Ionen durch $\underline{Z}'_W [\Omega m^2]$.

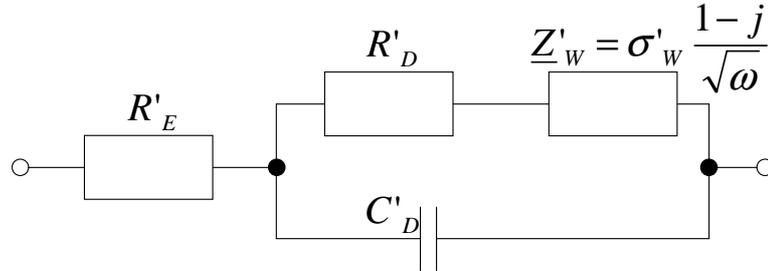


Abbildung 3.1 : Randles-Ersatzschaltbild nach [56]

Für die Impedanz gilt der folgende Zusammenhang.

$$\underline{Z}'_{Randles} = R'_E + \frac{1}{j\omega C'_D + \frac{1}{R'_D + \sigma'_W \frac{1-j}{\sqrt{\omega}}}} \quad (3.40)$$

Der Verlauf der Impedanz $\underline{Z}'_{Randles}$ in Abhängigkeit von ω soll kurz diskutiert werden, weshalb die folgenden Umformungen vorgenommen werden.

$$\underline{z}_{Randles} = \frac{\underline{Z}'_{Randles} - R'_E}{R'_D} = \frac{1}{j \frac{\omega}{\omega_{g,C}} + \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\omega_{g,\sigma}}{\omega}} (1-j)}} \quad (3.41)$$

$$\text{mit } \omega_{g,C} = \frac{1}{C'_D R'_D}, \quad \omega_{g,\sigma} = \left(\frac{\sigma'_W}{R'_D} \right)^2$$

Nach einer weiteren Umformung ergibt sich ein leicht analysierbarer Ausdruck.

$$\underline{z}_{Randles} = \frac{1}{j\Omega + \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k}{\Omega}} (1-j)}} \quad (3.42)$$

$$\text{mit } \Omega = \frac{\omega}{\omega_{g,C}}, \quad \omega_{g,\sigma} = k \cdot \omega_{g,C}$$

Abbildung 3.2 zeigt den Frequenzgang und die Ortskurve von $\underline{z}_{Randles}$. Neben den allgemein bekannten Merkmalen wie Betrag und Phase ist zusätzlich der lokale Winkel ϕ_{Lokal} dargestellt. Der lokale Winkel ϕ_{Lokal} einer komplexwertigen Funktion $\underline{z} = \underline{z}(\omega)$ mit der reellen

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

unabhängigen Veränderlichen $\omega \in \mathbf{R}$ sei folgendermaßen definiert.

$$\phi_{Lokal}(z(\omega_0)) = \arctan \left(\frac{\partial \text{Im}(z)}{\partial \text{Re}(z)} \Big|_{\omega_0} \right) = \arctan \left(\frac{\frac{\partial \text{Im}(z)}{\partial \omega} \Big|_{\omega_0}}{\frac{\partial \text{Re}(z)}{\partial \omega} \Big|_{\omega_0}} \right) \quad (3.43)$$

Der lokale Winkel ϕ_{Lokal} beschreibt somit den Anstieg der Ortskurve der komplexwertigen Funktion in der komplexen Ebene. Verläuft die Ortskurve beispielsweise waagrecht, so ist $\phi_{Lokal} = 0^\circ$. Die Bedeutung von ϕ_{Lokal} kann an einem einfachen Beispiel verdeutlicht werden. Betrachtet man eine Parallelschaltung aus einem Widerstand und einer Kapazität, so ergibt sich in der komplexen Ebene als Ortskurve ein Halbkreis, der bei der Grenzfrequenz des RC-Gliedes waagrecht verläuft, dort gilt $\phi_{Lokal} = 0^\circ$. Das wiederum bedeutet, dass aus dem Verlauf von $\phi_{Lokal}(\omega)$ Grenzfrequenzen leicht abgelesen werden können. Eine weitere wichtige positive Eigenschaft besteht darin, dass sich die Struktur des Verlaufs von ϕ_{Lokal} nicht ändert, wenn die komplexwertige Funktion einer linearen Abbildung mit beliebigen, auch komplexwertigen, Koeffizienten unterworfen wird. Eine solche lineare Abbildung kann lediglich die Addition eines konstanten Winkelwertes verursachen.

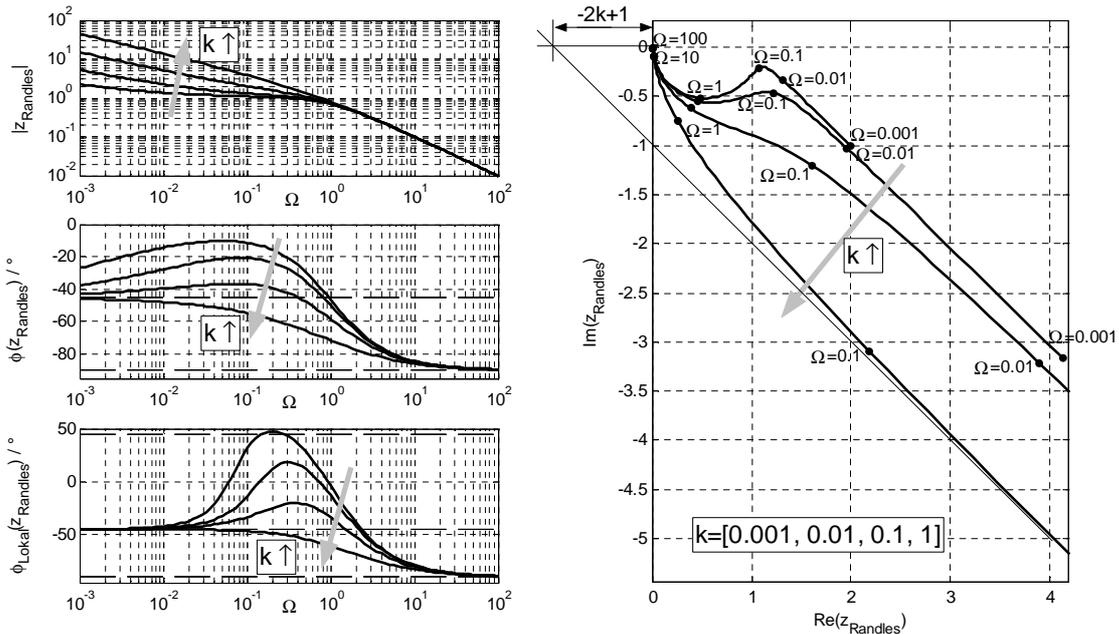


Abbildung 3.2 : Frequenzgang und Ortskurve von $z_{Randles}$

Die Ortskurve von $z_{Randles}$ in Abbildung 3.2 zeigt bei $\Omega > 1$ einen Abfall von $|z_{Randles}|$ um Faktor 10 pro 1 Dekade und bei $\Omega \ll k$ einen Abfall von $|z_{Randles}|$ um Faktor 10 pro 2 Dekaden für zunehmendes Ω . Für den Fall, dass $k \ll 1$ ist die Betrachtung von 2 unabhängigen Modellen möglich, einem RC-Kreis bei hohen Frequenzen und einem -45° Anstieg bei niedrigen Frequenzen. Für eine schnelle Abschätzung des Parameters k kann der Schnittpunkt

der Asymptote der Ortskurve bei kleinen Frequenzen mit der reellen Achse verwendet werden. Für den Schnittpunkt der Asymptote mit der reellen Achse ergibt sich mit der Rechenvorschrift nach Tabelle 3.1 der analytische Zusammenhang $-2k + 1$. Für den Fall $k = 1$ sind die Zusammenhänge in Abbildung 3.2 verdeutlicht, es ergibt sich $-2 \cdot 1 + 1 = -1$.

Tabelle 3.1 : Rechenvorschrift zur Berechnung des Schnittpunktes der Asymptote der Ortskurve von $z_{Randles}$ bei kleinen Frequenzen Ω mit der reellen Achse

	Rechenvorschrift	Bedeutung
1.	$z_{hilf} := e^{-1/4 \pi j} \cdot z_{Randles}$	Transformation des Koordinatensystems um $+45^\circ$
2.	$z_{hilf} := \lim_{\Omega \rightarrow 0} (Re(z_{hilf}))$	Grenzwertbildung im transformierten Koordinatensystem
3.	$z_{hilf} := \sqrt{2} \cdot z_{hilf} = -2k + 1$	Rücktransformation des Koordinatensystems

3.1.4 Modelle poröser Mischelektroden

Poröse Mischelektroden bestehen aus einem Gemisch verschiedener, elektrochemisch aktiver Substanzen, die eine elektronische oder eine ionische Leitfähigkeit besitzen. An jedem Ort im Gemisch dieser Substanzen besteht aufgrund einer elektrochemischen Reaktion die Möglichkeit zum Ladungs- und Energieaustausch zwischen elektronisch und ionisch leitfähiger Phase. Bei der Modellierung poröser Mischelektroden finden die folgenden Prinzipien Anwendung, die im Anschluss diskutiert werden:

- Physikalisch-chemische Betrachtungen,
- Elektrochemische Ersatzschaltbilder,
- Partielle Differentialgleichungen,
- Fraktale Elektrodenmodelle.

Zunächst soll die allgemein übliche Definition der Porosität wiedergegeben werden. Als Porosität wird die Volumenverteilung zweier Phasen in einem Gemisch aufgefasst. Eine Phase ist stets fest, die andere Phase ist entweder flüssig oder gasförmig. Die Porosität ϵ ist dann das Verhältnis zwischen Volumen der nichtfesten Phase und dem äußerem Gesamtvolumen.

$$\epsilon = \frac{V_{nichtfest}}{V_{gesamt}} \quad (3.44)$$

Physikalisch-chemische Betrachtungen

Direkte Betrachtungen physikalisch-chemischer Vorgänge orientieren sich möglichst nah am geometrischen Aufbau und ermöglichen somit eine einfache Anschauung. Abbildung 3.3 zeigt ein entsprechendes Modell einer Elektrode.

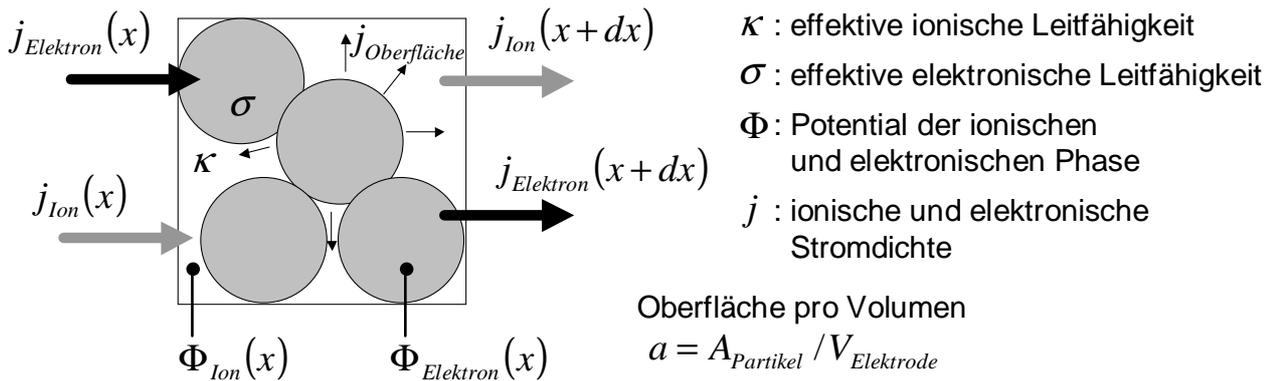


Abbildung 3.3 : Modell einer porösen Elektrode nach [57]

Für das in Abbildung 3.3 dargestellte Modell gilt gemäß [57] folgendes Differentialgleichungssystem.

$$\frac{\partial \Phi_{Elektron}}{\partial x} = -\frac{j - j_{Ion}}{\sigma}$$

$$\frac{\partial \Phi_{Ion}}{\partial x} = -\frac{j_{Ion}}{\kappa}$$

$$1 : \frac{\partial}{\partial x} (\Phi_{Elektron} - \Phi_{Ion}) = -\frac{j}{\sigma} + \left(\frac{1}{\kappa} + \frac{1}{\sigma} \right) j_{Ion} \quad , \quad 2 : \frac{\partial j_{Ion}}{\partial x} = \frac{a}{\underline{Z}_{Partikel}} (\Phi_{Elektron} - \Phi_{Ion}) \tag{3.45}$$

Zur Modellierung der Grenzschicht zwischen Partikel und Elektrolyt stehen verschiedene Alternativen zur Verfügung. Unter der Annahme, die Grenzschicht kann in den betrachteten geometrischen Größenordnungen als Plattenelektrode modelliert werden, kann das Randes-Ersatzschaltbild nach Abbildung 3.1 verwendet werden. Abbildung 3.4 zeigt das entsprechende Modell der Grenzschicht.

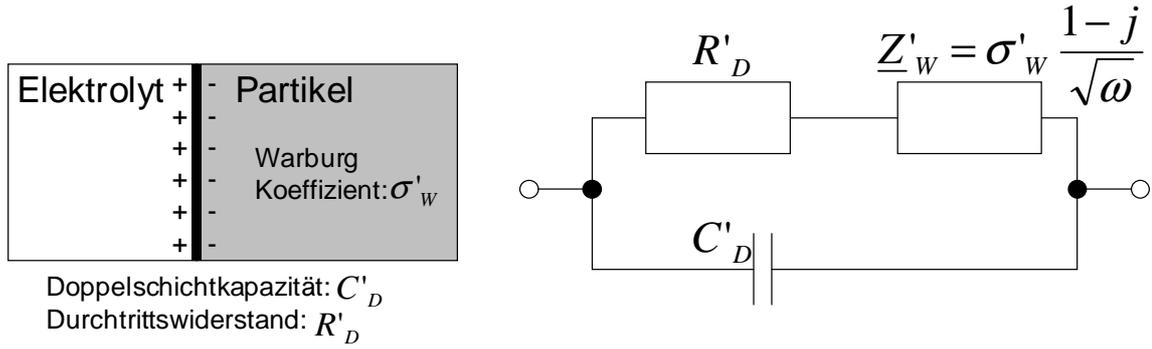


Abbildung 3.4 : Elektrolyt-Partikel Grenzschicht

Unter der Annahme, die betrachtete Elektrode habe die Dicke l_{el} , ergibt sich durch Lösung des Differentialgleichungssystems (3.45) folgender Wert der Impedanz der Elektrode.

$$\begin{aligned}
 \underline{Z}'_{Elektrode} &= \frac{(\Phi_{Elektron}(x=l_{el}) - \Phi_{Ion}(x=0))}{j} \\
 &= \frac{l_{el}}{(\sigma + \kappa)} \cdot \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{\kappa}{\sigma} + \frac{\sigma}{\kappa}\right) \cosh\left(l_{el} \sqrt{\frac{1/\sigma+1/\kappa}{\underline{Z}'_{Partikel}/a}}\right)}{l_{el} \sqrt{\frac{1/\sigma+1/\kappa}{\underline{Z}'_{Partikel}/a}} \sinh\left(l_{el} \sqrt{\frac{1/\sigma+1/\kappa}{\underline{Z}'_{Partikel}/a}}\right)} \right) \quad (3.46)
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } \underline{Z}'_{Partikel} = \frac{1}{j\omega C'_D + \frac{1}{R'_D + \sigma'_W \frac{1-j}{\sqrt{\omega}}}}$$

Eine Darstellung und Diskussion des Verlaufs von $\underline{Z}'_{Elektrode}$ erfolgt in 3.1.5 auf Seite 47.

Elektrochemische Ersatzschaltbilder

Elektrochemische Ersatzschaltbilder berücksichtigen direkt elektrochemische und elektrische Effekte in einem Modell. Sie orientieren sich sehr eng an den auftretenden Mechanismen und berücksichtigen direkt grundlegende Materialparameter. Grundsätzlich sind in den Ersatzschaltbildern für jede im Mischmaterial vorkommende Ladungsträgerspezies j folgende Elemente enthalten

$$\text{elektrochemischer Widerstand} \quad R_{j,i} = \frac{s}{\sigma_{j,i} A} \quad (3.47)$$

$$\text{elektrostatische Kapazität} \quad C_i^q = \varepsilon_i \frac{A}{s} \quad (3.48)$$

$$\text{chemische Kapazität} \quad C_{j,i}^\delta = \frac{(ez_j)^2}{\frac{\partial \mu_{j,i}^*}{\partial c_{j,i}}} A s \quad (3.49)$$

A: Elektrodenfläche, s: Diskretisierungsabstand

Zur Beschreibung des Materialverhaltens werden die Größen elektrisches Potential Φ , normiertes chemisches Potential μ_j^* , normiertes elektrochemisches Potential $\tilde{\mu}_j^*$ sowie die Ströme I_j der

Ladungsträgerspezies j verwendet. Abbildung 3.5 zeigt das aus den Transportgleichungen hergeleitete Ersatzschaltbild.

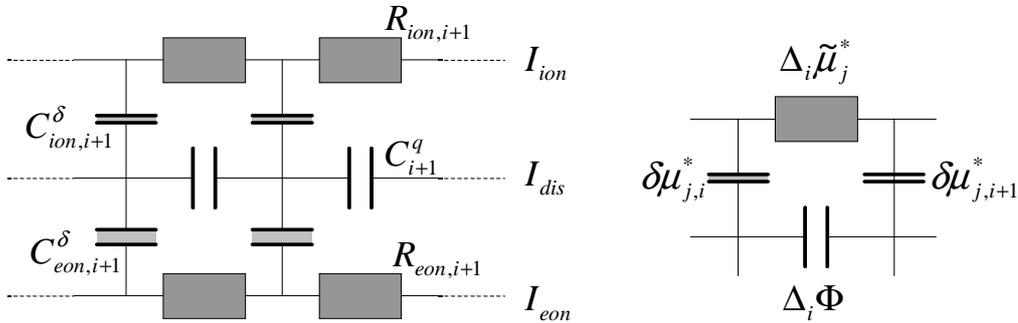


Abbildung 3.5 : Allgemeines elektrochemisches Ersatzschaltbild für ein elektronisch und ionisch leitfähiges Mischmaterial nach [58]

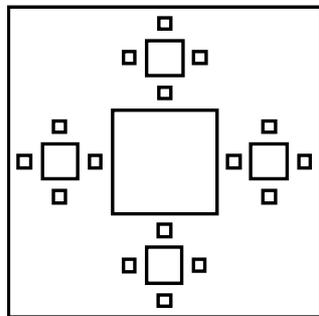
Weitere Betrachtungen sowie Beispiele finden sich in [59]. Die Betrachtungen eignen sich sehr gut um genaue Aussagen über das Materialverhalten zu treffen. Durch Messungen an einer Materialprobe und anschließende Parameterbestimmung lassen sich Materialparameter gut bestimmen. Zur Zustandsdiagnose von elektrischen Batterien eignen sich direkt angewendete elektrochemische Ersatzschaltbilder nicht, da eine Messung an einem System aus mindestens zwei Elektroden und nicht an einer Materialprobe erfolgt. Die Lösung elektrochemischer Ersatzschaltbilder ist für ein solch komplexes System aufgrund der Anzahl der Parameter sehr schwierig [60]. Die durch elektrochemische Ersatzschaltbilder berücksichtigten Mechanismen müssen jedoch zur Zustandsdiagnose elektrischer Batterien betrachtet werden. Die elektrochemische und die elektrostatische Kapazität können beispielsweise durch die Doppelschichtkapazität und der elektrochemische Widerstand durch die Leitfähigkeit berücksichtigt werden.

Partielle Differentialgleichungen

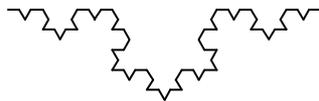
Die Anwendung von partiellen Differentialgleichungen zur Lösung von zwei- oder mehrdimensionalen Problemen ist nicht auf poröse Elektroden beschränkt, sondern erfolgt allgemein für elektrochemische Zellen. Die Lösung solcher Probleme ist immer dann von Interesse, wenn die Verteilung von Stromdichten, Potentialen oder Konzentrationen untersucht werden soll, um beispielsweise den Betrieb elektrochemischer Zellen mit unsymmetrischen Geometrien zu optimieren [61]. Die Lösung wird stets mit numerischen Verfahren ermittelt [62]. Aufgrund des hohen Rechenaufwandes ist derzeit eine Anwendung solcher Modelle in Verbindung mit einem Schnelltest nicht sinnvoll. Außerdem sind zur Parametrisierung der partiellen Differentialgleichungen detaillierte Kenntnisse der Materialparameter des untersuchten Systems notwendig, die unter den Voraussetzungen dieser Arbeit nicht vorhanden sind.

Fraktale Elektrodenmodelle

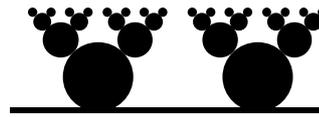
Fraktale Elektrodenmodelle ermöglichen die Behandlung von Phänomenen, deren Beschreibung mit den bisher dargestellten Modellen nur eingeschränkt möglich ist. In Abbildung 3.2, die den Frequenzgang des Randles Ersatzschaltbildes zeigt, ist unter anderem zu erkennen, dass sich der lokale Winkel ϕ_{Lokal} für kleine Frequenzen asymptotisch an -45° annähert. Ein ähnliches Verhalten ist in den Abbildungen 3.10 und 3.11 zu erkennen, die den Frequenzgang eines porösen Elektrodenmodells zeigen. Der lokale Winkel ϕ_{Lokal} nähert sich in diesem Fall für große Frequenzen asymptotisch an -45° an. Bei Messungen des Impedanzspektrums an realen Objekten sind asymptotische Annäherungen des lokalen Winkels ϕ_{Lokal} an -45° jedoch sehr selten zu beobachten. Die Ursache liegt unter anderem in der inhomogenen Verteilung von Geometrie- und Materialparametern. Insbesondere eignen sich Fraktale gut zur Beschreibung solcher inhomogener Verteilungen. Abbildung 3.6 zeigt einige gebräuchliche Beispiele.



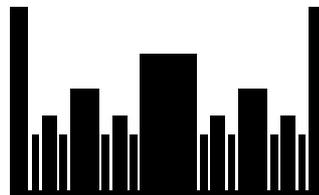
Sierpinski-Teppech, [63]



Koch-Kurve, [65]



verzweigte, kreisförmige Partikel, [64]



Cantor-Balken, [66]

Abbildung 3.6 : Beispiele für Fraktale zur Modellierung von Elektroden

Der Begriff der Fraktalen Dimension spielt bei den Betrachtungen eine wichtige Rolle. Betrachtet man den 1. Schritt der Erzeugung eines Fraktals, bei der aus dem Initiator der Generator erzeugt wird, so ergibt sich die Fraktale Dimension d aus der Gesamtzahl der Objekte des Generators n_0 und dem Skalierungsfaktor der linearen Dimension des Initiators β gemäß folgender Gleichung.

$$d = \frac{\log(n_0)}{\log(\beta)} \quad (3.50)$$

Zwischen der Fraktalen Dimension d und der Asymptote des Winkel ϕ_{Lokal} wird ein Zusammenhang angenommen, der jedoch nicht unumstritten ist [67]. Anhand eines einfachen Beispiels aus [68], dort ist außerdem eine Zusammenfassung weiterer Betrachtungen gege-

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

ben, soll die Herleitung eines analytisch Zusammenhangs wiedergegeben werden. Abbildung 3.7 zeigt den Querschnitt einer 2-dimensionalen, ideal polarisierbaren Elektrode mit fraktaler Struktur, die sich aus dem Sierpinski-Teppich ableitet.

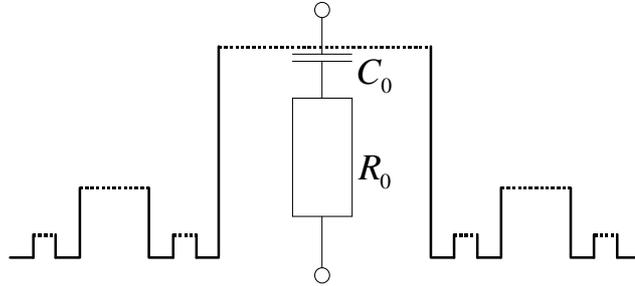


Abbildung 3.7 : Fraktale, ideal polarisierbare Elektrode nach [68]

Die größte der würfelförmigen Poren habe zwischen ihrer oberen und unteren Begrenzung den Widerstand R_0 . Die quadratische Grundfläche der größten Pore habe die Kapazität C_0 . Betrachtet werden soll die Admittanz, die sich durch Summation über alle Poren ergibt. Bei der Erzeugung der fraktalen Struktur wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der Poren bei jedem Schritt um den Faktor n_0 steigt und die Kantenlänge der Pore um den Faktor $1/\beta$ reduziert wird. Daraus leitet sich ab, dass der Widerstand bei jedem Schritt um den Faktor β zunimmt und die Kapazität bei jedem Schritt um den Faktor $1/\beta^2$ abnimmt. Der Leitwert der gesamten Elektrode ergibt sich durch Summation der Leitwerte aller Poren. Es gilt somit die folgende Gleichung.

$$\underline{Y} = \sum_{i=0}^{\infty} n_0^i \frac{j\omega C_0 \beta^{-2i}}{1 + j\omega R_0 C_0 \beta^{-i}} \quad (3.51)$$

Als asymptotische Annäherung für $\omega \rightarrow \infty$ ergibt sich für den Leitwert Y gemäß [68] der folgende Ausdruck.

$$\underline{Y} \approx \frac{\pi}{R_0 \ln(\beta) \sin(\alpha\pi)} (j\omega C_0 R_0)^\alpha \quad (3.52)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{\ln(n_0)}{\ln(\beta)} - 1 = d - 1$$

Somit ist für dieses spezielle Beispiel ein Zusammenhang zwischen Fraktaler Dimension d und dem lokalen Winkels ϕ_{Lokal} hergestellt. Um physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten muß $0 < \alpha < 1$ gelten. Da es sich um eine Anordnung handelt, die aus resistiven und kapazitiven Elementen besteht muss gewährleistet sein dass $Im(Y) > 0$ und $Re(Y) > 0$ gilt. Abbildung 3.8 zeigt innerhalb physikalisch sinnvoller Bereiche Linien gleicher Fraktaler Dimension d .

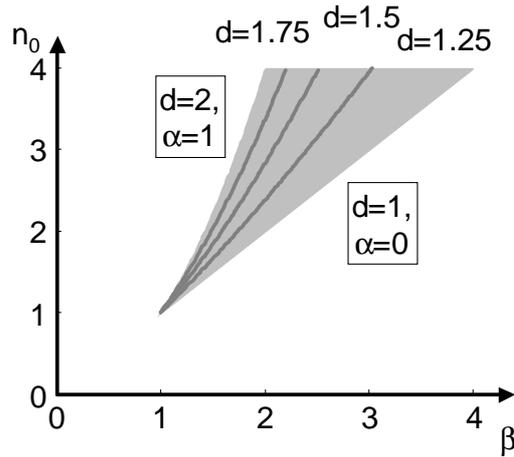


Abbildung 3.8 : physikalisch sinnvoller Bereich für n_0 und β

Ähnliche Betrachtungen sind für weitere Fraktale zur Modellierung elektrochemischer Mechanismen möglich und finden sich beispielsweise in [66], [69], [65] und [70]. Eine Zusammenfassung mehrerer Untersuchungen findet sich in [64].

3.1.5 Neue Betrachtungen zur Äquivalenz elektrischer Leitungsmodelle und elektrochemischer Modellierung

Örtlich verteilt ablaufende elektrochemische Vorgänge können alternativ zu physikalisch-chemischen Betrachtungen auch durch elektrische Leitungsmodelle beschrieben werden. Abbildung 3.9 zeigt ein allgemeines Leitungsmodell der Länge l_{el} mit den Wegelementen dx , welche die Impedanzen \underline{Z}'_1 [Ω/m], \underline{Z}'_2 [Ω/m] und \underline{Z}'_q [Ωm] enthalten.

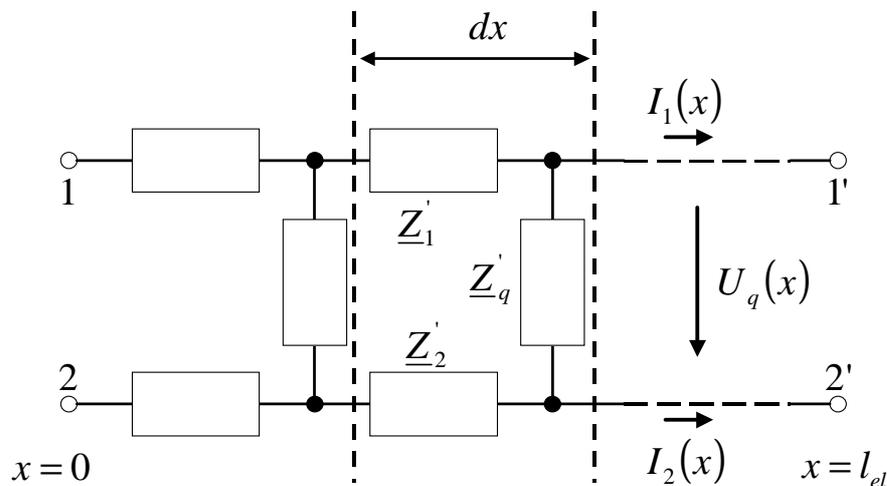


Abbildung 3.9 : Allgemeines Leitungsmodell

Für das Leitungsmodell gelten die folgenden Differentialgleichungen.

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} I_1 &= -U_q / \underline{Z}'_q \\ \frac{\partial}{\partial x} I_2 &= U_q / \underline{Z}'_q \\ \frac{\partial}{\partial x} U_q &= I_2 \underline{Z}'_2 - I_1 \underline{Z}'_1\end{aligned}\tag{3.53}$$

Je nach zu betrachtenden Vorgängen müssen zur Lösung des Systems verschiedene Randbedingungen angenommen werden. Dazu sollen im folgenden zwei Beispiele betrachtet werden.

Poröse Mischelektroden

Die Behandlung poröser Mischelektroden erfolgte bereits in 3.1.4 auf Seite 37. Unter dem Gesichtspunkt der Modellierung mit Leitungsmodellen sollen poröse Mischelektroden hier nochmals betrachtet werden. Ein Standardwerk für solche Betrachtungen ist [71]. Das dort untersuchte Leitungsmodell weist eine sehr starke Analogie zu dem in Abbildung 3.14 dargestellten Modell für Diffusion auf. Die Struktur der Leitungsmodelle ist identisch, lediglich die physikalische Bedeutung der Elemente unterscheidet sich. Das Modell in [71] dient zur Modellierung von Porosität und nicht zur Modellierung von Diffusion. Dieses Leitungsmodell zur Modellierung von Porosität lässt sich durch Hinzufügen der der Impedanz \underline{Z}'_2 zu dem in Abbildung 3.9 dargestellten Leitungsmodell erweitern (vergleiche dazu Abbildung 3.14 und 3.9). Das Leitungsmodell in Abbildung 3.9 ist äquivalent mit dem Modell nach [57], was auf physikalisch-chemischen Betrachtungen beruht. Die Äquivalenz beider Modelle soll in diesem Abschnitt bewiesen werden.

Für das in Abbildung 3.9 dargestellte Leitungsmodell sollen folgende Zusammenhänge gelten. Der Strom I_1 sei ein ionischer Strom, der von einem ionisch leitfähigen Material mit der Impedanz \underline{Z}'_1 getragen wird. Der Strom I_2 sei ein elektronischer Strom, der von einem elektrisch leitfähigen Material mit der Impedanz \underline{Z}'_2 getragen wird. Die Impedanz \underline{Z}'_q beschreibt den Ladungsaustausch aufgrund einer Durchtrittsreaktion zwischen ionischem und elektronischem Strom. Unter der Voraussetzung, dass der Strom bei $x = 0$ als ionischer Strom an der Klemme 1 in die Elektrode eintritt und bei $x = l_{el}$ als elektronischer Strom an der Klemme 2' aus der Elektrode austritt, gelten die folgenden Randbedingungen bei der Lösung des Differentialgleichungssystems.

$$\begin{aligned}I_1(x = 0) &= I_0 & I_2(x = 0) &= 0 \\ I_1(x = l_{el}) &= 0 & I_2(x = l_{el}) &= I_0\end{aligned}\tag{3.54}$$

Die Impedanz der Elektrode zwischen den Klemmen 1 und 2' berechnet sich dann gemäß

folgender Gleichung [72].

$$\begin{aligned} \underline{Z}_{1,2'} &= \frac{1}{I_0} \left(U_q(x=0) + \underline{Z}'_2 \int_{x=0}^{l_{el}} I_2(x) dx \right) \\ &= \frac{l_{el}}{\frac{1}{\underline{Z}'_2} + \frac{1}{\underline{Z}'_1}} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{\underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_2} + \frac{\underline{Z}'_2}{\underline{Z}'_1} \right) \cosh \left(l_{el} \sqrt{\frac{\underline{Z}'_2 + \underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} \right)}{l_{el} \sqrt{\frac{\underline{Z}'_2 + \underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} \sinh \left(l_{el} \sqrt{\frac{\underline{Z}'_2 + \underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} \right)} \right) \end{aligned} \quad (3.55)$$

Für die weitere Betrachtung von $\underline{Z}_{1,2'}$ sollen die Impedanzen \underline{Z}'_1 und \underline{Z}'_2 ausschließlich ohmsches Verhalten aufweisen, $\kappa [S/m]$ ist die ionische und $\sigma [S/m]$ die elektrische Leitfähigkeit. Die Impedanz \underline{Z}'_q wird mit einem Randles-Ersatzschaltbild (Abbildung 3.1) modelliert. Das Randles-Ersatzschaltbild beschreibt die Durchtrittsreaktion mit dem Durchtrittswiderstand $R'_D [\Omega m^2]$, die elektrochemische Doppelschicht mit der Doppelschichtkapazität $C'_D [F/m^2]$ und das Diffusionsverhalten mit dem Warburgkoeffizient $\sigma'_W [\Omega m^2/\sqrt{s}]$. Weiterhin gilt $R'_E = 0$. Somit gelten die folgenden Zusammenhänge.

$$\underline{Z}'_1 = 1 / (A_{el} \cdot \kappa)$$

$$\underline{Z}'_2 = 1 / (A_{el} \cdot \sigma)$$

(3.56)

$$\underline{Z}'_q = \frac{\underline{Z}'_{Partikel}}{a A_{el}} = \frac{1}{a A_{el} \left(j\omega C'_D + \frac{1}{R'_D + \sigma'_W \frac{1-j}{\sqrt{\omega}}} \right)}$$

Der Parameter $a [m^2/m^3]$ beschreibt die Oberfläche des porösen Materials bezogen auf dessen Volumen. Der Parameter $A_{el} [m^2]$ beschreibt die Fläche der Elektrode. Die Impedanz der Elektrode lässt sich somit gemäß Gleichung (3.57) modellieren.

$$\underline{Z}_{Electrode} = \frac{l_{el}}{A_{el} (\sigma + \kappa)} \cdot \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{\kappa}{\sigma} + \frac{\sigma}{\kappa} \right) \cosh \left(l_{el} \sqrt{\frac{1/\sigma + 1/\kappa}{\underline{Z}'_{Partikel}/a}} \right)}{l_{el} \sqrt{\frac{1/\sigma + 1/\kappa}{\underline{Z}'_{Partikel}/a}} \sinh \left(l_{el} \sqrt{\frac{1/\sigma + 1/\kappa}{\underline{Z}'_{Partikel}/a}} \right)} \right) \quad (3.57)$$

$$\underline{Z}'_{Partikel} = \frac{1}{j\omega C'_D + \frac{1}{R'_D + \sigma'_W \frac{1-j}{\sqrt{\omega}}}}$$

Die Modellierung auf der Basis geometrischer und elektrochemischer Überlegungen in [57] führt, wie in 3.1.4 auf Seite 37 gezeigt, zum gleichen Ergebnis (siehe Gleichung (3.46)). Damit ist die Äquivalenz beider Modelle bewiesen. Anzumerken ist, dass das Modell nach [71] äquivalent zu $\lim_{\underline{Z}'_2 \rightarrow 0} \underline{Z}_{1,2'}$ und ebenfalls zu Gleichung (3.69) ist, wobei darauf zu achten ist, dass Gleichung (3.69) zur Beschreibung von Diffusion und nicht zur Beschreibung von Porosität dient.

Im Folgenden soll der Einfluss der Parameter auf die Form der Ortskurve anhand von Gleichung (3.55) näher untersucht werden. Untersuchungen, die einen Beitrag zu den im Fol-

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

genden dargestellten Zusammenhängen geliefert haben, finden sich in [73]. Dazu werden einige neuartige Betrachtungen angestellt. Es gelten die folgenden Zusammenhänge.

$$\underline{Z}'_1 = R'_1, \quad \underline{Z}'_2 = R'_2, \quad \underline{Z}'_q = \frac{1}{\left(\frac{1}{R'_q} + j\omega C'_q\right)} \quad (3.58)$$

Weiterhin werden die folgenden Umformungen vorgenommen.

$$\omega_g = \frac{1}{C'_q R'_q}, \quad \Omega = \frac{\omega}{\omega_g}, \quad R'_2 = c_2 R'_1, \quad R'_q = c_q R'_1 \quad (3.59)$$

Damit ergibt sich Gleichung (3.60).

$$\underline{Z}_{1,2'} = R'_1 l_{el} \frac{c_2}{c_2 + 1} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{1 + c_2^2}{c_2}\right) \cosh\left(l_{el} \sqrt{\frac{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}{c_q}}\right)}{l_{el} \sqrt{\frac{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}{c_q}} \sinh\left(l_{el} \sqrt{\frac{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}{c_q}}\right)} \right) \quad (3.60)$$

Durch die Umformungen erfolgen keine Vereinfachungen. Alle möglichen Ortskurven lassen sich bei entsprechender Wahl der Parameter darstellen. Die Umformungen haben lediglich dazu beigetragen, Mehrdeutigkeiten zu eliminieren. Wichtig ist das Eliminieren von Mehrdeutigkeiten für die Modellparameteroptimierung. Mehrdeutigkeiten führen zu einer schlechten Berechenbarkeit von Modellparametern während der Modellparameteroptimierung. Um weitere Mehrdeutigkeiten in der Struktur der Ortskurve von $\underline{Z}_{1,2'}$ nach Gleichung (3.60) zu eliminieren, müssen weitere Umformungen vorgenommen werden. Die Parameter l_{el} , c_q und R'_1 sind zu zwei neuen Parametern zusammenzufassen. Anschaulich erklären lässt sich diese Forderung durch die Betrachtung eines einfachen Beispiels. Steigt c_q beispielsweise um Faktor 100, so ändert sich die Ortskurve von $\underline{Z}_{1,2'}$ nach Gleichung (3.60) nicht, wenn l_{el} um Faktor 10 steigt und R'_1 um Faktor 10 fällt. Die beiden neuen Parameter sind daher folgendermaßen zu definieren.

$$c_{L,q} = \frac{l_{el}}{\sqrt{c_q}}, \quad Z_N = R'_1 \sqrt{c_q} \quad (3.61)$$

Damit ergibt sich Gleichung (3.62).

$$\underline{Z}_{1,2'} = Z_N c_{L,q} \frac{c_2}{c_2 + 1} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{1 + c_2^2}{c_2}\right) \cosh\left(c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}\right)}{c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2)(1 + j\Omega)} \sinh\left(c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}\right)} \right) \quad (3.62)$$

Bei der Berechnung von $\underline{Z}_{1,2'}$ nach Gleichung (3.62) sind viele Mehrdeutigkeiten korrigiert worden. Durch Normierung mit Z_N ergibt sich eine Ortskurve, die von lediglich 2 unabhängigen Parametern abhängt. Eine verbleibende Mehrdeutigkeit, die für die hier angestellten Betrachtungen von untergeordnetem Interesse ist, wird in 4.2.3 auf Seite 81 diskutiert. Der durch Normierung entstandene Ausdruck soll im Folgenden diskutiert werden.

$$\underline{z}_{1,2'} = \frac{\underline{Z}_{1,2'}}{Z_N} = c_{L,q} \frac{c_2}{c_2 + 1} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{1 + c_2^2}{c_2}\right) \cosh\left(c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}\right)}{c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2)(1 + j\Omega)} \sinh\left(c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2)(1 + j\Omega)}\right)} \right) \quad (3.63)$$

3.1. MECHANISMEN UND MODELLE

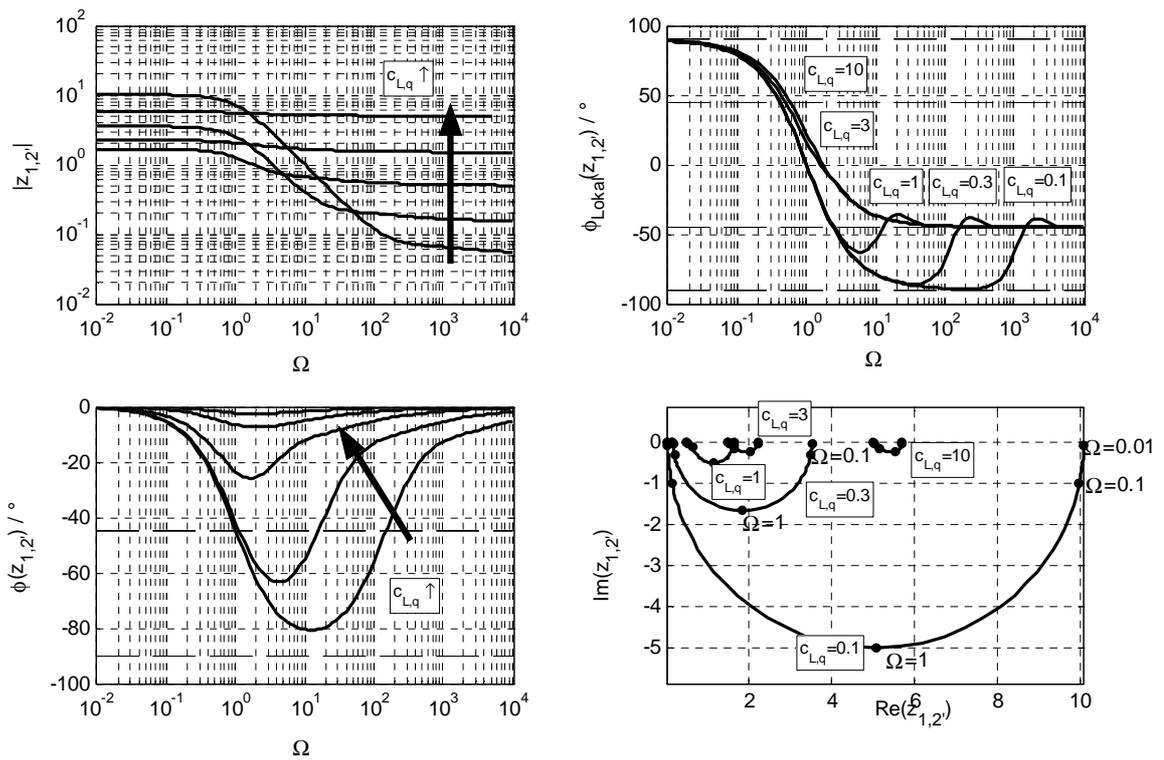


Abbildung 3.10 : Frequenzgang und Ortskurve von $z_{1,2}$ nach Gleichung (3.63) für variables $c_{L,q}$ und $c_2 = 1$

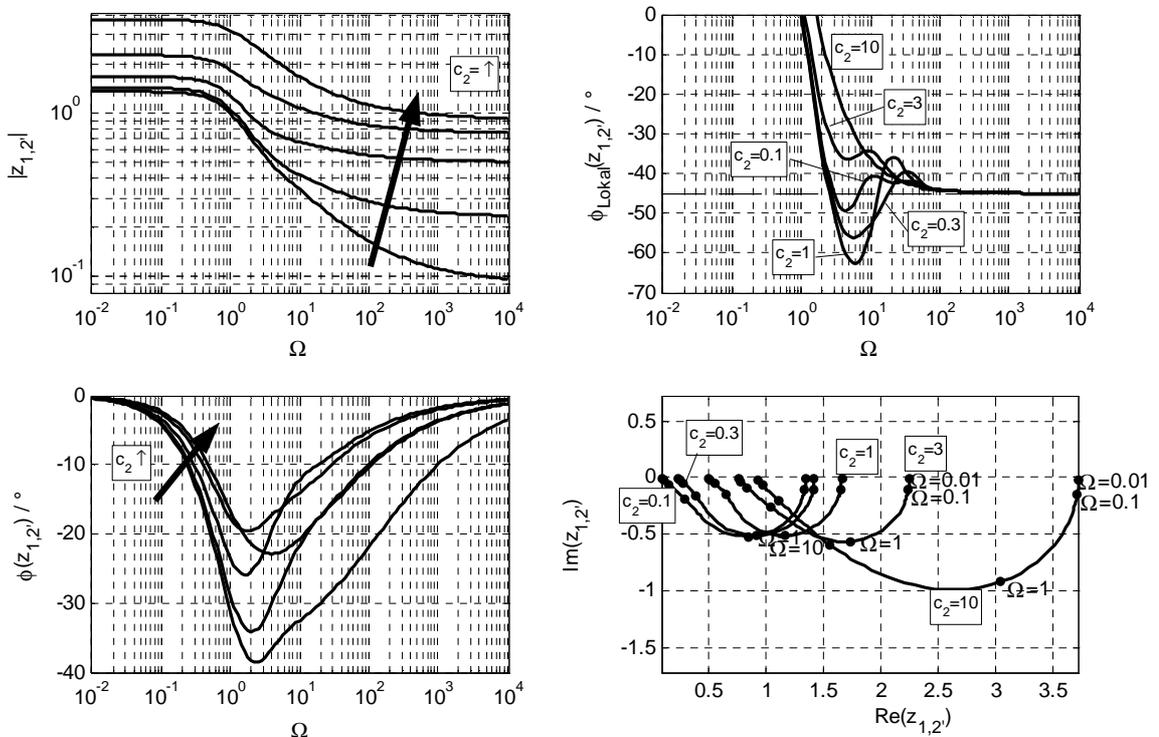


Abbildung 3.11 : Frequenzgang und Ortskurve von $z_{1,2}$ nach Gleichung (3.63) für variables c_2 und $c_{L,q} = 1$

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Die in Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 dargestellten Impedanzspektren weisen einige Gemeinsamkeiten auf. Bei niedrigen Frequenzen $\Omega < 1$ im rechten Teil der Ortskurve tritt ein idealer Halbkreis auf und bei hohen Frequenzen im linken Teil der Ortskurve ein -45° Anstieg. Der -45° Anstieg der Ortskurve ist durch die asymptotische Annäherung des Winkels ϕ_{Lokal} an -45° bei hohen Frequenzen leicht nachvollziehbar. Der Halbkreis entsteht durch Wechselwirkungen der Doppelschichtkapazität mit der Durchtrittsreaktion und den elektrischen und ionischen Leitfähigkeiten. Der -45° Anstieg entsteht durch die örtliche Verteilung der Durchtrittsreaktion aufgrund der Porosität. Unterschiede zwischen den Impedanzspektren bestehen in der Ausprägung des Übergangsbereiches zwischen -45° Anstieg und Halbkreis. Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist beeinflusst der Parameter c_2 die Form des Übergangs und der Parameter $c_{L,q}$ den Frequenzbereich des Übergangs.

Der beobachtbare Durchtrittswiderstand soll nun diskutiert werden. Als beobachtbarer Durchtrittswiderstand $R_{D,beo}$ wird der Widerstandswert bezeichnet, der sich aus dem im Nyquistdiagramm auftretenden Halbkreis ergibt. Er kann nach der Rechenvorschrift in Tabelle 3.2 analytisch mit einem Computeralgebrasystem berechnet werden.

Tabelle 3.2 : Rechenvorschrift zur Berechnung von $R_{D,beo}$ aus $z_{1,2'}$ nach Gleichung (3.63)

	Rechenvorschrift	Bedeutung
1.	$\underline{z}_{hilf} := z_{1,2'} - \lim_{\Omega \rightarrow 0} z_{1,2'}$	Verschiebung auf der reellen Achse so dass der Endpunkt bei $\Omega = 0$ durch den Koordinatenursprung verläuft. Der Realteil der Impedanz wird somit negativ.
2.	$\underline{y}_{hilf} := 1/\underline{z}_{hilf}$	Invertierung des verschobenen Impedanzspektrums. Aus dem Halbkreis ergibt sich dadurch eine Gerade in der Leitwertdarstellung.
3.	$y_{hilf} := \lim_{\Omega \rightarrow 0} \left(Re \left(\underline{y}_{hilf} \right) \right)$	Bestimmen des Realteils der Gerade in der Leitwertdarstellung für $\Omega \rightarrow 0$.
4.	$R_{D,beo} := -1/y_{hilf} \cdot Z_N$	Rückrechnung in die Widerstandsdarstellung

Das Ergebnis der Berechnung von $R_{D,beo}$ nach Tabelle 3.2 ist in Abbildung 3.12 am Beispiel des normierten, beobachtbaren Durchtrittswiderstands dargestellt. Es ist die Ebene der Funktion mit ihren Höhenlinien dargestellt.

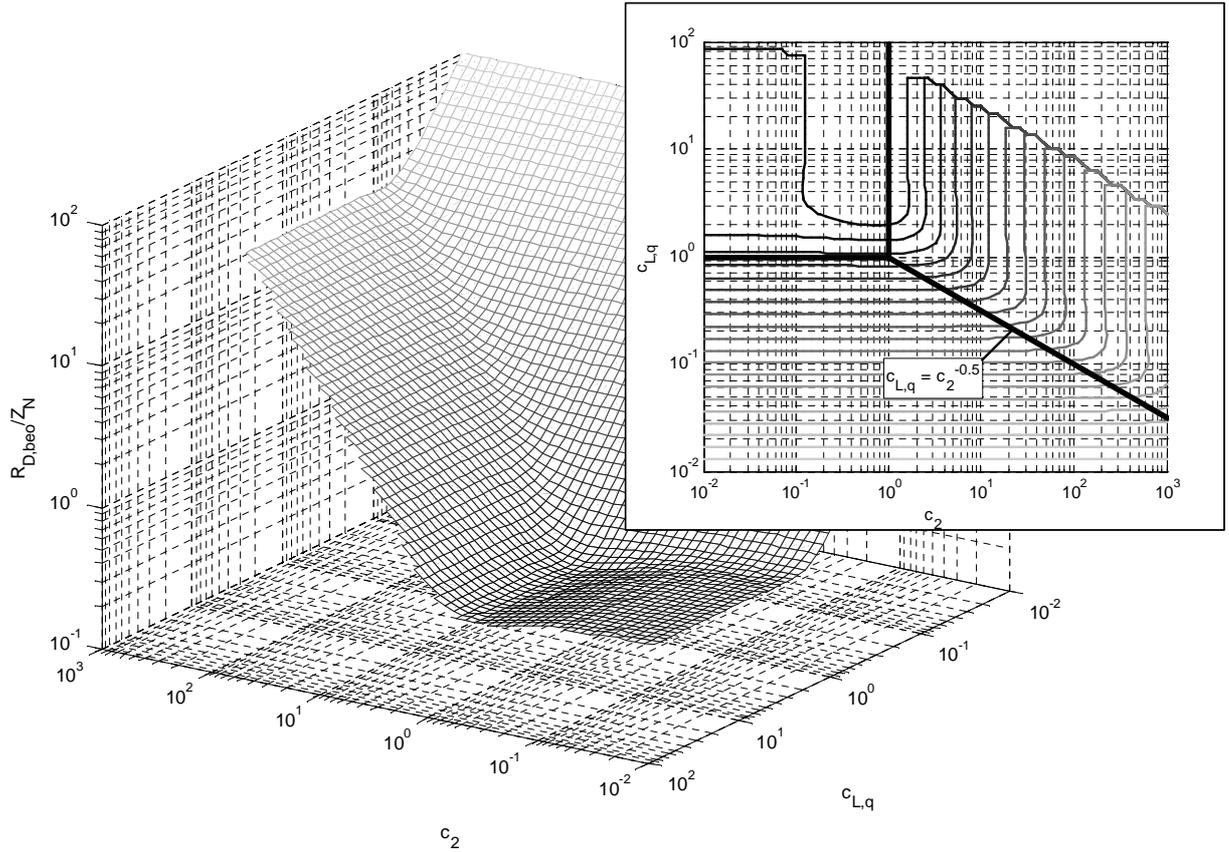


Abbildung 3.12 : Normierter beobachtbarer Durchtrittswiderstand der Ortskurve von $z_{1,2}$ nach Gleichung (3.63)

Zu erkennen sind drei Bereiche. Für $c_2 < 1$ und $c_{L,q} > 1$ ist $R_{D,beo}/Z_N$ nahezu konstant. Als Grenzwert für $c_2 \rightarrow 0$ und $c_{L,q} \rightarrow \infty$ gilt $R_{D,beo}/Z_N = 2/3$, was sich aus dem folgenden, mit einem Computeralgebrasystem hergeleiteten, Zusammenhang ergibt.

$$\lim_{c_{L,q} \rightarrow \infty} \frac{R_{D,beo}}{Z_N} = 2/3 \frac{1 + c_2^2}{(1 + c_2)^{3/2}} \quad (3.64)$$

Für $c_2 > 1$ und $c_{L,q} > 1/\sqrt{c_2}$ ist das Verhalten überwiegend durch c_2 bestimmt. Für $c_{L,q} < 1$ und $c_{L,q} < 1/\sqrt{c_2}$ ist das Verhalten überwiegend durch $c_{L,q}$ bestimmt. Für diese beiden letzteren Bereiche ergeben sich sehr komplexe analytische Ausdrücke, die hier nicht wiedergegeben werden sollen. Diese Beobachtungen zeigen, dass der in der Ortskurve von $\underline{Z}_{1,2}$ auftretende Halbkreis, dessen Durchmesser dem Wert von $R_{D,beo}$ entspricht, durch mehrere Parameter beeinflusst wird. Der Durchmesser des Halbkreises entspricht daher nicht dem Durchtrittswiderstand der elektrochemischen Reaktion, der hier durch R'_q modelliert wurde. Da aufgrund von Mehrdeutigkeiten nur Verhältnisse zwischen Materialparametern bestimmt werden können, ist es insbesondere nicht möglich, den Durchtrittswiderstand oder die Doppelschichtkapazität direkt aus dem Impedanzspektrum zu bestimmen. Es ist lediglich eine quantitative Aussage über die Grenzfrequenz des durch Durchtrittswiderstand und Doppelschichtkapazität

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

gebildeten RC-Gliedes möglich. Zum Bestimmen der Materialparameter ist die Kenntnis der Geometrie und mindestens eines weiteren Materialparameters erforderlich.

Abschließend soll betrachtet werden, bei welchen Modellparameterwerten Porosität beobachtbar ist. Porosität ist beobachtbar, in der Ortskurve (Nyquist-Diagramm) bei hohen Frequenzen ein deutlich erkennbarer -45° Anstieg auftritt. Zur quantitativen Bewertung kann beispielsweise die Differenz ΔZ_∞ zwischen den Impedanzwerten dienen, bei denen die Ortskurve für $\Omega \rightarrow \infty$ auf die reelle Achse trifft. Abbildung 3.13 veranschaulicht die Definition von ΔZ_∞ und zeigt den auf $R_{D,beo}$ bezogenen Verlauf.

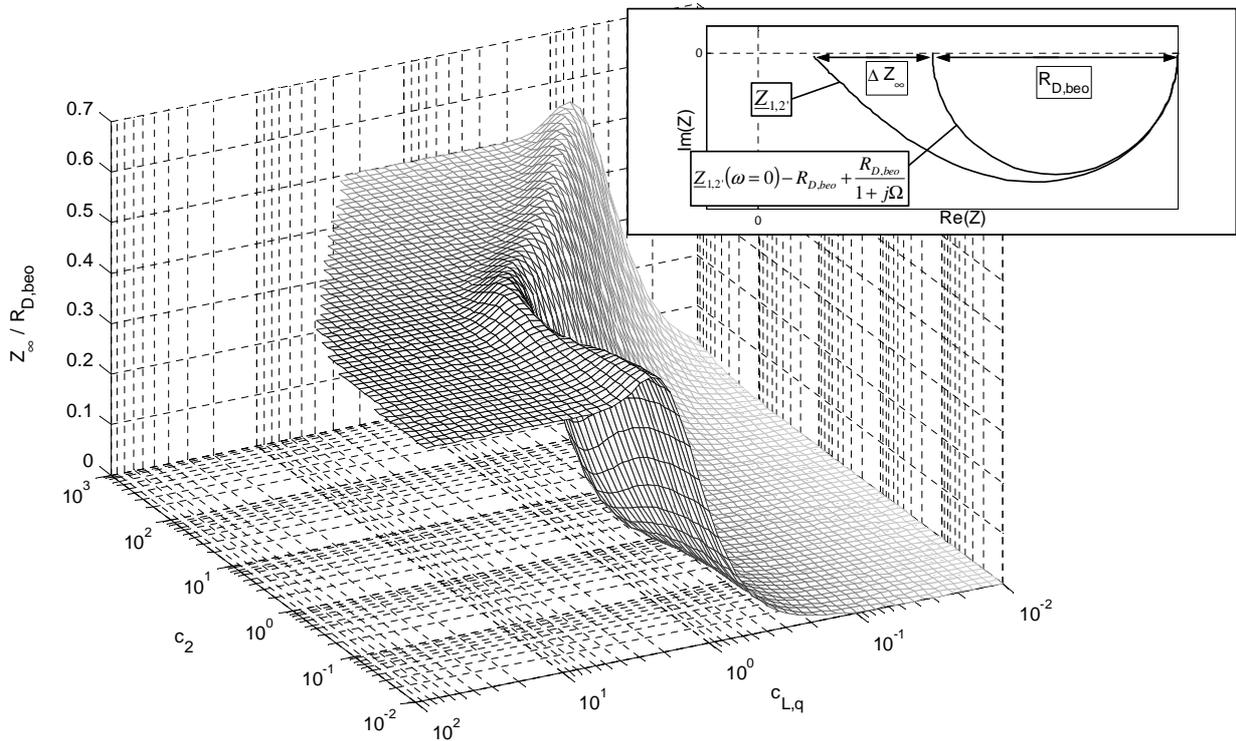


Abbildung 3.13 : Beobachtbarkeit der Porosität anhand der Ortskurve von $z_{1,2}$ nach Gleichung (3.63) am Beispiel des Parameters ΔZ_∞

In Abbildung 3.13 sind zwei Bereiche mit einem Übergangsbereich zu erkennen. In einem Bereich, für den $c_{L,q} > 1$ oder $c_{L,q} > 1/\sqrt{c_2}$ gilt, ist $\Delta Z_\infty / R_{D,beo} = 0.5$, was bedeutet, dass Porosität beobachtbar ist. In einem weiteren Bereich ist $\Delta Z_\infty / R_{D,beo} = 0$. In diesem Bereich ist die Porosität nicht beobachtbar, da das Impedanzspektrum einem idealen Halbkreis entspricht. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass anhand der Messung des Impedanzspektrums an porösen Materialien nicht immer feststellbar ist, ob es sich um ein poröses Material handelt oder nicht.

Diffusion

Diffusion kann ebenfalls mit Hilfe eines Leitungsmodells beschrieben werden. Durch Vereinfachung des Leitungsmodells in Abbildung 3.9 erhält man durch Weglassen der Impedanz \underline{Z}'_2 das in Abbildung 3.14 dargestellte Modell.

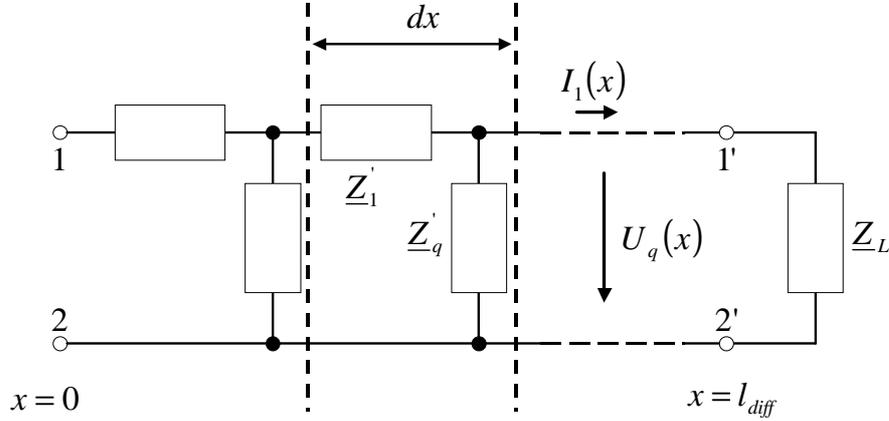


Abbildung 3.14 : Vereinfachtes, allgemeines Leitungsmodell

Für dieses Modell erfolgt die Diffusion entlang der x -Koordinate. Die Impedanz, die sich aufgrund von Diffusionsvorgängen ergibt, ist dann die Impedanz zwischen den Klemmen 1 und 2. Für dieses Modell gelten die folgenden Differentialgleichungen.

$$\frac{\partial}{\partial x} I_1 = -U_q / \underline{Z}'_q \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} U_q = -I_1 \underline{Z}'_1$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems erfolgt unter den folgenden Randbedingungen.

$$I_1(x=0) = I_0 \quad (3.66)$$

$$\frac{U_q(x=l_{diff})}{I_1(x=l_{diff})} = \underline{Z}_L$$

Damit ergibt sich die folgende Lösung.

$$\underline{Z}_{1,2} = \frac{U_q(x=0)}{I_0} = \sqrt{\underline{Z}'_1 \underline{Z}'_q} \frac{\underline{Z}_L + \sqrt{\underline{Z}'_1 \underline{Z}'_q} \tanh\left(\sqrt{\frac{\underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} l_{diff}\right)}{\sqrt{\underline{Z}'_1 \underline{Z}'_q} + \underline{Z}_L \tanh\left(\sqrt{\frac{\underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} l_{diff}\right)} \quad (3.67)$$

Wird bei $x = l_{diff}$ ein Kurzschluss angenommen, gilt $\underline{Z}_L = 0$. Die Impedanz der Elektrode zwischen den Klemmen 1 und 2 berechnet sich dann nach Gleichung (3.68).

$$\underline{Z}_{1,2,KS} = \sqrt{\underline{Z}'_1 \underline{Z}'_q} \tanh\left(\sqrt{\frac{\underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} l_{diff}\right) \quad (3.68)$$

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Wird bei $x = l_{diff}$ ein Leerlauf angenommen, so gilt $\underline{Z}_L \rightarrow \infty$. Die Impedanz der Elektrode zwischen den Klemmen 1 und 2' berechnet sich dann nach Gleichung (3.69)

$$\underline{Z}_{1,2,LL} = \sqrt{\underline{Z}'_1 \underline{Z}'_q} \frac{1}{\tanh\left(\sqrt{\frac{\underline{Z}'_1}{\underline{Z}'_q}} l_{diff}\right)} \quad (3.69)$$

Für die Modellierung von Diffusion ist es erforderlich, dass die Impedanz \underline{Z}'_1 ausschließlich ohmsches Verhalten und die Impedanz \underline{Z}'_q ausschließlich kapazitives Verhalten aufweist. Damit ergeben sich folgende Zusammenhänge.

$$\begin{aligned} \underline{Z}'_1 &= R'_1 \\ \underline{Z}'_q &= \frac{1}{j\omega C'_q} \end{aligned} \quad (3.70)$$

Einsetzen in Gleichung (3.68), herstellen des Bezugs zur Elektrodenfläche A_{el} und Koeffizientenvergleich mit Gleichung (3.37) liefert die folgenden Zusammenhänge.

$$\sqrt{\frac{R'_1}{j\omega C'_q}} = \frac{1}{A_{el}} \frac{RT}{c_0 n^2 F^2 \sqrt{j\omega D}} \quad (3.71)$$

$$\sqrt{j\omega C'_q R'_1} l_{diff} = l_{diff} \sqrt{\frac{j\omega}{D}}$$

Daraus lassen sich die Elemente des Leitungsmodells in Abhängigkeit von elektrochemischen und geometrischen Eigenschaften bestimmen. Es ergeben sich die folgenden Zusammenhänge.

$$\begin{aligned} R'_1 &= \frac{RT}{A_{el} c_0 n^2 F^2 D} \\ C'_q &= \frac{A_{el} c_0 n^2 F^2}{RT} \end{aligned} \quad (3.72)$$

Aus diesem Ergebnis lassen sich einige Schlüsse ableiten. Um einen möglichst hohen Energiewirkungsgrad beim Betrieb einer galvanischen Zelle zu erzielen, müssen unter anderem ohmsche Verluste durch Diffusion möglichst klein sein. Der Wert von R'_1 muss aus diesem Grund einen möglichst kleinen Wert annehmen, was durch einen großen Diffusionskoeffizienten D , hohe Konzentrationen c_0 und eine große Fläche A_{el} erreicht werden kann. Durch diese Maßnahmen steigt der Wert von C'_q . Eine Änderung der Länge l_{diff} , innerhalb der Diffusion erfolgt, hat hingegen keinen Einfluss auf ohmsche Verluste.

Aus dem Vergleich von Gleichung (3.37) mit Gleichung (3.68) sowie Gleichung (3.39) mit Gleichung (3.69) lässt sich ableiten, dass die Lösung des Differentialgleichungssystems (3.65) unter der Bedingung $\underline{Z}_L = 0$ (Kurzschluss) das gleiche Resultat liefert, wie die Lösung der Diffusionsgleichung (3.30) bei einem idealen Reservoir. Diese Betrachtung ist analog für den Fall $\underline{Z}_L \rightarrow \infty$ (Leerlauf) und einer für Diffusion undurchdringliche Wand.

Der Verlauf der Impedanz $Z'_{1,2}$ in Abhängigkeit von ω soll kurz diskutiert und am Beispiel von $l_{diff} = [1, 2, 4, 8] m$ untersucht werden. Dazu werden folgende Umformungen vorgenommen.

$$\omega_g = \frac{1}{C'_q R'_1}, \quad \Omega = \frac{\omega}{\omega_g} \quad (3.73)$$

Aus Gleichung (3.68) ergibt sich durch die Umformung der folgende Zusammenhang, der in Abbildung 3.15 dargestellt ist.

$$\underline{z}_{1,2,KS} = \frac{Z_{1,2,KS}}{R'_1} = \frac{\tanh(\sqrt{j\Omega} l_{diff})}{\sqrt{j\Omega}} \quad (3.74)$$

Diese Umformung soll ebenfalls mit Gleichung (3.69) vorgenommen werden. Damit ergibt sich der folgende Zusammenhang, der in Abbildung 3.16 dargestellt ist.

$$\underline{z}_{1,2,LL} = \frac{Z_{1,2,LL}}{R'_1} = \frac{1}{\sqrt{j\Omega} \tanh(\sqrt{j\Omega} l_{diff})} \quad (3.75)$$

Die Ortskurven in Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 weisen einige Gemeinsamkeiten und einige Unterschiede auf. Bei hohen Frequenzen zeigen beide Ortskurven einen Anstieg von $\phi = -45^\circ$ bzw. $\phi_{Lokal} = -45^\circ$, der sich mit zunehmendem l_{diff} zu kleineren Frequenzen ausweitet. Diese Beobachtung veranschaulicht, dass die Warburgimpedanz nach Gleichung (3.35) eine Näherung der Warburgimpedanz nach Gleichung (3.37) beziehungsweise nach Gleichung (3.39) für hohe Frequenzen oder großes l_{diff} ist.

Bei niedrigen Frequenzen bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Ortskurven. Die Ortskurve in Abbildung 3.15, die entsteht, wenn für das Leitungsmodell nach Abbildung 3.14 mit $\underline{Z}_L = 0$ als Abschluss des Leitungsmodells ein Kurzschluss angenommen wird, zeigt bei niedrigen Frequenzen einen Halbkreis. Als Radius r des Halbkreises bei kleinen Frequenzen gilt der analytische Zusammenhang $r = 5/6 l_{diff}$. Dieser Zusammenhang lässt sich ebenfalls mit dem in Tabelle 3.2 beschriebenen Algorithmus herleiten. Mit steigender Länge l_{diff} steigt der Betrag der Impedanz. Für diese Beobachtung kann eine anschauliche Erklärung gegeben werden. Mit zunehmender Länge l_{diff} rückt der Kurzschluss als Abschluss des Leitungsmodells weiter von den Klemmen, zwischen denen die Impedanz betrachtet wird, weg. Das Wegrücken ist gleichbedeutend mit dem Hinzufügen ohmscher Anteile und verursacht die beobachtete Impedanzerhöhung. Die Ortskurve in Abbildung 3.16 entsteht, wenn für das Leitungsmodell nach Abbildung 3.14 mit $\underline{Z}_L \rightarrow \infty$ als Abschluss des Leitungsmodells ein Leerlauf angenommen wird. In diesem Fall entsteht kein Halbkreis. Der Betrag der Impedanz sinkt mit zunehmender Länge l_{diff} bei kleinen Frequenzen. Auch diese Beobachtung kann anschaulich erklärt werden. Identisch zur vorangegangenen Betrachtung rückt mit zunehmender Länge l_{diff} der Leerlauf als Abschluss des Leitungsmodells weiter von den Klemmen, zwischen denen die Impedanz betrachtet wird, weg. Das Wegrücken von den betrachteten Klemmen ist gleichbedeutend mit dem Hinzufügen zusätzlicher Parallelschaltungen. Das Hinzufügen einer Parallelschaltung verursacht stets eine Verringerung der Impedanz.

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

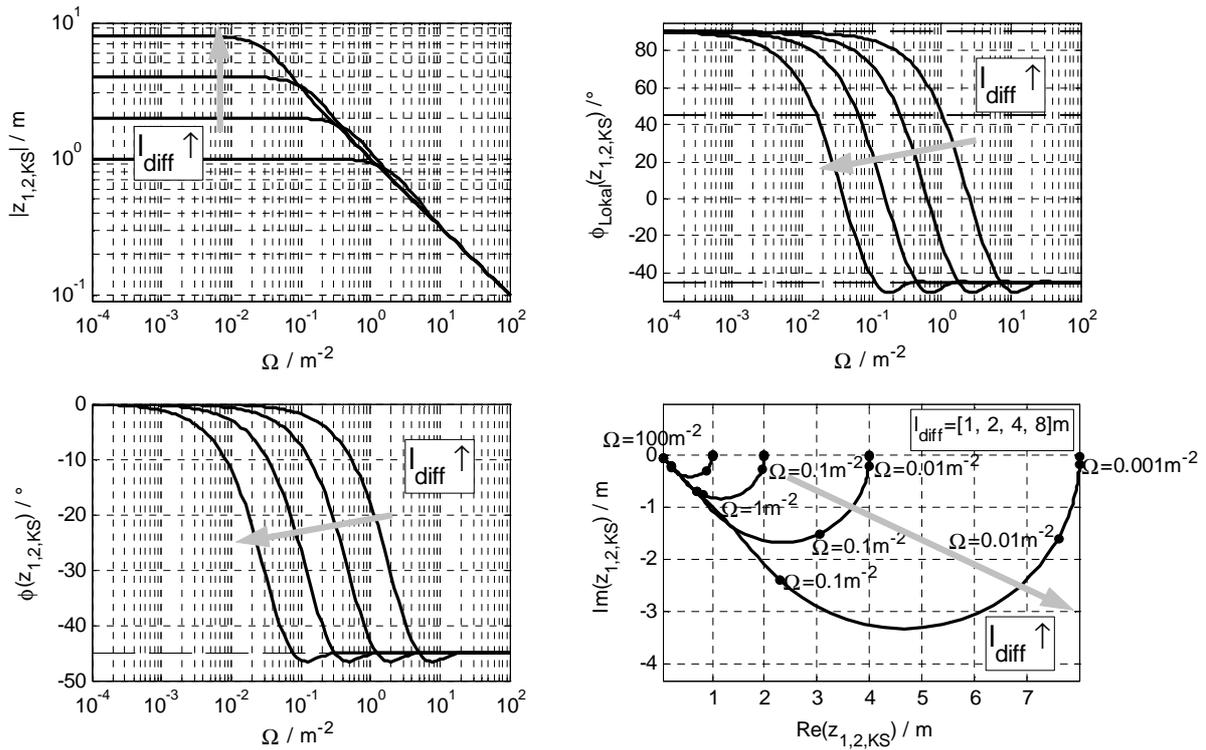


Abbildung 3.15 : Frequenzgang und Ortskurve von $z_{1,2,KS}$

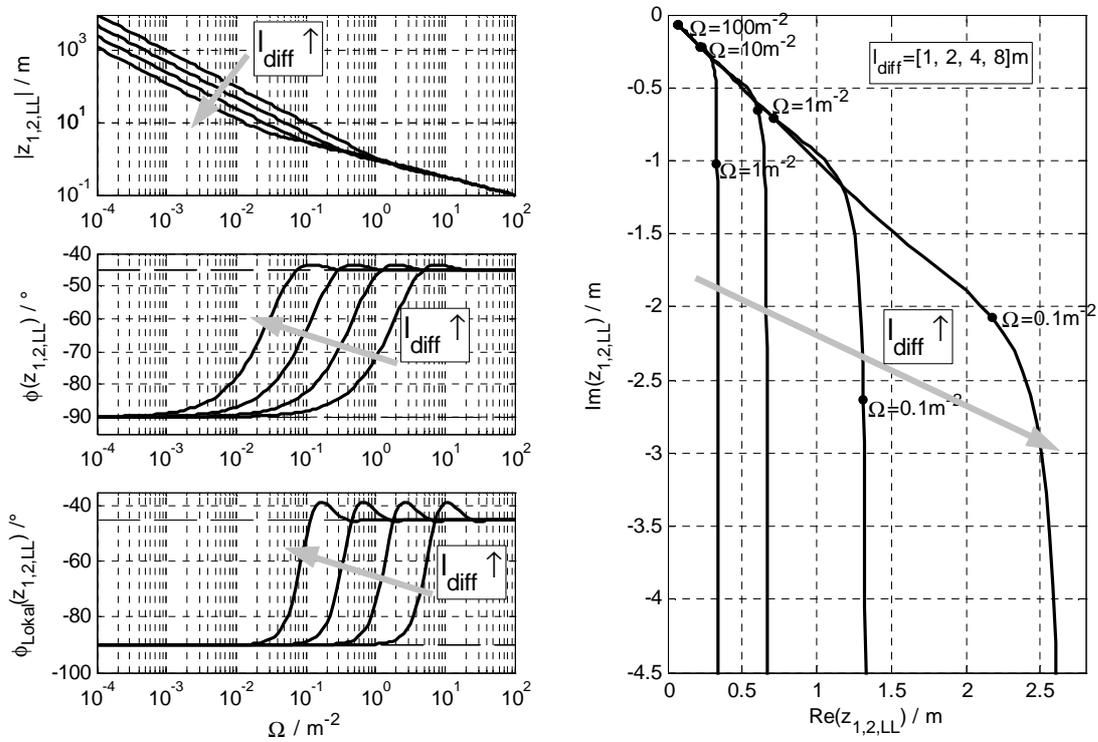


Abbildung 3.16 : Frequenzgang und Ortskurve von $z_{1,2,LL}$

3.1.6 Batteriemodelle

Batteriemodelle werden durch Kombination und Erweiterung von Modellen von Elektroden und galvanischen Zellen gebildet. Zwei verschiedene Vorgehensweisen sind anzutreffen. Für jede der beiden Elektroden einer galvanischen Zelle kann ein separates Modell verwendet werden, so das sich durch deren Serienschaltung und das Hinzufügen von Modellen für den Elektrolyten und induktive Effekte das Modell der Zelle ergibt. Dieses Vorgehen verursacht Mehrdeutigkeiten bei der Parameteroptimierung und wird daher nur in wenigen Fällen angewendet. Sinnvoll ist die Verwendung des Modells mit zwei Elektroden dann, wenn bei bekannten Modellparameterwerten Verhaltenssimulationen durchgeführt werden sollen oder wenn Messungen mit einer Referenzelektrode durchgeführt werden können [74], [75]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, lediglich ein Elektrodenmodell zu verwenden. In diesem Fall sind Modelle für den Elektrolyten und induktive Effekte hinzuzufügen und gegebenenfalls Korrekturglieder oder ein weiteres vereinfachtes Elektrodenmodell zu berücksichtigen. Für den Fall, dass nur ein Elektrodenmodell verwendet wird, ist zu beachten, dass die durch Parameteroptimierung bestimmten Modellparameterwerte eine Kombination der Modellparameterwerte beider Elektroden sein können, je nach dem, wie ähnlich die Modellparameterwerte der einzelnen Elektroden sind. Modelle für elektrische Batterien, welche aus mehreren Zellen bestehen, sind meist identisch mit Modellen für eine galvanische Zelle (siehe auch Anhang A.2).

3.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist ein Verfahren, das in vielen Gebieten angewendet wird, um das dynamische Verhalten von Systemen zu beschreiben oder Systemparameter zu bestimmen. Insbesondere dort, wo periodische Vorgänge untersucht werden sollen, wird die Impedanzspektroskopie eingesetzt. Es kann sich dabei beispielsweise um mechanische, fluidische, thermische, akustische, elektromagnetische oder elektrische Vorgänge handeln. Die Aufzählung kann beliebig erweitert werden.

Abbildung 3.17 verdeutlicht allgemein die Schritte, die betrachtet werden müssen, wenn die Methode der Impedanzspektroskopie verwendet wird. Durch Verknüpfen von Systemmodell und Messdaten können die Modellparameter des zu untersuchenden Systems bestimmt werden. Aus den Modellparametern lassen sich nun relevante Informationen extrahieren. In der Praxis bestehen zwischen den Schritten Interaktionen, die in Abbildung 3.17 aus Gründen der Einfachheit nicht dargestellt sind. So sind beispielsweise für eine möglichst gute Modellierung bereits Messungen des Impedanzspektrums notwendig. Außerdem muss das Modell betrachtet werden, um ein geeignetes Verfahren zur Messung zu wählen.

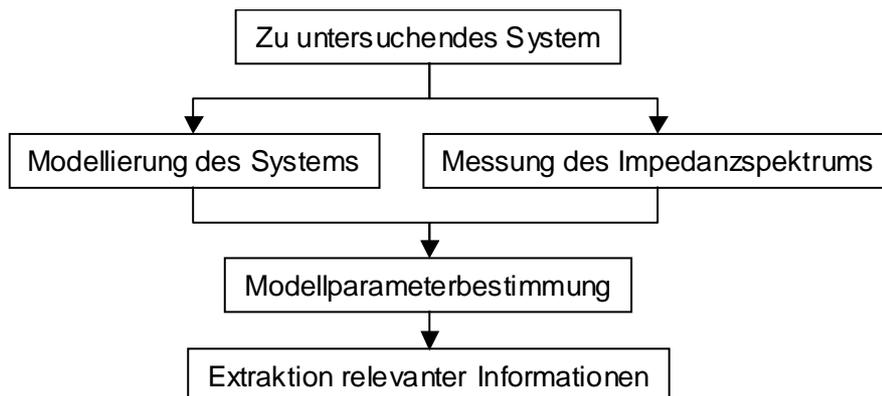


Abbildung 3.17 : Prinzipielle Vorgehensweise zur Anwendung der Impedanzspektroskopie

In dieser Arbeit handelt es sich schwerpunktmäßig um periodische, elektrische Vorgänge. Diese werden genutzt, um Parameter von elektrischen Batterien, also elektrischen oder genauer elektrochemischen Systemen, zu bestimmen. In den folgenden Abschnitten soll deshalb dargestellt werden, welche Gesichtspunkte speziell bei der Analyse und Interpretation von Impedanzspektren elektrochemischer Systeme betrachtet werden müssen [76]. Elektrochemische Systeme im engeren Sinne können einzelne Elektroden, galvanische Zellen oder elektrische Batterien sein.

3.2.1 Verfahren zur Messung von Impedanzspektren elektrischer Systeme

Diese Untersuchung des Standes der Technik zu den Messverfahren für Impedanzspektren soll im Besonderen dazu dienen, ein geeignetes Messverfahren für das zu entwerfende Verfahren zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien auszuwählen. Daher werden im Folgenden nur Messverfahren diskutiert, die einen engen Bezug zu elektrochemischer Modellierung aufweisen, weshalb nicht alle der in 2.2.1 auf Seite 13 genannten Verfahren betrachtet werden. Wichtige Kriterien sind eine kurze Messdauer und die gute Automatisierbarkeit.

Abgleichverfahren

Abgleichverfahren basieren auf dem Abgleich einer Schaltung nach bestimmten Bedingungen. Ist die Abgleichbedingung erfüllt, kann anhand des am bekannten Element eingestellten Wertes die Impedanz eines unbekannten Elements bestimmt werden. Das Brückenabgleichverfahren und das Resonanzverfahren ist in diese Gruppe einzuordnen. Abbildung 3.18 zeigt die entsprechenden Schaltungen.

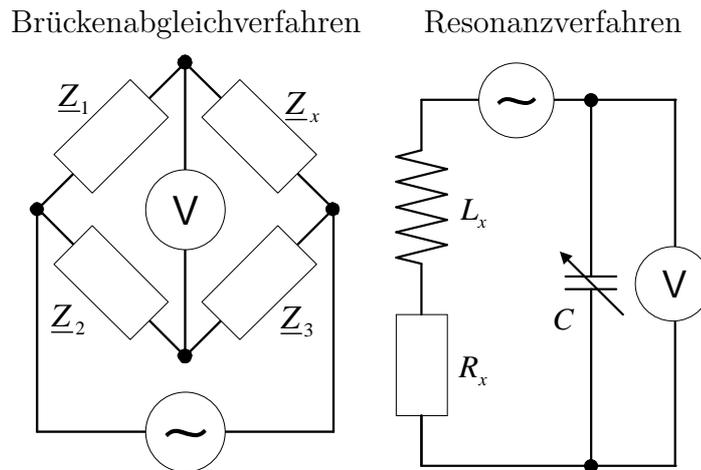


Abbildung 3.18 : Messschaltungen von Abgleichverfahren zur Impedanzmessung nach [77]

Beim Brückenabgleichverfahren werden die Impedanzen Z_1 , Z_2 und Z_3 so eingestellt, dass das Voltmeter keinen Ausschlag mehr zeigt. Die unbekannte Impedanz Z_x ergibt sich dann aus der Abgleichbedingung der Brückenschaltung. Beim Resonanzverfahren wird der einstellbare Kondensator so eingestellt, dass das Voltmeter maximalen Ausschlag zeigt. Aus dem eingestellten Kapazitätswert und der abgelesenen Spannung können anhand der Gleichungen für Güte und Resonanzfrequenz eines Schwingkreises die unbekannt Elemente R_x und L_x bestimmt werden. Das Prinzip ist insofern erweiterbar, als dass sich mit einer einstellbaren Induktivität eine unbekannte Kapazität bestimmen lässt. In der Praxis haben diese Verfahren heute nur eine geringe Bedeutung, da andere Verfahren leichter automatisierbar sind.

Strom-Spannungs-Messung

Die Strom-Spannungs-Messung ist das am weitesten verbreitete Verfahren. Verschiedene Prinzipien der Strom-Spannungs-Messung unterscheiden sich durch verschiedene Stromsensoren, verschiedene Testsignale und verschiedene Signalverarbeitungsalgorithmen. Ein weiterer Unterschied betrifft den Frequenzbereich, in dem Messungen durchgeführt werden sollen. Obwohl die Messprinzipien weitgehend unabhängig vom Frequenzbereich anwendbar sind, weist die Implementierung des gleichen Messprinzips für niedrige und für hohe Frequenzen deutliche Unterschiede auf. Dieser Gesichtspunkt soll jedoch nicht weiter verfolgt werden. Tabelle 3.3 gibt einen vergleichenden Überblick über Prinzipien, die Strom-Spannungs-Messung zur Messung des Impedanzspektrums verwenden.

Tabelle 3.3 : Verschiedene Prinzipien mit Strom-Spannungs-Messung zur Messung von Impedanzspektren

Messprinzip	Stromsensor	Testsignal	Signalverarbeitung
Direkte Messung mit AD-Umsetzer	<ul style="list-style-type: none"> • Widerstand • Hallsensor • (Transformator) 	beliebig	<ul style="list-style-type: none"> • DFT • Laplacetransformation
Messung mit dem Oszilloskop	<ul style="list-style-type: none"> • Widerstand • Hallsensor • (Transformator) 	Sinus	<ul style="list-style-type: none"> • Lissajoufiguren
Automated frequency response analysis (FRA)	<ul style="list-style-type: none"> • Widerstand • Hallsensor • (Transformator) 	Sinus	<ul style="list-style-type: none"> • analoge Multiplikation • Effektivwertmessung
Auto balancing bridge method	<ul style="list-style-type: none"> • Operationsverstärkerschaltung 	Sinus	<ul style="list-style-type: none"> • Effektivwertmessung • Nulldurchgangsdetektion • Division und Subtraktion

Die Messung nach dem Prinzip der frequency response analysis beruht auf der Bestimmung von Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz durch Multiplikation der Systemantwort mit um 90° phasenverschobenen Sinussignalen. Zur Bestimmung der Werte von Real- und Imaginärteil ist dann ausschließlich eine Effektivwertmessung der Produktsignale notwendig. Das auto balancing bridge Verfahren beruht auf dem Anlegen einer bekannten sinusförmigen Spannung an das Messobjekt und der Strommessung mit einer Operationsverstärkerschaltung. Ausserdem wird der Nulldurchgang des Stromes detektiert. Aus den Effektivwerten von Strom und Spannung und der Phasenverschiebung der Nulldurchgänge von Strom und Spannung ergibt sich direkt die komplexe Impedanz. Für diese beiden Verfahren ist keine digitale Signalverarbeitung erforderlich [78], [77]. Der Nachteil der Verfahren besteht darin, dass nur Sinussignale zur Messung in Frage kommen und die Analyse von Nichtlinearitäten nicht möglich ist. Die Messung von Lissajoufiguren ist ein sehr altes Verfahren, das heute lediglich für einfache Messungen gebraucht wird. Das Verfahren ist ebenfalls auf die Ver-

wendung von Sinussignalen angewiesen. Die direkte Messung von Strom und Spannung mit anschließender digitaler Signalverarbeitung ist heute das Verfahren der Wahl, wenn es sich um Frequenzbereiche handelt, in denen Analog-Digital-Umsetzer mit der geforderten Genauigkeit genutzt werden können. Es bietet die größte Vielfalt an Testsignalen und Algorithmen zur Signalauswertung. In [79] werden beispielsweise verschiedene Signale in Verbindung mit der Fast-Fourier-Transformation auf ihre Eignung zur Messung von Impedanzspektren untersucht. Die Messungen mit mehrfrequenten Signalen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, zeigt die besten Ergebnisse. In [80] wird die Anwendung der Laplace-Transformation zur weiteren Verkürzung der Messzeit gegenüber der Messung mit mehrfrequenten Sinussignalen gezeigt. Dieses Verfahren nutzt lineare oder nichtlineare Parameteroptimierungsverfahren, um aus dem zeitlichen Verlauf der Systemanregung und der Systemantwort die Parameter eines zu Abbildung 3.19 ähnlichen Ersatzschaltbildes zu bestimmen, was zur Berechnung des Impedanzspektrums genutzt wird.

Netzwerkanalyse

Die Netzwerkanalyse zur Messung von Impedanzspektren nutzt die Messung von Reflektionsfaktoren oder S-Parametern und deren anschließende Transformation in Impedanzen. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Messung von Impedanzspektren bei hohen Frequenzen [77].

3.2.2 Konsistenzprüfung gemessener Impedanzspektren mit Messmodellen

Die Konsistenzprüfung gemessener Impedanzspektren soll nachweisen, dass die gemessenen Impedanzspektren die Grundsätze der Linearität, Stabilität, Stationarität und Kausalität nicht verletzen. Basierend auf der Kramers-Kronig-Transformation, die Real- und Imaginärteil der Übertragungsfunktion eines linearen, kausalen und stabilen dynamischen Systems in Beziehung setzt, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein.

$$Z_{Im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{Re}(x) - Z_{Re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.76)$$

$$Z_{Re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{Im}(x) - \omega Z_{Im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.77)$$

Da diese Integrale in der Praxis für reale Messdaten nicht lösbar sind, weil Messdaten nur in einem begrenztem Frequenzbereich vorliegen, muss ein anderer Ansatz gewählt werden. In [81] werden die Integrale nach Gleichung (3.76) auf Summen zurückgeführt und daraus die Struktur des zufälligen Fehlers einer Messung ermittelt. Das Verfahren benötigt eine geeignete wählende Gewichtsfunktion. In [82] wird näher auf den Umstand eingegangen, dass der Frequenzbereich, in dem Messungen vorliegen, begrenzt ist und somit die numerische Lösung der

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Integrale nach Gleichung (3.76) nur näherungsweise möglich ist. Zur Konsistenzprüfung wird daher vorgeschlagen, die Messdaten durch Polynome zu extrapolieren, um eine Integration bis ∞ zu ermöglichen oder den Bereich, in dem die Konsistenzprüfung durchzuführen ist, auf einen Ausschnitt des Frequenzbereichs in dem Messwerte vorliegen zu begrenzen. Aufgrund starker Abweichungen dieses Ansatzes durch die Extrapolation wurde in [83] ein Verfahren vorgeschlagen, welches die Ersatzschaltung nach Abbildung 3.19 aus einer Reihenschaltung mehrerer Parallelschaltungen einer Kapazität und eines Widerstandes verwendet. Für diese Ersatzschaltung wurde der Begriff Messmodell geprägt. Da eine solche Parallelschaltung linear, stabil und kausal ist, ist auch die Reihenschaltung mehrerer Parallelschaltungen linear, stabil und kausal, die zur mathematischen Modellierung von Impedanzspektren und schließlich zur Konsistenzprüfung dient. Die Werte der Zeitkonstanten werden im Verlauf der Konsistenzprüfung mit nichtlinearer Parameteroptimierung ermittelt. In [84] wird ein Verfahren zur Berechnung von Fehlerintervallen vorgeschlagen, um dem begrenzten Frequenzintervall Rechnung zu tragen. Am Rand des Frequenzbereichs ergeben sich bei Anwendung dieses Verfahrens größere Fehlerintervalle als in der Mitte des Frequenzbereichs. All diese Verfahren erfordern einen großen Umfang an Konfigurationsparametern. Eine sehr elegante Möglichkeit besteht daher darin anzunehmen, die Zeitkonstanten der Ersatzschaltung nach Abbildung 3.19 sind homogen im untersuchten Frequenzbereich verteilt [85]. Es ist lediglich ein Konfigurationsparameter, die Anzahl der Grenzfrequenzen pro Dekade, zu wählen, wodurch die automatisierte Anwendung in der Praxis sehr einfach ist. Daher sollen zu diesem Verfahren einige weitere Betrachtungen angestellt werden.

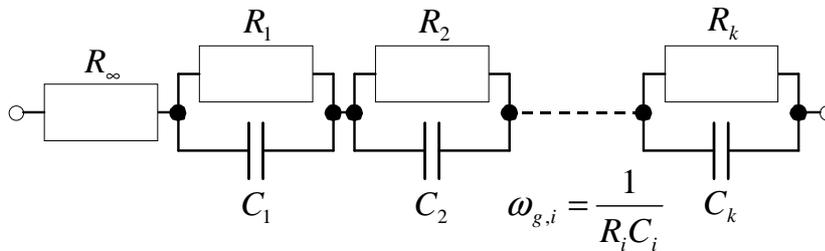


Abbildung 3.19 : Ersatzschaltbild eines Systems zur Konsistenzprüfung gemäß der Kramers-Kronig-Transformation nach [86]

Die Impedanz des in Abbildung 3.19 dargestellten Systems berechnet sich gemäß folgender Gleichung.

$$\underline{Z}_{KK}(\omega) = R_{\infty} + \sum_{i=1}^k \frac{R_i}{\frac{j\omega}{\omega_{g,i}} + 1}, \quad \omega_{g,i} = \frac{1}{R_i C_i} \quad (3.78)$$

Gleichung (3.78) lässt sich auch als lineares Gleichungssystem darstellen wenn angenommen

wird, dass die Impedanz \underline{Z}_{KK} an n Frequenzpunkten bestimmt werden soll.

$$\begin{bmatrix} \underline{Z}_{KK}(\omega_1) \\ \underline{Z}_{KK}(\omega_2) \\ \vdots \\ \underline{Z}_{KK}(\omega_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{j\omega_1 + 1} & \frac{1}{j\omega_1 + 1} & \cdots & \frac{1}{j\omega_1 + 1} \\ \omega_{g,1} & \frac{1}{j\omega_2 + 1} & \frac{1}{j\omega_2 + 1} & \cdots & \frac{1}{j\omega_2 + 1} \\ \vdots & \omega_{g,1} & \omega_{g,2} & \ddots & \omega_{g,k} \\ 1 & \frac{1}{j\omega_n + 1} & \frac{1}{j\omega_n + 1} & \cdots & \frac{1}{j\omega_n + 1} \\ \omega_{g,1} & \omega_{g,2} & \omega_{g,k} & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_\infty \\ R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_k \end{bmatrix} \quad (3.79)$$

$$\vec{\underline{Z}}_{KK} = \underline{X}' \vec{R}$$

Um die Konsistenzprüfung für ein gemessenes Impedanzspektrum \underline{Z}_{Mess} durchzuführen, muss ein lineares, komplexwertiges Optimierungsproblem nach Gleichung (3.80) so gelöst werden, dass der Fehler \vec{e}' minimal wird. Die Grenzfrequenzen der RC-Glieder $\omega_{g,j}$ werden dazu entsprechend dem Frequenzbereich, in dem Impedanzmessungen vorliegen, so gewählt, dass sich eine logarithmische Skalierung mit etwa 7 Grenzfrequenzen pro Dekade ergibt [87]. Unter dieser Voraussetzung lassen sich alle Elemente der Matrix \underline{X}' zahlenmäßig berechnen.

$$\vec{\underline{Z}}_{Mess} = \underline{X}' \vec{R} + \vec{e}' \quad (3.80)$$

Zur Lösung des linearen, komplexwertigen Optimierungsproblems wird im Folgenden eine neuartige Methode vorgeschlagen, die von der Methode nach [86] abweicht. In [86] dient der Realteil des gemessenen Impedanzspektrums zur Berechnung der Ersatzschaltbildparameter. Anhand des Erstschaftbildes wird dann der Imaginärteil berechnet und mit dem Imaginärteil des gemessenen Impedanzspektrums zur Konsistenzprüfung verglichen. Hier sollen sowohl Real- als auch Imaginärteil des gemessenen Impedanzspektrums zur Berechnung der Ersatzschaltbildparameter genutzt werden. Zur Konsistenzprüfung dient dann der Vergleich des berechneten Impedanzspektrums des Ersatzschaltbildes mit dem gemessenen Impedanzspektrum. Sowohl sowohl Real- als auch Imaginärteil können so gleichzeitig zur Konsistenzprüfung genutzt werden. Das lineare, komplexwertige Optimierungsproblem nach Gleichung (3.80) lässt sich in ein lineares, reellwertiges Optimierungsproblem überführen, welches durch eine einfache Matrixinversion lösbar ist. Durch Übereinanderstellen von Real- und Imaginärteil des Vektors $\vec{\underline{Z}}_{Mess}$ und der Matrix \underline{X}' lässt sich ein neuer, reellwertiger Vektor $\vec{\underline{Z}}_{Mess}$ und eine neue, reellwertige Matrix X erzeugen. Es ergibt sich das folgende lineare, reellwertige Optimierungsproblem.

$$\begin{bmatrix} Re(\vec{\underline{Z}}_{Mess}) \\ Im(\vec{\underline{Z}}_{Mess}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Re(\underline{X}') \\ Im(\underline{X}') \end{bmatrix} \vec{R} + \begin{bmatrix} Re(\vec{e}') \\ Im(\vec{e}') \end{bmatrix} \quad (3.81)$$

$$\vec{\underline{Z}}_{Mess} = X \vec{R} + \vec{e}$$

Der Fehler \vec{e} in Gleichung (3.81) wird minimal, wenn der Vektor \vec{R} nach Gleichung (3.82) berechnet wird. Es ergeben sich sowohl positive als auch negative Komponenten. Den negativen Komponenten kann keine physikalische Bedeutung zugeordnet werden, was auch nicht

erforderlich ist, denn für das Ersatzschaltbild nach Abbildung 3.19 wurde ebenfalls keine physikalische Bedeutung angenommen. Auch auf eine Aussage zur Linearität, Stabilität und Kausalität haben negative Komponenten des Vektors \vec{R} keinen Einfluss, da ein fiktives RC-Glied mit positivem ω_g und negativem R ebenfalls linear, stabil und kausal ist. Instabil wird ein solches System nur, wenn ω_g negative Werte annimmt.

$$\vec{R} = (X^T X)^{-1} X^T \vec{Z}_{Mess} \quad (3.82)$$

Bei bekanntem \vec{R} kann die Konsistenz der Messdaten \vec{Z}_{Mess} durch Umstellen von Gleichung (3.80) und Analyse des Fehlervektors \vec{e}' erfolgen.

$$\vec{e}' = \vec{Z}_{Mess} - X' \vec{R} \quad (3.83)$$

Zeigen Betrag, Real- oder Imaginärteil des Fehlervektors \vec{e}' bei der Darstellung über der Frequenz keinen zufälligen Verlauf, ist von einem systematischen Messfehler auszugehen. Die Messung kann nur eingeschränkt, beispielsweise für eine anschließende Modellparameterextraktion, verwendet werden und ist gegebenenfalls unter anderen Bedingungen zu wiederholen. Zeigen Betrag, Real- oder Imaginärteil des Fehlervektors \vec{e}' bei einzelnen Punkten große Abweichungen vom mittleren Fehler ist von einem zufälligem Messfehler auszugehen, was für eine Ausreißererkennung genutzt werden kann.

3.2.3 Modellierung von Impedanzspektren von Elektroden, galvanischen Zellen und elektrischen Batterien

Da die Vielfalt an Modellen zur Modellierung von Impedanzspektren elektrochemischer Systeme sehr groß ist, sollen für einen besseren Überblick über den Stand des Wissens zunächst einige grundsätzliche Betrachtungen erfolgen. Es soll angenommen werden, dass sich eine Annahme in einem Modellierungsschritt durch ein Lösungsverfahren in ein Modell überführen läßt. Ein oder mehrere Modelle lassen sich dann zu einer neuen Annahme zusammenfassen und in einem weiteren Modellierungsschritt zu einem neuen Modell umformen. Die Hierarchie soll durchlässig sein. So kann jedes hergeleitete Modell auf jeder höheren Hierarchieebene wieder für Annahmen genutzt werden. Annahmen, Lösungsverfahren und Modelle weisen bestimmte Eigenschaften auf, die sich sehr stark unterscheiden können. Von deren Eigenschaften hängt ab, welche Aussagen mit den Modellen getroffen werden können. Die Struktur der Eigenschaften von Annahmen und Modellen unterscheidet sich nicht. Annahmen und Modelle sind, gemäß der Begriffsbildung der Informatik, vom gleichen Typ. Die Eigenschaften von Lösungsverfahren besitzen hingegen eine eigene Struktur. In Tabelle 3.4 sind die entsprechenden Eigenschaften und ihre möglichen Werte aufgeführt. In das dargestellte Schema lassen sich nahezu alle Untersuchungen zur Modellierung von Impedanzspektren elektrochemischer Systeme einordnen. Die untersuchten Modelle werden aufgestellt, um damit verschiedene Aufgaben zu bewältigen, es handelt sich um:

- Materialparameterbestimmung,
- Verhaltensprediktion,
- Zustandsdiagnose / Monitoring,
- Verhaltensbeschreibung.

Tabelle 3.4 : Annahmen, Modelle und Lösungsverfahren: deren Eigenschaften und Beispiele für mögliche Werte

Annahmen und Modelle	
Darstellungsform <ul style="list-style-type: none"> • verbale Beschreibung • Zahlenwerte • Funktionen • Differentialgleichungen und Systeme davon, ggf. als Ungleichungen	Erscheinungsform <ul style="list-style-type: none"> • direkt (wie Darstellungsform) • indirekt (z.B. Ersatzschaltbild, Flussbild, Schnittzeichnung)
Ursprung <ul style="list-style-type: none"> • physikalisch • mathematisch 	örtliche und zeitliche Repräsentation <ul style="list-style-type: none"> • stetig • diskret
Lösungsverfahren	
Komplexität <ul style="list-style-type: none"> • einfache Umformung • analytisch geschlossen • numerisch 	

Im Folgenden sollen die am häufigsten in gleicher Ausprägung auftretenden Modelleigenschaften dargestellt und diskutiert werden. Außerdem wird auf Zusammenhänge zwischen verschiedenen Gruppen eingegangen. Es handelt sich dabei um die folgenden Gruppen:

- Als Ersatzschaltbilder in indirekter Form erscheinende Modelle,
- Als Differentialgleichungen dargestellte Annahmen.

Ersatzschaltbilder werden bevorzugt für Aufgaben wie Verhaltensbeschreibung, Zustandsdiagnose / Monitoring und Verhaltensprediktion genutzt. Differentialgleichungsansätze werden schwerpunktmäßig zur Verhaltensbeschreibung und zur Materialparameterbestimmung genutzt. Die zur Lösung dieser Aufgaben erstellten Modelle sind nicht grundsätzlich verschieden. Es handelt sich oft um Modifikationen, durch die eine problemspezifische Anpassung erreicht wird.

3.2.4 Ersatzschaltbilder zur Modellierung von Impedanzspektren

Ersatzschaltbilder machen den größten Teil der untersuchten Modelle aus. Sie werden für einzelne Elektroden und galvanische Zellen verwendet und seltener für mehrzellige elektrische Batterien. Sie sind in unterschiedlichen Detaillierungsgraden für Elektroden, galvanische Zellen und mehrzellige Batterien aller Zellchemien verfügbar. Tabelle A.4 auf Seite 129 zeigt eine beispielhafte Auswahl von Ersatzschaltbildern, die zur Modellierung von Impedanzspektren verwendet werden. Tabelle 3.5 gibt einen zusammenfassenden Überblick über Elemente, die in Ersatzschaltbildern häufig vorkommen.

Tabelle 3.5 : Übersicht der in Ersatzschaltbildern häufig verwendeten Elemente

Bezeichnung	Berechnung der Impedanz
elektrischer Widerstand	R
elektrostatische Kapazität	$\frac{1}{j\omega C}$
Induktivität	$j\omega L$
Warburgimpedanz	$\sigma'_W \frac{1-j}{\sqrt{\omega}}$, siehe Gleichung (3.35)
allgemeine Warburgimpedanz	$\frac{\sqrt{Z'_1 Z'_q} Z_L + \sqrt{Z'_1 Z'_q} \tanh\left(\sqrt{\frac{Z'_1}{Z'_q}} l_{diff}\right)}{\sqrt{Z'_1 Z'_q} + Z_L \tanh\left(\sqrt{\frac{Z'_1}{Z'_q}} l_{diff}\right)}$, vgl. Gleichung (3.67) und Varianten davon. z.B. $Z_L \rightarrow \infty$ oder $Z_L = 0$
CPE, (in der Literatur häufig Q als Symbol)	$\frac{1}{k_a (j\omega)^\alpha}$ [78, S.39] mit $-1 < \alpha < 1$ und $k_a > 0$ und Varianten davon. z.B. $\frac{1}{(k_a j\omega)^\alpha}$, $k_a \frac{1}{(k_b j\omega)^\alpha}$
Warburgimpedanz mit CPE-Verhalten	$(Z'_1 Z'_q)^\alpha \tanh\left(\left(\frac{Z'_1}{Z'_q}\right)^\alpha l_{diff}\right)$ (vgl. Gleichung (3.68)) oder $(Z'_1 Z'_q)^\alpha \frac{1}{\tanh\left(\left(\frac{Z'_1}{Z'_q}\right)^\alpha l_{diff}\right)}$ (vgl. Gleichung (3.69)), [88]

In den Ersatzschaltbildern ist in nahezu allen Fällen das Randles-Ersatzschaltbild nach Abbildung 3.1 auf Seite 35 oder Modifikationen davon enthalten. Das Randles-Ersatzschaltbild dient zur Modellierung der Elektroden- oder Zellreaktion. Modifikationen erfolgen durch Hinzufügen weiterer Elemente, meist Parallelschaltungen von Widerständen und Kapazitäten, oder Austauschen der vorhandenen Elemente. Modifikationen erfolgen aufgrund verschiedener Motive, die kurz dargestellt werden sollen.

In einigen Fällen soll eine möglichst gute Anpassung zwischen Messdaten und Modell erfolgen, beispielsweise wird im Randles-Ersatzschaltbild aus diesem Grund häufig die Kapazität oder die Warburgimpedanz durch ein CPE ersetzt. Beabsichtigt wird damit die genauere Mo-

dellierung von inhomogenen Materialverteilungen oder die Modellierung von Porosität. Dieser Aspekt steht in engem Zusammenhang zur Modellierung poröser Mischelektroden mit fraktalen Elektrodenmodellen in 3.1.4 auf Seite 41 unter Verwendung eines CPE. In einigen Modellen liegt jedoch ausschließlich eine empirische Motivation für die Verwendung eines CPE zugrunde.

In anderen Fällen ist die Beschreibung zusätzlicher Mechanismen notwendig oder gewünscht, wie beispielsweise der Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagerte Reaktionen an Grenzschichten. Zusätzliche Mechanismen werden durch Parallel-RC-Glieder oder Parallel-R-CPE-Glieder modelliert. In einigen Fällen ist ein Parallel-RC-Glied die exakte physikalische Modellierung des zusätzlich zu betrachtenden Mechanismus. In anderen Fällen ist eine exakte physikalische Modellierung des zusätzlich zu betrachtenden Mechanismus nicht erforderlich. Aus Gründen der Einfachheit wird daher auf Parallel-RC-Glieder oder Parallel-R-CPE-Glieder zurückgegriffen.

Ein ohmscher Reihenwiderstand R_s ist eine wichtige Gemeinsamkeit aller Ersatzschaltbilder. Der Reihenwiderstand dient zur Modellierung aller als rein ohmsch betrachteten Effekte wie beispielsweise Zuleitungen oder Leitfähigkeiten von Elektrolyten. Außerdem enthalten nahezu alle Ersatzschaltbilder eine Induktivität. Diese tritt sowohl in Reihen- als auch in Parallelschaltung mit einem Widerstand auf. Die Reihenschaltung aus einem Widerstand und einer Induktivität ist ein sehr anschauliches Modell. Eine Parallelschaltung aus einem Widerstand und einer Induktivität wird in einigen Fällen genutzt, da Messergebnisse so mit geringeren Abweichungen modelliert werden können. Eine Ursache für Abweichungen zwischen dem anschaulichen Reihenschaltungsmodell und einer Messung können in Fehlern bei der Phasenmessung bei Frequenzen $f > 1 \dots 10kHz$ liegen. Die Messverfahren und Messgeräte sind meist für kleinere Frequenzen optimiert, bei höheren Frequenzen können jedoch sehr kleine Fehlströme beispielsweise in Masseleitungen auftreten, die bei der Strommessung nicht erfasst werden und zu Fehlern von wenigen Grad bei der Phasenmessung führen.

3.2.5 Differentialgleichungsansätze zur Modellierung von Impedanzspektren

Differentialgleichungsansätze werden, im Vergleich zu Ersatzschaltbildern, weniger häufig zur Modellierung von Impedanzspektren angewendet. Zur Modellierung von Impedanzspektren haben Differentialgleichungsansätze dennoch mehrere Anwendungsbereiche, da nicht alle elektrochemischen Mechanismen mit einfachen Ersatzschaltbildern modellierbar sind. Differentialgleichungsansätze dienen unter anderem allgemein der Modellierung poröser Materialsysteme. Konkrete Anwendungsbereiche sind die Modellierung ausgesuchter Materialien sowie die Modellierung von Elektroden und Batterien. Die Mehrzahl verfügbarer Modelle baut auf dem Standardwerk [71] auf. Eine detaillierte Übersicht über Differentialgleichungsansätze zur Modellierung von Impedanzspektren findet sich in Tabelle A.5 auf Seite 132.

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Eine große Mehrzahl von Differentialgleichungsansätzen führt zu eindimensionalen Lösungen. Eindimensionale Systeme sind sehr leicht zu handhaben, da in sehr vielen Fällen analytische Lösungen existieren. Insbesondere bei der Betrachtung von Materialsystemen, die als linear angenommen werden, sind immer analytische Lösungen ableitbar. Lineare, eindimensionale Modelle werden bevorzugt dann angewendet, wenn das Klemmenverhalten eines Systems betrachtet werden soll. Die örtliche und zeitliche Verteilung elektrischer und chemischer Größen innerhalb des Systems ist meist von untergeordnetem Interesse. Zwei- oder mehrdimensionale Modelle werden bevorzugt angewendet, wenn die örtliche Verteilung chemischer Größen im System von Interesse ist. Wie in 3.1.5 auf Seite 43 gezeigt wurde, besteht für lineare, eindimensionale Systeme zwischen physikalisch-chemischen Betrachtungen und Leitungsmodellen ein enger Zusammenhang. Grundsätzlich können alle linearen, eindimensionalen Probleme, die zwei verschiedene leitfähige Phasen aufweisen, auf das Leitungsmodell in Abbildung 3.9 zurückgeführt werden.

Lineare, eindimensionale Modelle haben einige gemeinsame Eigenschaften. Sie weisen für jede leitfähige Phase je einen Pfad auf, der zur Modellierung der Leitfähigkeit einer der beiden Phasen dient. Zwischen beiden Phasen besteht die Möglichkeit zum Ladungsaustausch. Die Ladungsaustauschreaktion wird meist mit dem Randles-Ersatzschaltbild oder Modifikationen davon modelliert, die bereits in 3.2.4 auf Seite 64 beschrieben wurden. Zur exakten physikalischen Modellierung des Ladungsaustauschs ist neben der Ladungsaustauschreaktion selbst der geometrische Aufbau zu betrachten. Für eine anschauliche Erklärung soll auf Abbildung 3.3 verwiesen werden. Bei der Berechnung der Impedanz ist unter anderem die Oberfläche relevant, an der die Ladungsaustauschreaktion ablaufen kann. Zur Beschreibung dieser Oberfläche dient der Parameter a [m^2/m^3] in Gleichung (3.57). Außerdem kann die räumliche Verteilung der Porosität oder, äquivalent dazu, die Verteilung der Partikelgrößen von Interesse sein. Eine mögliche Betrachtung ist in [57] ausgeführt. Zur Modellierung der Leitfähigkeit beider Phasen finden ohmsche Modelle Anwendung. Bei der Berechnung der Leitfähigkeit jeder einzelnen Phase im Stoffgemisch werden die Leitfähigkeiten der ungemischten Phasen, sowie deren Volumenanteile im Stoffgemisch berücksichtigt [89], [90, S. 463]. Außerdem kann die Verteilung des Volumenanteils beider Phasen im Gemisch berücksichtigt werden.

Bei der Anwendung analytischer Lösungen von Differentialgleichungsansätzen für die Modellparameterextraktion sind weitere Gesichtspunkte zu betrachten. Wie in 3.1.5 auf Seite 45 gezeigt wurde, führen bei der Betrachtung des Klemmenverhaltens eines Systems mehrere Modellparametersätze zu identischem Klemmenverhalten. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass nicht alle Technologieparameter durch Modellparameterextraktion bestimmbar sind. Es lassen sich lediglich Verhältnisse zwischen Parametern bestimmen oder es sind Annahmen für Zahlenwerte einiger Modellparameter zu treffen. Ein weiterer Gesichtspunkt betrifft die Modellierung vom Impedanzspektralen bei hohen Frequenzen. Wie die Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen, nähert sich der lokale Anstieg für hohe Frequenzen asymptotisch an $\phi_{Lokal} = -45^\circ$ an. Diese Annäherung ist sowohl für einzelne Elektroden als auch für galvanische Zellen nur näherungsweise zu beobachten. Eine geschlossene Lösung zur Beschreibung dieser Abweichung

wurde bisher noch nicht gefunden. Ein möglicher Ansatz ist die Anwendung fraktaler Elektrodenmodelle, auf die in 3.1.4 auf Seite 41 eingegangen wurde.

3.2.6 Neue Betrachtungen zu Nichtlinearitäten am Beispiel der Durchtrittsreaktion und des beobachtbaren Impedanzspektrums

Zur Messung von Impedanzspektren werden Messsignale stets so gewählt, dass der Grundsatz der Linearität nicht verletzt wird. Dieses Vorgehen erlaubt jedoch nicht die Untersuchung nichtlinearer Eigenschaften des betrachteten Systems. An Elektroden bieten sich jedoch auch nichtlineare Eigenschaften an, um zur Zustandsdiagnose genutzt zu werden, beispielsweise um Informationen über den Durchtrittsfaktor α oder den Diffusionsgrenzstrom zu ermitteln. Am Beispiel einer Parallelschaltung aus einer linearen Doppelschichtkapazität und einem nichtlinearen Durchtrittswiderstand, die Durchtrittsreaktion ist häufig der stärkste nichtlineare Mechanismus, sollen die Zusammenhänge verdeutlicht werden. Die Herleitung des nichtlinearen Durchtrittswiderstands erfolgt aus Gleichung (3.16). Für eine solche Parallelschaltung beschreibt die folgende Differentialgleichung den Zusammenhang zwischen Elektrodenüberspannung η und dem Strom durch die Elektrode für den Fall, dass das System mit einem sinusförmigen Signal angeregt wird.

$$I_0 \cos(\omega t) = C_D \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{1}{R_D \frac{nF}{RT}} \left(e^{\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right), \quad (3.84)$$

mit $\frac{nF}{RT} \approx \frac{1}{25mV}$ bei $20^\circ C$

Diese nichtlineare Differentialgleichung 1. Ordnung lässt sich beispielsweise mit dem Verfahren nach Runge-Kutta numerisch lösen. Bei verschiedenen Frequenzen lässt sich der zeitliche Verlauf der Überspannung $\eta(t)$ berechnen. Durch Fouriertransformation lassen sich aus $\eta(t)$ bei verschiedenen Frequenzen das Impedanzspektrum aus der Grundschwingung und die Klirrfaktoren 2. und 3. Ordnung aus der 2. und 3. Oberschwingung bestimmen. Der Klirrfaktor ist das Verhältnis der Amplitude der betrachteten Oberschwingung zur Amplitude der Grundschwingung (vergleiche 4.1.2, S. 74). Abbildung 3.20 zeigt ein Simulationsergebnis.

Erwartungsgemäß ergibt die in Abbildung 3.20 dargestellte Simulation ausgeprägte Klirrfaktoren ($k_2 = 0.076$, $k_3 = 0.0415$) für Frequenzen unterhalb der Grenzfrequenz des linearen RC-Gliedes $f_g = 1.59Hz$. Bei kleinen Frequenzen überwiegt die Wirkung des nichtlinearen Durchtrittswiderstandes, bei hohen Frequenzen hingegen überwiegt die Wirkung der linearen Doppelschichtkapazität. Für hohe Frequenzen fällt der Klirrfaktor k_2 um Faktor 100 pro Dekade und der Klirrfaktor k_3 um Faktor 1000 pro Dekade. Der beobachtbare Durchtrittswiderstand ist erwartungsgemäß kleiner als der lineare Durchtrittswiderstand, da es sich bei der betrachteten Kennlinie des nichtlinearen Durchtrittswiderstandes um eine streng monoton steigende Funktion mit positiver Krümmung für positive Überspannungen und negativer

KAPITEL 3. ELEKTROCHEMISCHE MODELLIERUNG

Krümmung für negative Überspannungen handelt. Der beobachtbare Durchtrittswiderstand beträgt $R_{D,beo} = 0.087\Omega$.

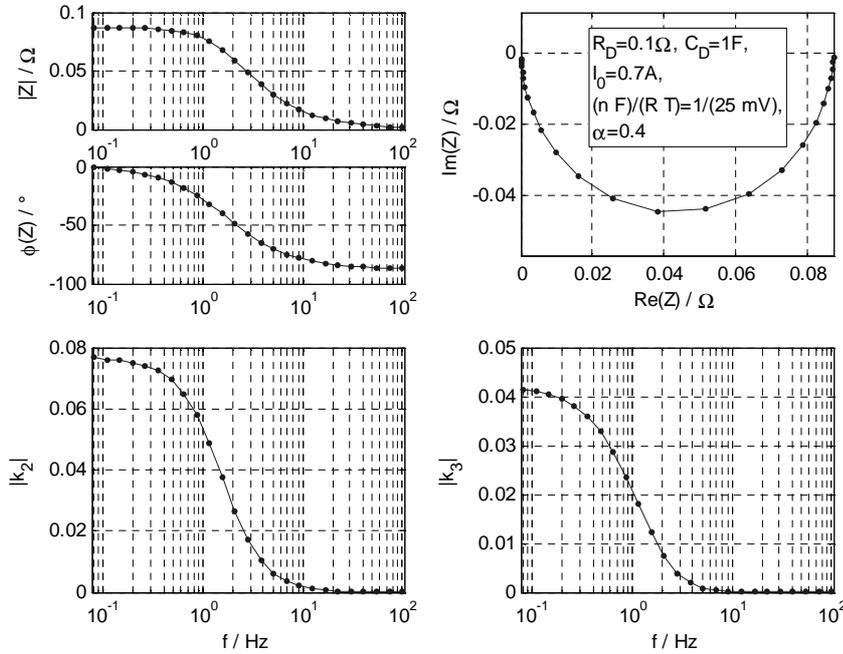


Abbildung 3.20 : Simulation des Verhaltens einer Elektrode unter Berücksichtigung der nichtlinearen Durchtrittsreaktion und der Doppelschichtkapazität

Die durch numerische Simulation errechneten Werte der Klirrfaktoren und des beobachtbaren Durchtrittswiderstandes lassen sich zusätzlich analytisch durch Taylorentwicklung des nichtlinearen Durchtrittswiderstandes abschätzen.

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{R_D \left(\frac{nF}{RT}\right)} \left(e^{\alpha \left(\frac{nF}{RT}\right) \eta} - e^{-(1-\alpha) \left(\frac{nF}{RT}\right) \eta} \right) \\
 &\approx \frac{1}{6} \frac{\left(\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 - 3 \left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \alpha + 3 \alpha^2 \left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \right) \eta^3}{R_D} + \frac{1}{6} \frac{\left(-3 \left(\frac{nF}{RT}\right) + 6 \alpha \left(\frac{nF}{RT}\right) \right) \eta^2}{R_D} + \frac{\eta}{R_D}
 \end{aligned}
 \tag{3.85}$$

Unter der Annahme, dass $\eta = \eta_0 \cos(\omega t)$ ist, lassen sich durch Auflösen der quadratischen und kubischen Terme die Amplitude der Grundfrequenz sowie die Amplituden der Oberschwingungen und daraus der beobachtbare Durchtrittswiderstand und die Klirrfaktoren berechnen. Es ergeben sich die folgenden Zusammenhänge.

$$\begin{aligned}
 R_{D,beo} &= 8 \frac{R_D}{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 - 3\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 \alpha + 3\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 \alpha^2 + 8} = 32 \frac{R_D}{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 + 32} \Big|_{\alpha=0.5} \\
 k_2 &= 2 \frac{\left(\frac{nF}{RT}\right) \eta_0 (2\alpha - 1)}{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 - 3\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 \alpha + 3\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 \alpha^2 + 8} = 0 \Big|_{\alpha=0.5} \\
 k_3 &= 1/3 \frac{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 (1 + 3\alpha^2 - 3\alpha)}{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 - 3\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 \alpha + 3\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 \alpha^2 + 8} = 1/3 \frac{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2}{\left(\frac{nF}{RT}\right)^2 \eta_0^2 + 32} \Big|_{\alpha=0.5} \\
 & \hspace{15em} (3.86)
 \end{aligned}$$

Für die in Abbildung 3.20 verwendeten Werte zur numerischen Simulation ergeben sich gemäß Gleichung (3.86) die Werte $R_{D,beo} = 0.0838\Omega$, $k_2 = -0.0984$, $k_3 = 0.0539$. Die Abweichungen zwischen den analytisch berechneten und numerisch simulierten Werten betragen für das dargestellte Beispiel etwa 5% für den beobachtbaren Durchtrittswiderstand und etwa 20% für die Klirrfaktoren. Für andere Zahlenwerte, die ähnlich starke Nichtlinearitäten verursachen, ergeben sich ähnliche Zahlenwerte. Bei abnehmender Nichtlinearität ergibt sich eine bessere Genauigkeit. Die Ergebnisse erlauben somit auch bei starken Nichtlinearitäten die Bestimmung der Größenordnung von Klirrfaktoren und des beobachtbaren Durchtrittswiderstandes. Die Ursache für diese Abweichungen liegt im Vorgehen zur analytischen Berechnung der Klirrfaktoren. Die analytische Berechnung der Klirrfaktoren erfolgt an der Strom-Überspannungskennlinie des nichtlinearen Durchtrittswiderstandes. Die numerische Simulation hingegen erfolgt an der inversen Strom-Überspannungskennlinie des nichtlinearen Durchtrittswiderstandes. Zur Konsistenzprüfung der Simulationsergebnisse und zur Beurteilung der Konsistenz von Messergebnissen reicht diese Genauigkeit jedoch aus. Bei Messungen von Impedanzspektren an elektrischen Batterien werden stets Messungen an zwei oder mehreren Elektroden durchgeführt, so dass das Messergebnis eine Überlagerung von Impedanzen ist. Nichtlinearitäten überlagern sich ebenfalls oder löschen sich gegebenenfalls im Messergebnis sogar aus. Für die praktische Anwendung ist eine Abschätzung der Größenordnung von Nichtlinearitäten daher ausreichend. Diese Ergebnisse lassen sich nutzen, um Veränderungen nichtlinearer Eigenschaften beispielsweise in Abhängigkeit von Alterungsmechanismen zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse genutzt, um die gemessene Frequenzabhängigkeit von Nichtlinearitäten qualitativ zu bewerten (siehe 5.1.2, S. 92).

3.2.7 Problematik der Modellparameteroptimierung

Aussagekräftige Informationen über ein untersuchtes System basieren in allen Forschungsgebieten neben einer möglichst präzisen Modellierung und genauen Messergebnissen ebenso auf einer effizienten Strategie zur Modellparameteroptimierung. Für lineare Optimierungsprobleme stehen zu diesem Zweck Algorithmen bereit, welche analytisch beweisbare, optimale

Ergebnisse liefern. Für nichtlineare Optimierungsprobleme stehen ebenfalls eine Vielzahl an Algorithmen zur Verfügung. Deren Anwendbarkeit ist jedoch, verglichen mit linearen Optimierungsalgorithmen, häufig komplexer. Im Zusammenhang mit der Impedanzspektroskopie wird das Levenberg-Marquardt-Verfahren besonders häufig genutzt. Bei geeigneter Wahl der Startparameter konvergiert das Verfahren sehr schnell in Richtung des steilsten Abstiegs und erlaubt ebenso eine genaue Suche in der Nähe des Minimums [87]. Das Gauß-Newton-Verfahren erreicht einen möglichst schnellen Abstieg. Durch eine Trust-Region-Modifikation des Gauß-Newton-Verfahrens entsteht das Levenberg-Marquardt-Verfahren und damit die Möglichkeit zur genauen Suche in der Nähe des Minimums [91]. Das Levenberg-Marquardt-Verfahren ist in zahlreichen Softwaretools implementiert und kann daher sehr leicht angewendet werden. Implementierungen, die auch für Berechnungen mit komplexen Zahlen genutzt werden können, finden sich beispielsweise in den Programmen Equivcrt, LEVMW, MATLAB, Maple und microcal origin.

Da das Gauß-Newton-Verfahren und das Levenberg-Marquardt-Verfahren in der praktischen Anwendung häufig nur lokale Optima bestimmen und das Ergebnis außerdem sehr stark von der Wahl der Startwerte abhängt, werden neben diesen deterministischen Optimierungsverfahren in geringerem Umfang stochastische Optimierungsverfahren für die Impedanzspektroskopie verwendet. Besonders aufgrund der Robustheit gegenüber Störungen wie beispielsweise Rauschen finden stochastische Optimierungsverfahren viele andere Anwendungsbereiche [92]. Stochastische Optimierungsverfahren können in zwei verschiedene Klassen eingeteilt werden:

- lokale Suche,
- populationsbasierte Suche.

Lokale Suchverfahren sind vergleichbar mit deterministischen Optimierungsverfahren. Aus einem Parametervektor wird unter Verwendung stochastischer Verfahren ein im Mittel besserer Parametervektor bestimmt. Der Unterschied zu deterministischen Optimierungsverfahren besteht im Verfahren zur Wahl des Parametervektors für den nächsten Optimierungsschritt. Populationsbasierte Suchverfahren verwenden eine Menge von Parametervektoren und erzeugen aus einer Teilmenge dieser Menge mit stochastischer Verfahren eine im Mittel bessere, neue Menge von Parametervektoren. In der Impedanzspektroskopie ist die Anwendung stochastischer Optimierungsverfahren noch nicht weit verbreitet. Zu nennen sind beispielsweise populationsbasierte Suchverfahren in [93] und [94].

Kapitel 4

Entwicklung eines modellbasierten Verfahrens zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien

Das zu entwickelnde Zustandsdiagnoseverfahren soll die bekannte und häufig angewendete Methode nutzen, nach der auf die Messung der Systemeigenschaften die Parameteroptimierung von Modellen und anschließend die Extraktion und Bewertung der in den Modellparametern enthaltenen Informationen folgt. Die dazu nötigen Bausteine werden auf der Grundlage der in 2.3 auf Seite 25 dargestellten Anforderungen mit Hilfe der in Kapitel 3 dargestellten Modellierungsergebnisse abgeleitet. Abschließend wird kurz skizziert, wie das vorgeschlagene Verfahren vereinfacht werden kann, um in ein kostengünstiges System implementiert zu werden.

4.1 Messdatenanalyse

4.1.1 Messung und Berechnung von Impedanzspektren

Zur Messung von Impedanzspektren innerhalb kurzer Messdauern sind mehrere Verfahren verfügbar (siehe 3.2.1 auf Seite 58). Die Verwendung mehrfrequenter Sinussignale und die Anwendung der Laplace-Transformation sollen näher betrachtet und kurz gegenübergestellt werden. Die Anwendung der Laplacetransformation ermöglicht derzeit die kürzesten Messdauern, erfordert jedoch die Anwendung von Optimierungsverfahren [80]. Die Messdauer mit mehrfrequenten Sinussignalen ist länger, im Vergleich zu reinen Sinussignalen aber immer noch kurz [79]. Da beide Messverfahren für Impedanzspektren unter den in dieser Arbeit gestellten Anforderungen an kurze Messdauer und leichte Automatisierbarkeit miteinander konkurrieren, ist eine Gewichtung erforderlich. Da mit mehrfrequenten Sinussignalen bereits eine deutliche Reduzierung der Messdauer gegenüber reinen Sinussignalen erreichbar ist, soll bei der Auswahl eines Messverfahrens auch der Aspekt der leichten Automatisierbarkeit berücksichtigt und auf

KAPITEL 4. ENTWICKLUNG EINES MODELLBASIERTEN VERFAHRENS ZUR ZUSTANDSDIAGNOSE VON GERÄTEBATTERIEN

die Verwendung von Optimierungsverfahren zur Berechnung von Impedanzspektren verzichtet werden. Es soll daher ein mehrfrequentes Sinussignal zur Messung des Impedanzspektrums verwendet werden, das sich gemäß der folgenden Gleichung berechnen lässt.

$$I(t) = I_0 \sum_i \sin(\omega_i t) \quad (4.1)$$

Die enthaltenen Frequenzen ω_i werden logarithmisch skaliert, so dass sich pro Dekade die gleiche Anzahl an Spektrallinien mit der Amplitude i_0 ergibt. Bei geeigneter Wahl der Frequenzen ist gleichzeitig die Untersuchung von Nichtlinearitäten des Systems möglich [95]. Die Verkürzung der Messzeit gegenüber der aufeinanderfolgenden Messung einzelner Frequenzen wird am Beispiel einer geometrischen Reihe verdeutlicht. Die bezogene Messzeit T/T_0 für den Fall, dass beispielsweise 10 Frequenzen nacheinander gemessen werden gilt die folgende Gleichung.

$$T/T_0 = \sum_{i=0}^{10} \frac{1}{\omega_i/\omega_0} = \sum_{i=0}^{10} \frac{1}{2^i} = 1.999 \quad (4.2)$$

Für den Fall, dass das beschriebene mehrfrequente Signal verwendet wird, ist die bezogene Messzeit T/T_0 die bezogene Periodendauer der kleinsten Frequenz.

$$T/T_0 = \frac{1}{\omega_0/\omega_0} = 1 \quad (4.3)$$

Werden die Frequenzen entsprechend einer geometrischen Reihe gewählt, beträgt somit die relative Einsparung an Messzeit ca. 50%, wenn das mehrfrequente Signal zur Messung des Impedanzspektrums verwendet wird. Bei einer größeren Anzahl an Frequenzen steigt die relative Einsparung an Messzeit weiter an. Nachteil solcher Signale ist die Verringerung des Signal-Rausch-Abstandes. Im vorliegenden Fall ist die Amplitude und damit die Gesamtleistung des anregenden Signals begrenzt, um das lineare Übertragungsverhalten und die Stationarität des untersuchten Systems sicherzustellen. Da sich die Gesamtleistung des Signals auf alle Spektrallinien verteilt, sinkt die in einer Spektrallinie enthaltene Leistung. Die Rauschleistung verändert sich hingegen nicht. Somit ist die Anzahl der Frequenzen, bei denen die Impedanz gleichzeitig gemessen werden kann, begrenzt. Um den Bedarf an Speicherplatz für die Messsignale zu verringern, ist eine solche Begrenzung beispielsweise auf 3 Dekaden sinnvoll. Impedanzen bei niedrigen Frequenzen können bei niedriger Abtastrate gemessen werden und Impedanzen bei höherer Frequenz bei höherer Abtastrate. Mit zwei aufeinanderfolgenden Messungen kann somit die Impedanz über 6 Dekaden beispielsweise von $1mHz$ bis $1kHz$ gemessen werden. Die Messzeit steigt dabei nicht signifikant, da diese nur durch kleine Frequenzen maßgeblich beeinflusst wird.

Abbildung 4.1 zeigt das Vorgehen zur Berechnung der Impedanzspektren. Das Zeitsignal des anregenden Stromes wird mit einer Fensterfunktion multipliziert. Kaiserfenster liefern sehr gute Ergebnisse, da sie sehr schmale Spektrallinien ergeben und eine sehr hohe Sperrdämpfung besitzen. Im Anschluss daran wird das Signal durch Anhängen von Nullen verlängert, was zu einer Interpolation des Spektrums führt. Das ermöglicht das genauere Bestimmen der Phase

und der Amplitude von Spektrallinien bei Frequenzen, deren Periodendauer kein ganzzahliges Vielfaches der Messzeit ist. Das interpolierte und gefenstertere Spektrum des Stromes, mit dem die Batterie zur Messung des Impedanzspektrums angeregt wurde, enthält mehrere Frequenzen mit exponentiell ansteigendem Abstand [72].

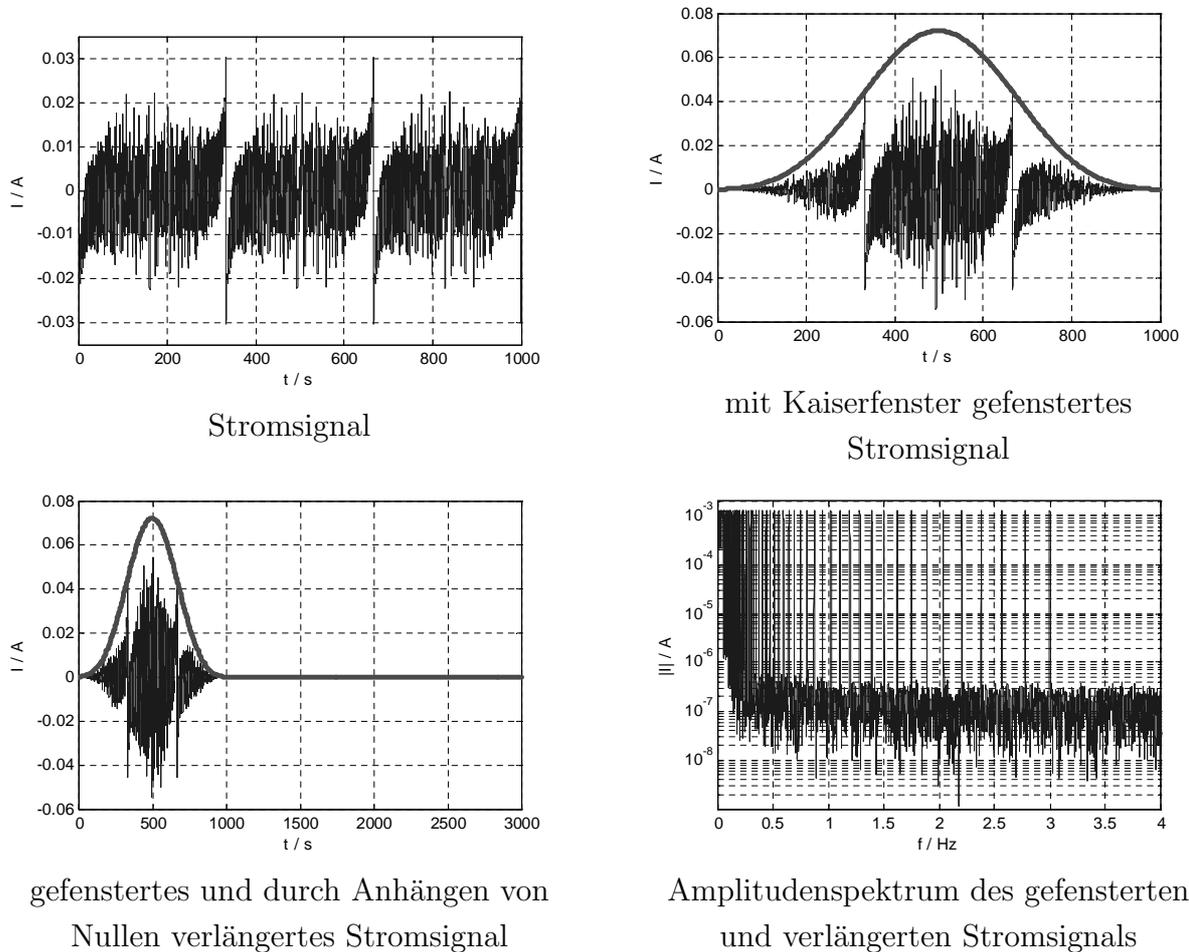


Abbildung 4.1 : Ablauf zur Berechnung der Impedanzspektren

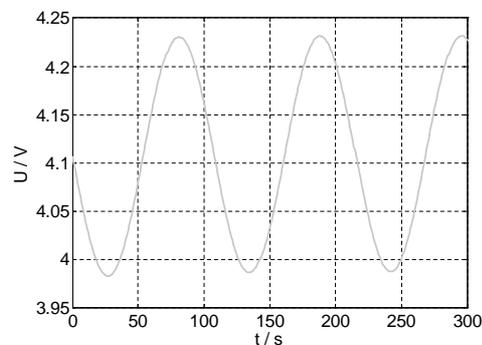
Das Zeitsignal der gemessenen Spannungsantwort wird vor dessen Fouriertransformation ebenfalls gefenstert und durch Anhängen von Nullen verlängert. Zur Berechnung des Impedanzspektrums werden die Maximalwerte der Spektrallinien bei den angeregten Frequenzen ω_i bestimmt. Die Impedanz berechnet sich nach Gleichung (4.4).

$$\underline{Z}(\omega_i) = \frac{|U(\omega_i)|}{|I(\omega_i)|} e^{j(\varphi_U(\omega_i) - \varphi_I(\omega_i))}$$

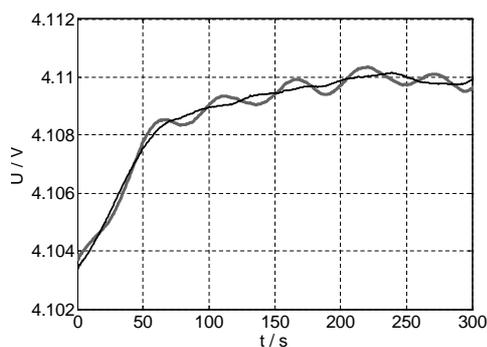
$$\begin{aligned} |U(\omega_i)| &: \text{Betrag der Spannung} \\ |I(\omega_i)| &: \text{Betrag des Stromes} \\ \varphi_U(\omega_i) &: \text{Phasenwinkel der Spannung} \\ \varphi_I(\omega_i) &: \text{Phasenwinkel des Stromes} \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.1.2 Berechnung von Klirrfaktoren

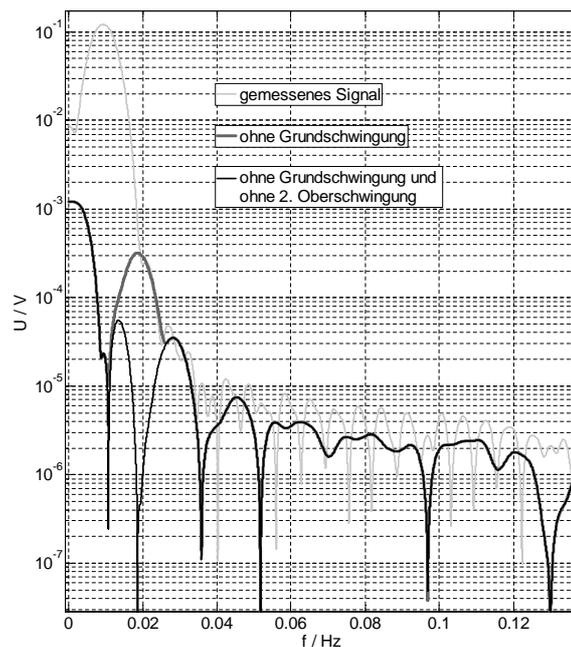
Wie in 3.2.6 auf Seite 67 gezeigt wurde, enthalten die Nichtlinearitäten bei der Messung des Impedanzspektrums unter anderem Informationen über die Durchtrittsreaktion. Die Beschreibung der Nichtlinearitäten erfolgt durch Klirrfaktoren. Die Berechnung der Klirrfaktoren erfolgt mit dem im Folgenden beschriebenen Verfahren. Ein spezielles Verfahren ist notwendig, da nennenswerte Nichtlinearitäten nur bei kleinen Frequenzen $f < 10\text{Hz}$ auftreten, die Messdauer jedoch sehr kurz sein soll und daher nur wenige Perioden der Grundschwingung gemessen werden können. Insbesondere für die Messung von Klirrfaktoren im Bereich einiger mHz ist diese Forderung von großer Bedeutung. In der Nachrichtentechnik übliche Verfahren, wie die Spektralanalyse mit Spektrumanalysatoren oder filterbasierte Verfahren, können nicht angewendet werden, da diese stets eine größere Periodenanzahl erfordern. Das Vorgehen zur Berechnung der Klirrfaktoren ist in Abbildung 4.2 verdeutlicht.



gemessene Spannungsantwort auf sinusförmiges Stromsignal



Spannungsantwort nach phasenrichtiger Subtraktion von Grundschwingung und 2. Oberschwingung



mittelwertfreie Spektren

Abbildung 4.2 : Ablauf zur Trennung von Oberschwingungen

Zur Messung des Klirrfaktors wird die Batterie mit einem sinusförmigen Strom, der einen möglichst kleinen Klirrfaktor besitzt, angeregt. Die Spannungsantwort wird gemessen. Von der

Spannungsantwort werden mit dem in Abbildung 4.1 dargestellten Verfahren nach Fensterung und Anhängen von Nullen aus dem Spektrum Phasenlage und Amplitude der Grundschwingung bestimmt. Im Anschluss daran erfolgt im Zeitbereich die Subtraktion eines entsprechenden sinusförmigen Signals von der Spannungsantwort. Im Spektrum des so berechneten Signals ist die Spektrallinie der Grundfrequenz ausgeblendet. Durch Wiederholen dieses Ablaufs lässt sich zusätzlich die Spektrallinie der 2. Oberschwingung ausblenden. Dieses Verfahren ist notwendig, da sich die Spektrallinien von Grundschwingung, 1. Oberschwingung und 2. Oberschwingung, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, überdecken. Das Überdecken ist das Ergebnis der Faltung zwischen dem Spektrum der Fensterfunktion und den diracförmigen Spektrallinien eines unendlich langen, mit Oberschwingungen behafteten Sinussignals. Diese Faltung tritt prinzipbedingt immer auf, wenn endlich lange Signale betrachtet werden. Da bei, bezogen auf die Periodendauer, kurzen Messdauern wie im vorliegenden Fall das Spektrum der Fensterfunktion sehr breit ist, tritt die beobachtete Überdeckung auf.

Der Klirrfaktor n -ter Ordnung der Spannung lässt sich aus den wie beschrieben bestimmten Amplituden der Grundfrequenz und der n -ten Oberschwingung berechnen und ist gemäß folgender Gleichung definiert.

$$k_n(f_0) = \frac{|U(n \cdot f_0)|}{|U(f_0)|} \quad (4.5)$$

- $|U|$: Betrag der Spannung bei der entsprechenden Frequenz
- f_0 : Frequenz der Grundschwingung
- n : Nummer der Oberschwingung, ($n \geq 2$)

4.2 Modellierung und Parameteroptimierung

4.2.1 Modellparameteroptimierung mit evolutionären Verfahren

Wie in Abschnitt 3.2.7 auf Seite 69 dargestellt wurde, hängt die Qualität der Diagnoseaussage unter anderem von der Effizienz des Verfahrens zur Modellparameteroptimierung ab. Neben einer hohen Wahrscheinlichkeit, das globale Optimum zu finden, spielt für die praktische Anwendung auch die Automatisierbarkeit eine wichtige Rolle. Deterministische Optimierungsverfahren weisen unter diesen Gesichtspunkten deutliche Nachteile auf. Bei ungeeigneter Wahl der Startparameter ermittelt das Verfahren häufig lokale Minima. Außerdem wird meist eine manuelle Auswahl von Startparametern vorgenommen. Aus diesen Gründen sind stochastische Optimierungsverfahren vorzuziehen. Für die in dieser Arbeit ausgeführten Modellparameteroptimierungen wurde ein evolutionäres Verfahren ausgewählt. Evolutionäre Verfahren zählen zu populationsbasierten, stochastischen Optimierungsverfahren. Vorteile dieser Verfahren sind die einfache Implementierbarkeit und die Möglichkeit, auf Gradientenbildung zu verzichten.

Nachteilig kann sich bei ungeeigneter Dimensionierung eine lange Rechenzeit auswirken. In [96] wurde in einem Vergleich zwischen dem Levenberg-Marquardt-Verfahren und dem in dieser Arbeit verwendeten evolutionären Verfahren gezeigt. Es wurde gezeigt, dass das evolutionäre Verfahren auch bei einem zu groß gewähltem Suchbereich in der Lage ist, das globale Minimum zu finden, das Levenberg-Marquardt-Verfahren jedoch lokale Minima liefert. Außerdem wurde gezeigt, wie sich durch die Hintereinanderschaltung des evolutionären Verfahrens und des Levenberg-Marquardt-Verfahrens bei Modellen die Mehrdeutigkeiten zeigen, bessere Ergebnisse erzielen lassen. Auf diese Hintereinanderschaltung soll in dieser Arbeit verzichtet werden, da Modelle so gewählt werden, dass Mehrdeutigkeiten möglichst vermieden werden.

Das in dieser Arbeit verwendete evolutionäre Verfahren nutzt den im Folgenden dargestellten Algorithmus zur Modellparameteroptimierung. In Zusammenhang mit evolutionären Verfahren sollen zunächst einige Begriffsdefinitionen wiedergegeben werden. Der **Genotyp**, oder auch das Gen, enthält die Informationen über ein Individuum. Für den Fall der Modellparameteroptimierung ist ein Modellparametersatz ein Gen. Die mathematische Beschreibung als Vektor \vec{g} ist zweckmäßig. Der **Phänotyp** kennzeichnet die Erscheinungsform eines Individuums. Für den Fall der Modellparameteroptimierung wird damit die Realisierung der Modellfunktion für einen Parametersatz bezeichnet. Sollen wie in dieser Arbeit Impedanzspektren modelliert werden, so ist der Phänotyp ein Impedanzspektrum. Um zu beschreiben, wie gut ein Individuum seine Aufgabe erfüllt, wird der Begriff **Pragmatische Information** gebraucht. Für den Fall der Modellparameteroptimierung erfüllt ein Individuum seine Aufgabe gut, wenn sein Phänotyp dem der zu modellierenden Daten entspricht, dieser Fall entspricht einer hohen Pragmatischen Information. Zur mathematischen Beschreibung der Pragmatischen Information wird eine Norm n verwendet, meist die L_2 Norm, wie sie auch deterministische Optimierungsverfahren verwenden. Wichtig ist außerdem der Begriff der Population. Die Population ist eine Ansammlung von Individuen, die sich mathematisch durch eine Menge von Genen beschreiben lässt [97], [98], [99]. Tabelle 4.1 zeigt allgemein den Ablauf des verwendeten evolutionären Verfahrens.

Tabelle 4.1 : Ablauf des evolutionären Verfahrens

	mathematische Formulierung	Bedeutung
1.	Initialisierung $P = \{\vec{g}_i \mid i = 1 \dots p\}$	Erzeugen einer Population P ($\hat{=}$ Menge) mit einer Anzahl von p Genen \vec{g}_i gleichverteilt im Suchbereich $\Delta\vec{g} = \vec{g}_{max} - \vec{g}_{min}$ zwischen oberer Suchbereichsgrenze \vec{g}_{max} und unterer Suchbereichsgrenze \vec{g}_{min}
2.	Selektion $P' = \{\vec{g}_i \in P \mid n(\vec{g}_i) \leq n(\vec{g}_{i+1})\}$ $S = \{\vec{g}_i \in P' \mid i = 1 \dots b\}$	Sortieren der Population P nach aufsteigender Norm n ergibt die sortierte Population P' , entnehmen der b besten Gene mit der niedrigsten Norm n aus der sortierten Population P' ergibt die selektierte Population S
3.	Vermehrung $V = \{\vec{g}_i \in S \mid i = 1 \dots p\}$	Vermehrung der selektierten Gene in der selektierten Population S zu p Genen ergibt die vermehrte Population V
4.	Mutation $P_{neu} = \{\vec{g}_i + r_{m,i}\vec{n}_i \mid \vec{g}_i \in V\}$	Veränderung der Gene in der vermehrten Population V durch Addition eines mit der Mutationsrate r_m gewichteten standardnormalverteilten Zufallsvektors \vec{n} erzeugt eine neue Population P_{neu}
5.	Prüfen der Abbruchbedingung	Abbruch oder zu Schritt 2.

Sehr wichtig für eine schnelle Konvergenz des Verfahrens ist eine geeignet gewählte Mutationsrate. Unter Berücksichtigung folgender Voraussetzungen ergeben sich gute Konvergenzeigenschaften:

- Anpassung der Mutationsrate an den Suchbereich,
- Streuung der Mutationsrate innerhalb einer Population,
- Abnehmende Mutationsrate mit fortschreitender Entwicklung.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Mutationsrate gemäß folgender Gleichung berechnet werden.

$$r_{m,i} = \sigma_i e^{-\frac{t}{\tau}} \Delta\vec{g} \tag{4.6}$$

Abbildung 4.3 verdeutlicht das Vorgehen bei der Wahl der Streuung σ . Die Steuerung ist innerhalb einer Population logarithmisch zwischen 0.0005 und 0.5 skaliert. Diese Zahlenwerte erlauben sowohl eine genaue Suche in der Nähe des globalen Minimums durch eine geringe Streuung und ebenfalls das Entkommen aus lokalen Minima durch eine große Streuung.

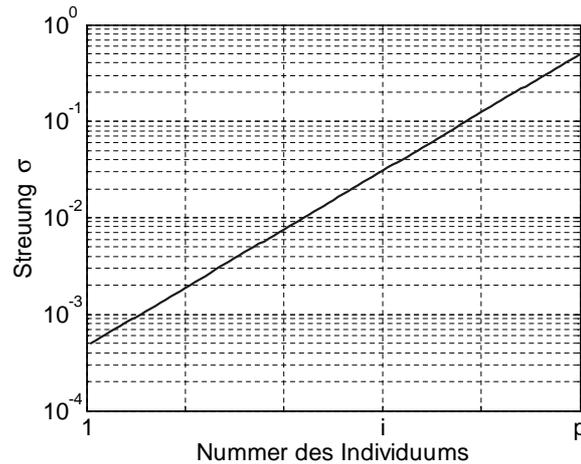


Abbildung 4.3 : Streuung der Mutationsrate innerhalb einer Population

Die Zeitkonstante τ realisiert eine mit fortschreitender Entwicklung abnehmende Mutationsrate. Unter der Annahme, das Verfahren ermittelt mit fortschreitender Zeit t Gene in der Nähe des globalen Optimums, ist somit die Möglichkeit gegeben, den Bereich in der Nähe des globalen Optimums genauer abzusuchen.

4.2.2 Gestaltung der Optimierungsfunktion

Die Gestaltung der Optimierungsfunktion hat bei der Modellparameteroptimierung einen wichtigen Einfluss auf den berechneten Parametervektor. Wichtigstes Kriterium ist, dass für ein Modell lediglich die relevanten Daten verwendet werden oder im Umkehrschluss das Modell alle verfügbaren Daten darstellen kann. Da in dieser Arbeit der Ansatz einer bereichsweisen Modellierung mit Teilmodellen gewählt wird, ist die Verwendung von Gewichtsfunktionen erforderlich. Diese Funktion dient zur Gewichtung einer Funktion, die in geeigneter Weise den Unterschied zwischen Messung und Modell für alle verfügbaren Daten ausdrückt und mit f_Z bezeichnet werden soll. Für diese Arbeit wurde der Betrag der Impedanzdifferenz zwischen Modell und Messung gewählt. Verschiedene andere Definitionen für f_Z sind ebenfalls denkbar, wie beispielsweise eine gewichtete Summe, welche die Differenz der Winkel und die Differenz der Beträge der Impedanz enthält. Ebenfalls denkbar ist die Verwendung der Differenz zwischen Admittanzen oder einer Funktion, welche die relativen Differenzen zwischen Modell und Messung beschreibt. Eine Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit hat gezeigt, dass die besonders einfache Definition von f_Z gemäß folgender Gleichung im Vergleich zu anderen Definitionen vergleichbare Ergebnisse liefert. Die Einfachheit dieser Definition gebietet deren Verwendung.

$$f_Z(\vec{x}, \omega_i) = |\underline{Z}_{Mess}(\omega_i) - \underline{Z}_{Modell}(\vec{x}, \omega_i)| \quad (4.7)$$

Als Gewichtsfunktion wird eine Sigmoidfunktion verwendet. Gemäß der Definition von $f_{Gewicht}$ nach Gleichung (4.8) ergibt sich im logarithmischen Frequenzmaßstab ein zur Grenz-

frequenz f_g punktsymmetrischer Verlauf.

$$f_{\text{Gewicht}}(\omega_i) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\log_{10}(\omega_i / (2\pi)) - \log_{10}(f_g)}{b}}} \quad (4.8)$$

Die folgende Abbildung stellt den Verlauf der Gewichtsfunktion in Abhängigkeit von der bezogenen Kreisfrequenz grafisch dar.

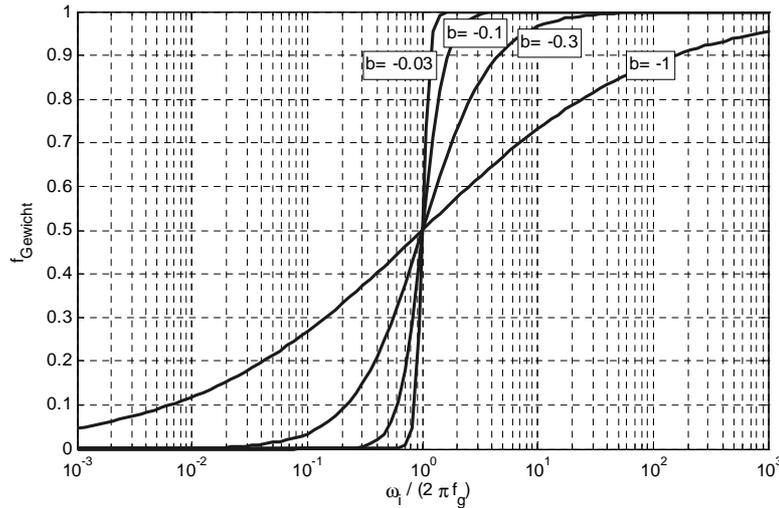


Abbildung 4.4 : Verlauf der Gewichtsfunktion

Durch den Parameter b lassen sich Breite und Form des Übergangsbereichs zwischen $f_{\text{Gewicht}} = 1$ und $f_{\text{Gewicht}} = 0$ einstellen. Gilt $b > 0$ handelt es sich um eine Tiefpassfunktion, gilt $b < 0$ handelt es sich um eine Hochpassfunktion. Durch Multiplikation mehrerer Gewichtsfunktionen lassen sich ebenfalls Bandpass- und Bandsperrenfunktionen erzeugen. Für viele in dieser Arbeit berechnete Optimierungsprobleme hat sich ein Übergangsbereich über etwa 0.5 bis 1 Dekade als besonders geeignet erwiesen, das entspricht $0.1 \leq |b| \leq 0.3$. Diese Festlegung orientiert sich sowohl an Messungen als auch an Ergebnissen von Modellbetrachtungen. Es hat sich gezeigt, dass zwischen den zwei Frequenzbereichen, in denen zwei verschiedene physikalische Effekte wirken, in sehr vielen Fällen ein Zwischenraum von etwa einer Dekade liegt.

Aus der Funktion f_Z , die ein Maß für die Abweichung von Modell und Messung für alle vorliegenden Daten darstellt, und der Gewichtsfunktion f_{Gewicht} lässt sich durch Multiplikation beider Funktionen gemäß folgender Gleichung die Optimierungsfunktion definieren.

$$f(\vec{x}, \omega_i) = f_{\text{Gewicht}}(\omega_i) f_Z(\vec{x}, \omega_i) \quad (4.9)$$

Für diese Optimierungsfunktion ist eine Norm zu definieren, die mit einem Optimierungsverfahren durch Variation des Parametervektors \vec{x} zu minimieren ist. Für eine große Mehrzahl

an Optimierungsproblemen wird die L_2 -Norm genutzt, die auch hier Anwendung finden soll. Die L_2 -Norm ist gemäß Gleichung (4.10) definiert. Die so definierte Norm findet zusammen mit dem in 4.2.1 auf Seite 75 beschriebenen evolutionären Verfahren Anwendung.

$$L_2(\vec{x}) = \sqrt{\sum_i (f(\vec{x}, \omega_i))^2} \quad (4.10)$$

Zur quantitativen Beurteilung der Abweichung zwischen Modell und Messung ist eine weitere Definition mit starker Ähnlichkeit zur L_1 -Norm gemäß folgender Gleichung sinnvoll.

$$F(\vec{x}) = \frac{\sum_i f(\vec{x}, \omega_i)}{\sum_i f_{\text{Gewicht}}(\omega_i)} \quad (4.11)$$

Durch diese Definition von $F(\vec{x})$ lässt sich für einen Parametervektor \vec{x} die mittlere absolute Abweichung zwischen Modell und Messung für den durch die Gewichtsfunktion bestimmten Frequenzbereich betrachten. Die Parameteranpassung verschiedener Messungen an verschiedene Modelle ist durch den Wert von $F(\vec{x})$ direkt vergleichbar. Der Wert hat die Einheit der Funktion f_Z , in dieser Arbeit somit die Einheit $[\Omega]$.

4.2.3 Separierung von Effekten und bereichsweise Modellierung von Impedanzspektren

In sehr vielen Fällen können die in Abschnitt 3.1 ab Seite 28 dargestellten Mechanismen bestimmten Frequenzbereichen zugeordnet werden. Diffusion tritt meist bei sehr niedrigen Frequenzen auf, die Durchtrittsreaktion wirkt bei niedrigen bis mittleren Frequenzen, Mechanismen aufgrund von Porosität wirken bei hohen Frequenzen und induktive Effekte bei sehr hohen Frequenzen. Da für die Modellierung jedes Mechanismus etwa 2 – 5 Parameter erforderlich sind, ergibt sich bei der Berücksichtigung aller Mechanismen in einem Modell ein Modell mit mindestens 7 bis etwa 13 Modellparametern. Die automatisierte Wahl gültiger Intervalle oder Startparameter ist eine sehr komplexe Aufgabe für ein Modell mit dieser hohen Anzahl an Parametern. Ein solches Modell kann nicht alle auftretenden Mechanismen erfassen, weil Messungen an einer elektrischen Batterie ohne Referenzelektrode vorgenommen werden sollen. Da eine elektrische Batterie aus mindestens zwei Elektroden besteht, das Modell aus Gründen der einfachen Anwendbarkeit in der Praxis jedoch nicht alle Elektroden mit allen Modellparametern erfassen kann, ergeben sich zwangsläufig systematische Fehler bei der Modellierung mit einem Gesamtmodell. Um die systematischen Fehler möglichst gering zu halten, werden Teilmodelle für einzelne Frequenzbereiche verwendet.

Durchtrittsreaktion und Diffusion

Zur Modellierung der Durchtrittsreaktion und von Diffusion soll das in Abschnitt 3.1.3 auf Seite 34 beschriebene Randles-Modell verwendet werden. Um die Veränderungen einer elektri-

schen Batterie aufgrund von Alterungsmechanismen sowie Temperatur- oder Ladezustandsänderungen einfach darzustellen, wird das normierte Modell anstelle des Modells nach Gleichung (3.40) angewendet. Zur Modellierung der Diffusion wird, wie allgemein üblich, ein CPE-Element mit variabler Phase anstelle der Warburgimpedanz nach Gleichung (3.35) mit einer festen Phase von -45° verwendet werden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich das folgende Modell.

$$\underline{Z} = R_s + \frac{R_D}{j\frac{\omega}{\omega_g} + \frac{1}{1 + \left(\frac{k\omega_g}{j\omega}\right)^\alpha \sqrt{2}}} \quad (4.12)$$

Unter der Bedingung $\alpha = 0.5$ ist das Modell identisch mit dem Randles-Modell nach Gleichung (3.40). Für die Koeffizienten gelten dann die folgenden Zusammenhänge.

$$\omega_g = \frac{1}{C_D R_D}, \quad k = \frac{1}{\omega_g} \left(\frac{\sigma_W}{R_D}\right)^2 \quad (4.13)$$

Porosität und Durchtrittsreaktion

Zur Modellierung der Porosität in Zusammenhang mit der Durchtrittsreaktion wird das Modell nach Gleichung (3.62) verwendet, das um einen Reihenwiderstand ergänzt wird. Es ergibt sich die folgende Gleichung.

$$\underline{Z} = R_s + \frac{Z_N c_{L,q}}{1/c_2 + 1} \left(1 + \frac{2 + \left(\frac{1}{c_2} + c_2\right) \cosh \left(c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2) \left(\frac{j\omega}{\omega_g} + 1\right)} \right)}{c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2) \left(\frac{j\omega}{\omega_g} + 1\right)} \sinh \left(c_{L,q} \sqrt{(1 + c_2) \left(\frac{j\omega}{\omega_g} + 1\right)} \right)} \right) \quad (4.14)$$

Dieses Modell weist im Vergleich zu dem aus den Differentialgleichungen des Leitungsmodells abgeleiteten und nicht umgeformten Modell (Gleichung (3.57)) nur 5 anstelle von 7 bzw. 8 Parametern auf. Durch die Umformung wurden keine Vereinfachungen vorgenommen. Alle möglichen Impedanzspektren können auch durch das umgeformte Modell dargestellt werden.

Das Vorgehen zur Parameteroptimierung des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) soll näher betrachtet werden. Zunächst soll auf die letzte verbleibende Mehrdeutigkeit eingegangen werden. Ausgehend von der Anschauung ist es irrelevant, ob die Impedanz \underline{Z}'_1 des Leitungsmodells nach Abbildung 3.9 die ionenleitfähige Phase oder die elektronenleitfähige Phase repräsentiert. Das Klemmenverhalten verändert sich nicht. Das Vertauschen elektronischer und ionischer Leitfähigkeit führt somit auch zu zwei verschiedenen Modellparametersätzen, welche das exakt gleiche Klemmenverhalten liefern. Folglich lassen sich durch Modellparameteroptimierung zwei verschiedene Parametersätze bestimmen, die zum gleichen Wert der Optimierungsfunktion führen. Die folgenden Gleichungen beschreiben die Transformation eines Modellparametersatzes für Gleichung (4.14) in einen äquivalenten

Modellparametersatz, der identisches Klemmenverhalten erzeugt.

$$\begin{aligned}
 c_{L,q} &:= c_{L,q}\sqrt{c_2} \\
 Z_N &:= Z_N\sqrt{c_2} \\
 c_2 &:= \frac{1}{c_2}
 \end{aligned}
 \tag{4.15}$$

Diese Äquivalenz zweier Modellparametersätze kann zur Modellparameteroptimierung genutzt werden. Der zu betrachtende Wertebereich kann für einen Parameter halbiert werden. Für den Parameter c_2 ist diese Einschränkung besonders einfach zu realisieren. Anstelle von $0 \leq c_2 \leq \infty$ muss durch Nutzung dieser Erkenntnis lediglich einer der Bereiche $1 \leq c_2 \leq \infty$ oder $0 \leq c_2 \leq 1$ bei der Modellparameteroptimierung untersucht werden. Im logarithmischen Maßstab, der hier heranzuziehen ist, bedeutet dies eine Halbierung des zu betrachtenden Wertebereichs.

Die Qualität der Modellparameteroptimierung soll im Folgenden betrachtet werden. Wie in 3.1.5 auf Seite 44 gezeigt wurde, bestimmt der Parameter c_2 die Form des Übergangs und der Parameter $c_{L,q}$ den Frequenzbereich des Übergangs zwischen -45° Anstieg und Halbkreis, wie auch aus den Abbildungen 3.10 und 3.11 hervorgeht. Bei genauer Betrachtung der Ortskurven ist zu erkennen, dass der Parameter c_2 nur einen geringen Einfluss auf deren Struktur bei gleichbleibendem $c_{L,q}$ hat. Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel, an dem die Betrachtungen durchgeführt werden sollen. Die hervorgehobenen Punkte kennzeichnen die Grenzfrequenzen $f_{g,1}$ und $f_{g,2}$ der Gewichtsfunktion. Zwischen diesen Punkten besitzt die Modellfunktion eine Aussagekraft.

Die mehrmalige Modellparameteroptimierung hat gezeigt, dass sich der Modellparametersatz für den $c_2 < 1$ gilt, mit besserer Reproduzierbarkeit bestimmen lässt. In diesem Fall tritt lediglich bei der Bestimmung von c_2 eine starke Streuung auf, alle übrigen Modellparameter weisen nur sehr kleine Streuungen auf. Für den anderen Fall $c_2 > 1$ tritt eine starke Streuung für alle Modellparameter auf. Anschaulich erklären lässt sich diese Beobachtung anhand von Abbildung 3.13. Für den Fall $c_2 > 1$ und $c_{L,q} > 1/\sqrt{c_2}$ ist $\Delta Z_\infty/R_{D,beo} = 0.5$. Diese Beobachtung bedeutet, dass die Änderung von c_2 und $c_{L,q}$ in diesem Bereich nicht zu einer deutlichen Strukturveränderung der Ortskurve führt. Zwar verändert sich im betrachteten Bereich der Wert von $R_{D,beo}$, diese Veränderung kann jedoch durch den Parameter Z_N ausgeglichen werden. Der Parameter Z_N bestimmt nicht die Struktur, sondern lediglich die Skalierung der Ortskurve. Bei der Modellparameteroptimierung führt folglich eine Änderung der Parameter c_2 und $c_{L,q}$ nur zu einer kleinen Änderung des Wertes der Optimierungsfunktion, da keine Strukturveränderung der Ortskurve erfolgt und eine Variation der Skalierung der Ortskurve durch Variation von Z_N ausgeglichen wird. Für den Modellparametersatz mit $c_2 < 1$ haben Experimentelle Auswertungen gezeigt, dass sehr oft $c_{L,q} \approx 1$ gilt. In diesem Fall führt eine Änderung von $c_{L,q}$ auch zu einer Strukturveränderung der Ortskurve und somit zu einer deutlichen Veränderung des Wertes der Optimierungsfunktion. Der Wert von $c_{L,q}$ weist dann bei der Modellparameteroptimierung wie beobachtet nur eine kleine Streuung auf. Der Parameter

4.2. MODELLIERUNG UND PARAMETEROPTIMIERUNG

c_2 ist weiterhin nur mit einer großen Streuung bestimmbar. Wie Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 zeigen, verändert sich für $c_2 < 1$ bei allen Werten von $c_{L,q}$ bei Variation von c_2 sowohl der Wert von $R_{D,beo}/Z_N$ nicht als auch der Wert von $\Delta Z_\infty/R_{D,beo}$ nicht. Aus dieser Beobachtung folgt die starke Streuung des Parameters c_2 bei der Modellparameteroptimierung. Folglich lassen die bei experimentellen Untersuchungen durch Modellparameteroptimierung bestimmten Werte für c_2 nicht immer konsistente Aussagen zu.

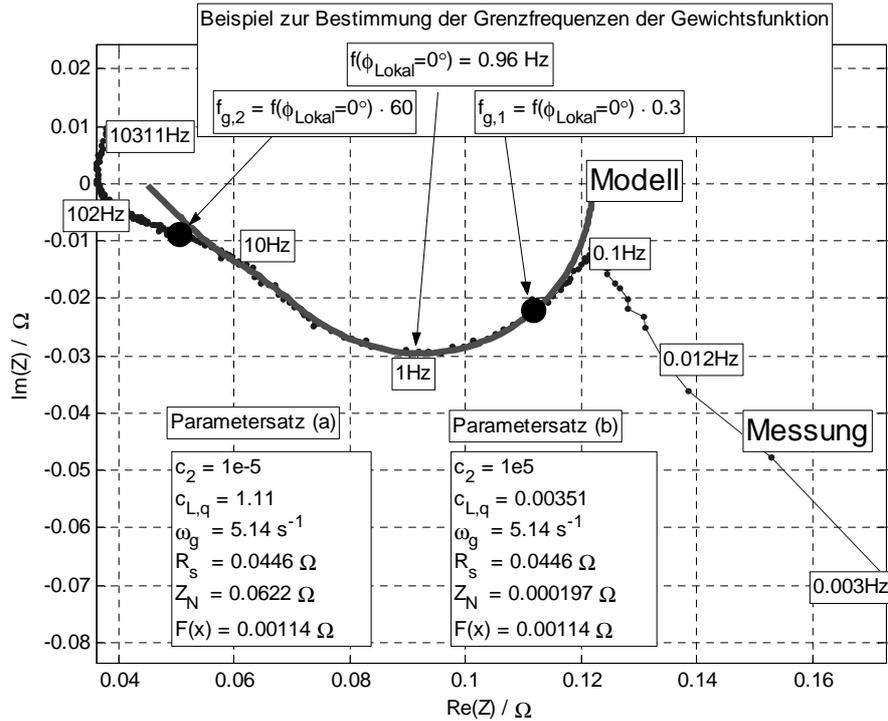


Abbildung 4.5 : Beispiel zur Modellierung der Porosität und der Durchtrittsreaktion mit zwei äquivalenten Parametersätzen

Anhand von Materialparameterwerten in [100] und [57] kann eine Abschätzung der Größenordnung von Modellparameterwerten erfolgen, die bei Messungen zu erwarten sind. Da stets zwei äquivalente Modellparametersätze vorhanden sind und sich gezeigt hat, dass der Modellparametersatz für den $c_2 < 1$ gilt bessere Ergebnisse bei der Modellparameteroptimierung liefert, sollen die Betrachtungen für diesen Modellparametersatz durchgeführt werden. Der Fall $c_2 < 1$ bedeutet anschaulich, dass die Leitfähigkeit des Materials 1 kleiner ist als die Leitfähigkeit des Materials 2. Da elektrische Leitfähigkeiten meist größer sind als ionische Leitfähigkeiten kann daraus geschlossen werden, dass das Material 2 ein elektronisch leitfähiges Material ist, wenn $c_2 < 1$ gilt. Die Abschätzung der Modellparameterwerte erfolgt anhand der im Folgenden aufgeführten Zusammenhänge.

$$c_2 = \frac{\kappa}{\sigma} \quad (4.16)$$

$$c_{L,q} = l_{el} \sqrt{\frac{a}{R'_D \kappa}} \quad (4.17)$$

$$Z_N = \frac{1}{A_{el}} \sqrt{\frac{R'_D}{\kappa a}} \quad (4.18)$$

Damit ergibt sich aus den in der Literatur angegebenen Materialparameterwerten die folgenden Bereiche für die Modellparameter.

$$1 \cdot 10^{-6} < c_2 < 1 \quad (4.19)$$

$$1 \cdot 10^{-2} < c_{L,q} < 10 \quad (4.20)$$

$$10 \cdot 10^{-6} \Omega < Z_N < 0.1 \Omega \quad (4.21)$$

Diese Parameterbereiche stellen lediglich Richtwerte dar und können wenn nötig um eine bis zwei Größenordnungen erweitert oder verringert werden, da die in der Literatur angegebenen Materialparameterwerte zur Simulation ausgesuchter Beispiele dienen.

Induktives Verhalten

Zur Beschreibung des induktiven Verhaltens im Bereich hoher Frequenzen kann das Ersatzschaltbild nach Abbildung 4.6 angewendet werden.

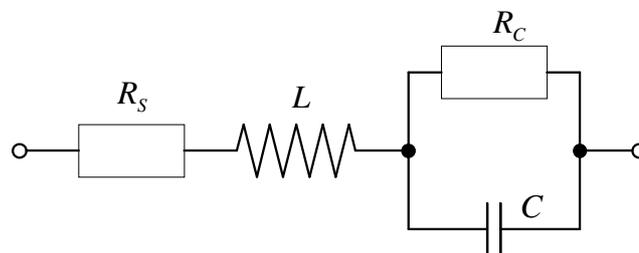


Abbildung 4.6 : Modell zur Beschreibung des induktiven Verhaltens

Der Serienwiderstand R_s dient zur Modellierung rein ohmscher Effekte aufgrund der Elektrolytleitfähigkeit und der Widerstände von Zuleitern. Die Induktivität L berücksichtigt alle induktiven Effekte der elektrischen Batterie. Die Parallelschaltung aus R_C und C dient zur mathematischen Modellierung des Übergangs zu Bereichen $Im(\underline{Z}) < 0$. Den Parametern R_C und C kann keine unmittelbare physikalische Bedeutung zugesprochen werden. Es handelt sich um eine mathematische Modellierung, die den Übergang vom kapazitiven in den induktiven Bereich des Impedanzspektrums möglichst gut wiedergibt. Die Ergebnisse der Modellauswertung für das induktive Verhalten soll im folgenden Kapitel 5 nicht gezeigt werden, da sich induktive Parameter im Gegensatz zu Parametern der Porosität, der Durchtrittsreaktion und von Diffusion nur sehr geringfügig ändern. Außerdem bietet die vorgenommene mathematische

Modellierung nur eingeschränkte Möglichkeiten zur gewünschten physikalischen Interpretation der Ergebnisse. Das Modell für das induktive Verhalten wird an dieser Stelle lediglich aus Gründen der Vollständigkeit erwähnt.

4.2.4 Abschließende Betrachtungen zur Modellierung und Parameteroptimierung

Die drei vorgestellten Modelle erlauben die Modellierung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Impedanzspektren im Bereich von $3mHz < f < 13kHz$. Die bereichsweise Modellierung führt zu leicht handhabbaren Modellgleichungen mit wenigen, hier maximal 5 Modellparametern. Diese geringe Anzahl an Modellparametern wirkt sich vorteilhaft auf die Modellparameteroptimierung aus. Für das genutzte stochastische Optimierungsverfahren lassen sich Parameterintervalle festlegen, die allgemeingültig zur Berechnung der Modellparameter aller gemessenen Impedanzspektren nutzbar sind. Aufgrund der charakteristischen Form der Impedanzspektren ist auch die Wahl der Frequenzbereiche für die Teilmodelle automatisierbar. Die Grenzfrequenz des in allen Impedanzspektren beobachtbaren Elektrodenthalbkreises lässt sich unter anderem aus der Bedingung $\phi_{Lokal} = 0^\circ$ leicht numerisch bestimmen. Ebenso leicht lässt sich der Übergang vom kapazitiven in den induktiven Bereich des Impedanzspektrums aus $Im(\underline{Z}) = 0\Omega$ bestimmen. Unter der Annahme, dass ein Modell die Mechanismen innerhalb einer näherungsweise konstanten Bandbreite von meist 2 – 3 Dekaden beschreibt, lassen sich die Grenzfrequenzen f_g der Gewichtsfunktion auf der Grundlage dieser charakteristischen Frequenzpunkte ebenfalls automatisiert festlegen (vergleiche Abbildung 4.5). Die bereichsweise Modellierung mit Teilmodellen bietet somit für das in dieser Arbeit vorgeschlagene Verfahren den Vorteil eines vollständig automatisierten Modellparameteroptimierungsprozesses. Eine Nutzerinteraktion ist nur in wenigen Ausnahmefällen erforderlich. Problematisch an der bereichsweisen Modellierung mit verschiedenen Modellen ist im vorliegenden Fall, dass Parameter, die in beiden Modellen mit identischer Bedeutung vorkommen, nicht immer exakt übereinstimmen. Das betrifft den Parameter ω_g . Um das zu vermeiden, besteht die Möglichkeit, die verschiedenen Teilmodelle zu transformieren und zu einem Gesamtmodell zusammenzufassen. Die Verwendung eines Gesamtmodells ist jedoch nicht immer sinnvoll, da die Parameteroptimierung für ein Modell mit vielen Parametern schwieriger ist als für ein Modell mit wenigen Parametern, auch wenn Parameterintervalle bei der Zusammenfassung von Teilmodellen mit transformiert werden. Wie Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit gezeigt haben, ist die Parameteroptimierung von Teilmodellen wesentlich robuster gegenüber dem „Hängenbleiben“ in Nebenminima als die Parameteroptimierung für ein Gesamtmodell. Da das vorgestellte Verfahren weitgehend automatisiert ablaufen soll, sind Abweichungen von Modellparametern mit identischer Bedeutung in verschiedenen Modellen tolerierbar. Weiter an Bedeutung verlieren verschiedene Parameterwerte beispielsweise bei der Bestimmung der Kapazität oder der Zahl der verbrauchten Zyklen, da dazu genutzte Referenzdaten die Abweichung berücksichtigen können. Daher werden die Teilmodelle zur Auswertung von Messdaten verwendet.

4.3 Funktionsmuster

Die Alltagstauglichkeit und anwendungsnahe Integrierbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens wurde durch die Realisierung eines Funktionsmusters nachgewiesen. Das Funktionsmuster basiert auf einer universellen Messschaltung zur Auswertung von Sensordaten [101]. Kern dieser Messschaltung ist ein *8bit* Mikroprozessor mit *16Mhz* Taktfrequenz. Zur Realisierung des Funktionsmusters ist neben der universellen Messschaltung lediglich eine einfache, zusätzliche Anpassschaltung notwendig. Das Funktionsmuster bietet die Möglichkeit zur Messung des Impedanzspektrums unter Nutzung mehrfrequenter Sinussignale. Der Frequenzbereich reicht von *0Hz* bis *200Hz*. Die obere Frequenzbereichsgrenze ist ausreichend, wenn beispielsweise auf die Untersuchung von Porosität und induktiver Effekte verzichtet werden kann. Zur Auswertung der Messdaten dient ein Parallel-RC-Glied oder das Randles Erstschaltbild in Verbindung mit dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen und vereinfachten, evolutionären Verfahren. Neben diesen Funktionen bietet das Funktionsmuster Lade- und Entladefunktion sowie eine Zelltemperaturmessung. Die integrierte Speichermöglichkeit für Impedanzspektren erlaubt auch deren spätere genauere Auswertung mit einem leistungsfähigen Rechner. Dies zeigt bereits auch die Grenzen des Funktionsmusters. Aufgrund der zu geringen Rechenleistung besteht keine Möglichkeit zur Modellparameteroptimierung für umfangreichere Modelle. Vom Stand der Technik hebt sich das realisierte Funktionsmuster durch seinen, bezogen auf die kleine Baugröße und die geringen Kosten, großen Funktionsumfang ab. Die Messung von Impedanzspektren kann in einem vergleichsweise großen Frequenzbereich erfolgen. Die Auswertung vereinfachter Modelle mit physikalisch-chemischem Hintergrund ist mit einem vereinfachten evolutionären Verfahren möglich. Denkbare Anwendungsszenarien sind der Betrieb des Funktionsmusters als Ladegerät mit Zustandsdiagnosefunktion oder ein Einsatz als preisgünstiges Testsystem für Langzeituntersuchungen.

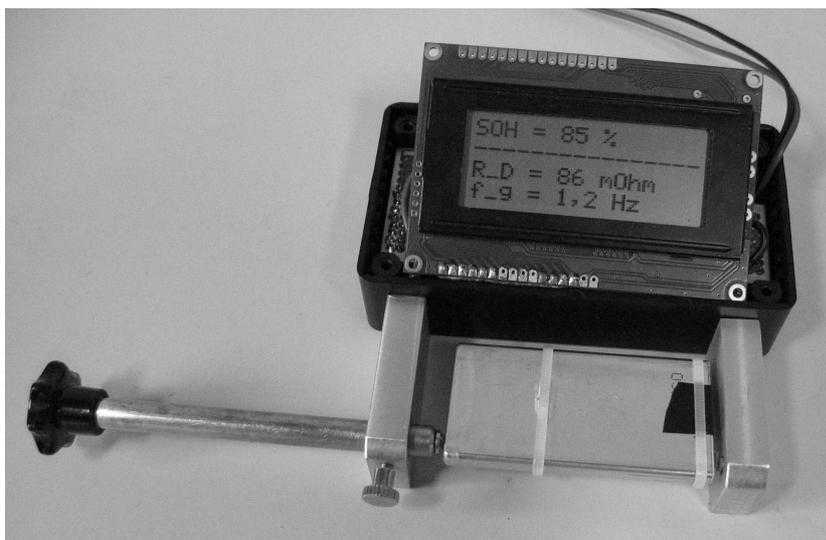


Abbildung 4.7 : Kostengünstiges Funktionsmuster zur Messung des Impedanzspektrums und Auswertung vereinfachter Modelle

Kapitel 5

Experimentelle Untersuchungen von Impedanzspektren

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen zeigen Möglichkeiten und Grenzen des in Kapitel 4 vorgeschlagenen Verfahrens zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien. Zunächst erfolgt eine Prüfung der Konsistenz von Impedanzspektren, die mit dem in 4.1.1 auf Seite 71 beschriebenen Verfahren gemessen werden. Das ermöglicht sowohl die Bewertung des vorgeschlagenen Messverfahrens als auch die Bewertung der in Anhang B beschriebenen Messeinrichtung, mit der alle in diesem Kapitel dargestellten Messungen durchgeführt werden. Anschließend erfolgen Untersuchungen zur Exemplarstreuung, Temperaturabhängigkeit und Ladezustandsabhängigkeit von Impedanzspektren. Diese drei Einflussgrößen spielen in bei der praktischen Anwendung von Verfahren zur Zustandsdiagnose eine wichtige Rolle. Zur Auswertung dieser Untersuchungen werden die in 4.2.3 auf Seite 80 vorgeschlagenen elektrochemischen Impedanzmodelle genutzt. Die seit der Herstellung einer Batterie verstrichene Zeitdauer und die Intensität der Nutzung bestimmen maßgeblich das Auftreten von Alterungseffekten. Daher dienen weitere Untersuchungen zur Analyse von Alterungseffekten, die während der Lagerung oder während der Zyklierung auftreten. Zur Auswertung dieser Untersuchungen werden ebenfalls die vorgeschlagenen elektrochemischen Impedanzmodelle genutzt. Abschließend wird eine Bewertung der gewonnenen Messergebnisse vorgenommen.

Neben Batterien beispielsweise in Kraftfahrzeugen und im Telekommunikationsbereich spielen Gerätebatterien im industriellen und privaten Umfeld eine wichtige Rolle. So wurden 2004 in Deutschland etwa $1.3 \cdot 10^9$ Gerätebatterien in Verkehr gebracht [1]. Davon sind etwa $23 \cdot 10^6$ Lithium-Ion Batterien, wobei der Anteil von Lithium-Ion Batterien gegenüber dem Vorjahr 2003 um fast 50% gestiegen ist. Dieser Anstieg verdeutlicht die Bedeutung von Lithium-Ion Batterien. Die experimentellen Untersuchungen werden daher an 18 verschiedenen Zellen mit Lithium-Technologie durchgeführt. Um sowohl Aussagen zur Typ- als auch Aussagen zur Exemplarstreuung treffen zu können, erfolgt die Untersuchung von 7 verschiedenen Typen mit jeweils 2 bis 4 Exemplaren. Die Auswahl der Typen ist beispielhaft für einige

Anwendungsgebiete. Die Zellen vom Typ 3 und Typ 5 finden in Notebookcomputern Anwendung. Die Zellen vom Typ 1, Typ 2, Typ 6 und Typ 7 werden beispielsweise in Mobiltelefonen und Digitalkameras eingesetzt. In Tabelle 5.1 sind die untersuchten Lithium-Ion Zellen mit ihren Kenndaten aufgeführt.

Tabelle 5.1 : Übersicht der untersuchten Zellen

Batterie Nr., Typ Nr.	Hersteller	Typ/ Hersteller- bezeichnung	Zellchemie	Nennkapazität
Nr. 1 Typ 1	BYD	BLP 063465S	Li-Ion	1.2 Ah
Nr. 2 Typ 1	BYD	BLP 063465S	Li-Ion	1.2 Ah
Nr. 3 Typ 2	BYD	BLP 033460A	Li-Ion	0.63 Ah
Nr. 4 Typ 2	BYD	BLP 033460A	Li-Ion	0.63 Ah
Nr. 5 Typ 3	Panasonic	CGR 18650A	Li-Ion	2 Ah
Nr. 6 Typ 3	Panasonic	CGR 18650A	Li-Ion	2 Ah
Nr. 7 Typ 4	Solid Energy	SE 365590-C	Li-Polymer	1.1 Ah
Nr. 8 Typ 4	Solid Energy	SE 365590-C	Li-Polymer	1.1 Ah
Nr. 9 Typ 4	Solid Energy	SE 365590-C	Li-Polymer	1.1 Ah
Nr. 10 Typ 4	Solid Energy	SE 365590-C	Li-Polymer	1.1 Ah
Nr. 11 Typ 5	N.A.	ICP 18650	Li-Ion	1.9 Ah
Nr. 12 Typ 5	N.A.	ICP 18650	Li-Ion	1.9 Ah
Nr. 13 Typ 5	N.A.	ICP 18650	Li-Ion	1.9 Ah
Nr. 14 Typ 6	N.A.	ICP 653467	Li-Ion	1.3 Ah
Nr. 15 Typ 6	N.A.	ICP 653467	Li-Ion	1.3 Ah
Nr. 16 Typ 7	N.A.	ICP 553048	Li-Ion	0.75 Ah
Nr. 17 Typ 7	N.A.	ICP 553048	Li-Ion	0.75 Ah
Nr. 18 Typ 7	N.A.	ICP 553048	Li-Ion	0.75 Ah

Die Messergebnisse, die mit der aufgeführten Auswahl von Zellen gewonnen werden, sollen möglichst gut vergleichbar sein. Die Bedingungen, unter denen Experimente stattfinden müssen daher direkt vergleichbar und möglichst gut reproduzierbar sein. Um die Temperatur auch über längere Zeiträume, in denen beispielsweise Alterungsuntersuchungen stattfinden, konstant zu halten, wurden alle Experimente in einem Silikonölbad durchgeführt. Die Untersuchungen finden, falls keine anderen Angaben gemacht werden, bei 20°C statt. Der Entladevorgang erfolgt mit dem Strom der notwendig ist, um die Nennkapazität Q_N in 2 Stunden zu entladen ($0.5C$). Der Entladevorgang wird abgebrochen, wenn die Spannung $3V$ unterschreitet. Der Ladevorgang erfolgt mit dem Strom der notwendig ist, um die Nennkapazität Q_N in 1 Stunde aufzuladen ($1C$). Erreicht die Spannung während des Ladevorganges $4.2V$, so wird diese konstant bei $4.2V$ gehalten. Der Ladevorgang wird beendet, wenn der Strom unter den Wert sinkt, der notwendig wäre, um die Nennkapazität Q_N in 5 Stunden aufzuladen ($0.2C$). Die in allen praktischen Anwendungen vorgeschriebene Schutzbeschaltung zur Vermeidung kritischer Betriebszustände wird in den dargestellten Untersuchungen nicht genutzt.

5.1 Konsistenzprüfung der Messergebnisse

Die Konsistenzprüfung von Messergebnissen soll am Beispiel der voll geladenen Zelle Nr. 11 gezeigt werden. Die Konsistenzprüfung umfasst Betrachtungen zur Stationarität, Kausalität, Reproduzierbarkeit und zu Nichtlinearitäten. Auf die Übertragbarkeit der beispielhaft dargestellten Ergebnisse auf andere Exemplare, Typen und Zellchemien wird, wenn erforderlich, eingegangen.

5.1.1 Anwendung von Messmodellen

Im Folgenden soll die Anwendung von Messmodellen nach 3.2.2 auf Seite 59 zum Erkennen verschiedener Fehler gezeigt werden. Solche typischen Fehler sind $50Hz$ Störungen durch das Energieversorgungsnetz, Instationaritäten durch zu kurze Ruhepausen einer elektrischen Batterie zwischen Lade- und Entladevorgang und Messung des Impedanzspektrums sowie Nichtlinearitäten der Messeinrichtung an der oberen Frequenzbereichsgrenze. Sind die Messpunkte erkannt, die einen zu hohen Fehler aufweisen, können diese für weitere Berechnungen, beispielsweise die Parameteroptimierung von Modellen, vernachlässigt werden. Weisen zu viele Messpunkte einen zu hohen Fehler auf, sind die vorliegenden Messdaten zu verwerfen und die Messung ist unter anderen Bedingungen zu wiederholen.

Zur Berechnung der Fehler wird für das gemessene Impedanzspektrum \underline{Z} der Vektor \vec{R} wie in 3.2.2 auf Seite 59 beschrieben nach Gleichung (3.82) berechnet. Anschließend lässt sich die Kramers-Kronig-transformierbare Impedanz \underline{Z}_{KK} berechnen und daraus der relative Fehler $F_{r, KK}$, der die relative Abweichung zwischen dem gemessenen Impedanzspektrum \underline{Z} und der berechneten Impedanz \underline{Z}_{KK} beschreibt.

$$F_{r, KK} = \frac{|\underline{Z} - \underline{Z}_{KK}|}{|\underline{Z}_{KK}|} \quad (5.1)$$

Stark fehlerbehaftete Messpunkte werden durch überschreiten einer Toleranzschwelle als Ausreißer identifiziert. Als praxistauglich hat sich eine Toleranzschwelle von $F_{r, KK} < 5\%$ gezeigt. Die Anzahl der RC-Glieder, gleichbedeutend mit der Anzahl an Grenzfrequenzen $f_{g,i} = \omega_{g,i}/(2\pi)$, beeinflusst ebenfalls die Qualität der Identifikation von Fehlern. Vergleichbar mit der Interpolation von Messkurven mit Polynomen, ein Polynom hoher Ordnung bildet auch Messfehler nach, führt auch bei den hier ausgeführten Betrachtungen eine große Anzahl an Grenzfrequenz dazu, dass Messfehler nachgebildet werden. Um die Nachbildung von Messfehlern zu vermeiden ist die Anzahl der Grenzfrequenzen möglichst klein zu wählen. Eine Anzahl von 3 Grenzfrequenzen pro Dekade hat sich unter diesem Gesichtspunkt als praxistauglich erwiesen.

Das in Abbildung 5.1 dargestellte Impedanzspektrum zeigt bei $50Hz$ eine Störung, die auf zwei Messpunkte wirkt und ein weiteren Messpunkt bei $10.5Hz$, der ebenfalls einen hohen Fehler $F_{r, KK}$ aufweist. Durch Ausblenden dieser drei Punkte und die erneute Berechnung von

$F_{r, KK}$ sinkt der gemittelte relative Fehler $\varnothing(F_{r, KK})$ um 0.289%.

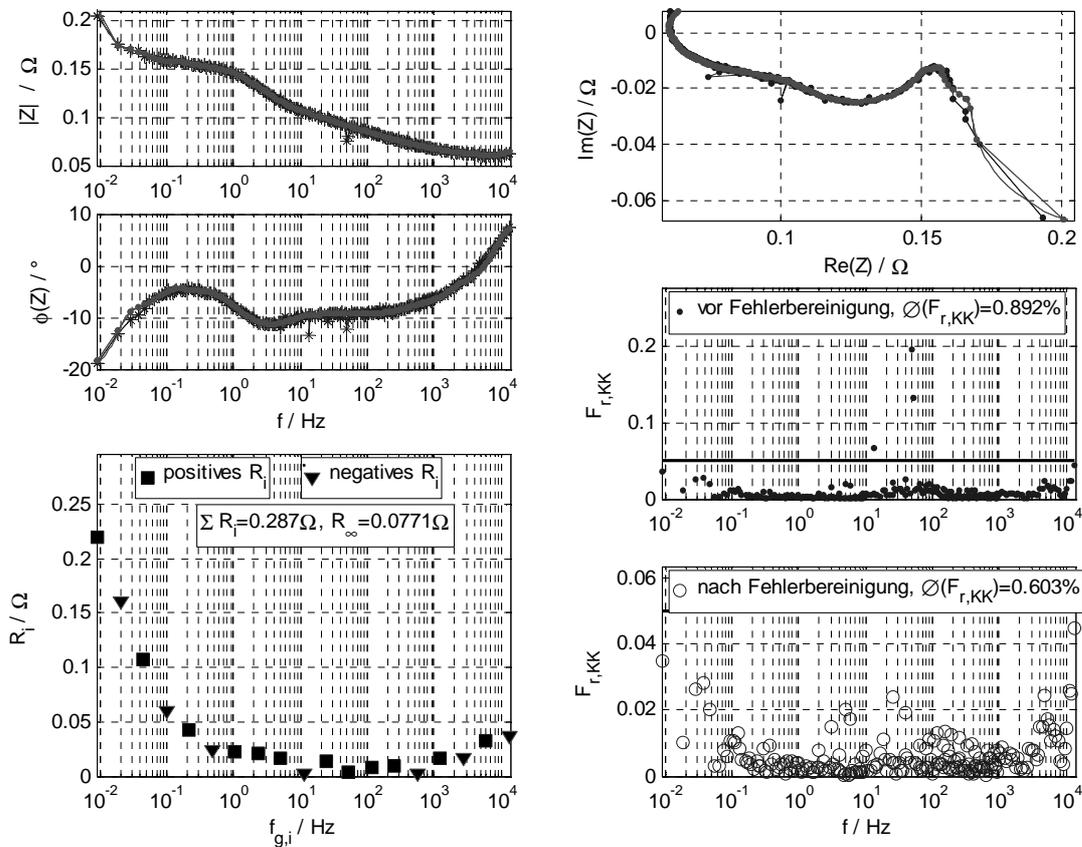


Abbildung 5.1 : Fehlererkennung mit Messmodellen Ausblenden einer 50Hz Störung

Das in Abbildung 5.2 dargestellte Impedanzspektrum weist bei $3mHz$ und $6mHz$ große Fehler auf. Diese beruhen auf Instationaritäten der Zelle während der Messung des Impedanzspektrums. Die Messung erfolgte sofort nach dem Abschalten des Ladestroms nach einer vollständigen Wiederaufladung. Ein Gleichgewichtszustand konnte sich daher nicht einstellen. Bei Frequenzen über $10kHz$, die Grenzfrequenz der Messeinrichtung beträgt $10kHz$, treten für die Impedanzspektren in Abbildung 5.1 und 5.2, verglichen mit dem gemittelten, relativen Fehler $\varnothing(F_{r, KK})$, ebenfalls größere Fehler $F_{r, KK}$ auf. Ursache dieser Fehler sind unter anderem Nichtlinearitäten der Messeinrichtung, deren Wirkung bei Frequenzen über der Grenzfrequenz der Messeinrichtung zunimmt. Der gemittelte relative Fehler $\varnothing(F_{r, KK})$ sinkt durch das Ausblenden der Messpunkte mit $F_{r, KK} > 5\%$ um 0.137%.

Bei weiteren Untersuchungen wurde eine ähnliche Verringerung des gemittelten, relativen Fehler $\varnothing(F_{r, KK})$ um etwa 0.15% durch Ausblenden von stark fehlerbehafteten Messpunkten beobachtet. Bei der Verwendung des Medians anstelle des Mittelwertes als Gütekriterium wurde ebenfalls eine Verringerung des Medians des relativen Fehlers $F_{r, KK}$ um etwa 0.15%

5.1. KONSISTENZPRÜFUNG DER MESSERGEBNISSE

beobachtet. Diese Beobachtung zeigt, dass eine Fehlerreduzierung durch das Ausblenden von Ausreißern die Konsistenz des gesamten Impedanzspektrums verbessert.

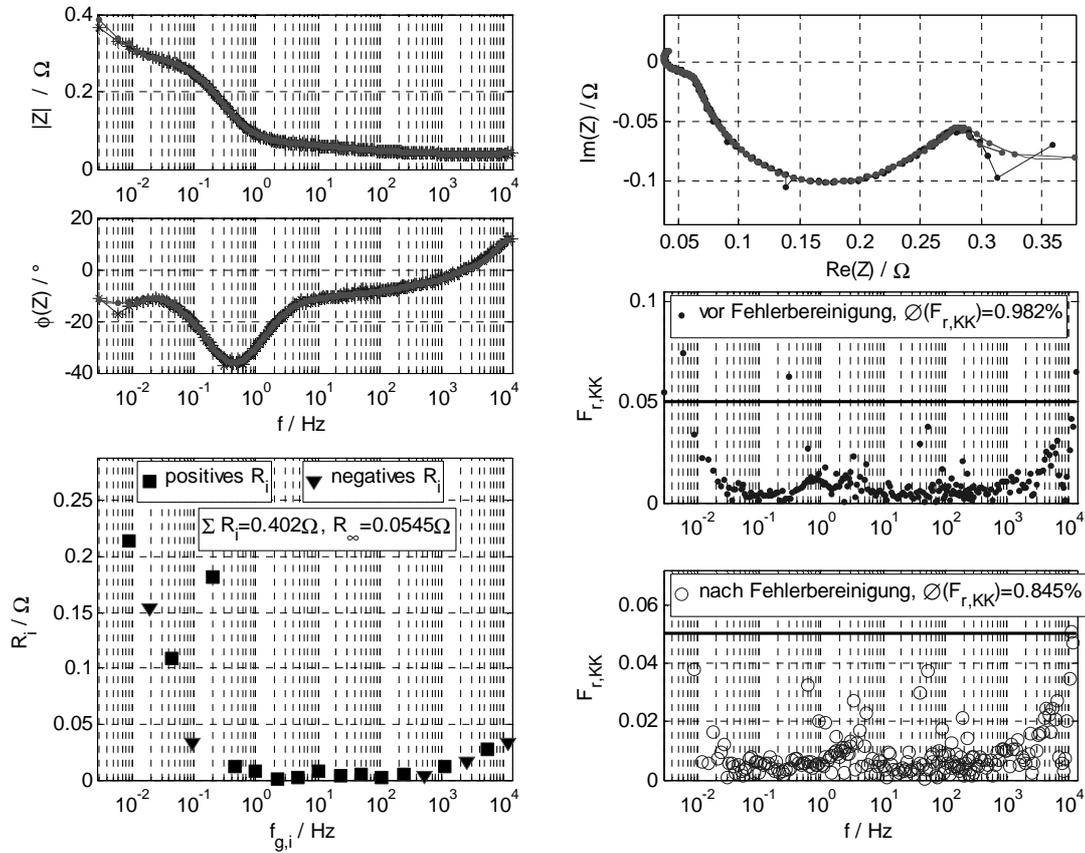


Abbildung 5.2 : Fehlererkennung mit Messmodellen Ausblenden von Instationaritäten und Nichtlinearitäten

Die Ausblendung von Messpunkten in der Nähe des Randes des Frequenzbereiches, in dem Impedanzmessungen vorliegen, muss besonders beachtet werden. In [84] wurde zur Konsistenzprüfung der Messwerte ein Fehlerintervall berechnet in dem Messpunkte liegen müssen, um gültig zu sein. Dieses Fehlerintervall ist an den Rändern des untersuchten Frequenzbereiches größer als in der Mitte. Der maximal zulässige Fehler, der zur Ausblendung von Messpunkten am Rand des Frequenzbereiches mit dem hier verwendeten Verfahren führt, muss daher im Zweifelsfall größer sein, als der maximal zulässige Fehler der in der Mitte des Frequenzbereiches zu einer Ausblendung von Messpunkten führt. Gestützt wird diese These durch Untersuchungen, bei denen für ein gemessenes Impedanzspektrum der Frequenzbereich zur Berechnung der Kramers-Kronig-Transformation variiert wurde. Die gleichen Messpunkte, die bei einer Berechnung am Rand des Frequenzbereiches liegen, zeigen bei einer anderen Berechnung in der Mitte des Frequenzbereiches stets kleinere Fehler. Dieses Verhalten ist ebenfalls mit der Interpolation von Messkurven mit Polynomen vergleichbar. Bei der Interpolation mit Polynomen

treten größere Fehler häufiger an den Interpolationsgrenzen als in der Mitte des Interpolationsbereichs auf.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse enthalten einige weitere wichtige Details. In Abbildung 5.2 wurde bei $f_{g,i} = 0.2Hz$ ein, bezogen auf die benachbarten Werte, sehr hoher, positiver Wert für R_i bestimmt. Dies deutet auf eine Zeitkonstante hin, was anhand des Bodediagramms leicht nachvollzogen werden kann. Der Betrag der Impedanz zeigt bei $f = 0.2Hz$ einen starken Abfall. In Abbildung 5.1 wird die Lage einer Zeitkonstante bei $f = 10Hz$ nicht durch ein besonders hohes R_i sondern durch die Häufung positiver Werte für R_i angezeigt. Bei anderer Wahl der $f_{g,i}$ ließe sich anstelle der Häufung positiver Werte für R_i ebenfalls ein sehr hoher, positiver Wert für R_i erzeugen. Diese auf der Kramers-Kronig-Transformation basierenden Ergebnisse lassen sich somit verwenden, um Startparameter oder Parameterintervalle für eine anschließende Modellparameteroptimierung determiniert festzulegen oder einzuschränken.

5.1.2 Untersuchung von Nichtlinearitäten

Die Untersuchung von Nichtlinearitäten soll zeigen, unter welchen Umständen die untersuchten Zellen als lineare Systeme betrachtet werden können. Von Interesse ist, welche Stromamplituden zur Messung des Impedanzspektrums genutzt werden können, um ein lineares Übertragungsverhalten sicherzustellen. Die Berechnung der Klirrfaktoren, die zur Beurteilung der Nichtlinearitäten dienen, erfolgt wie in 4.1.2 auf Seite 74 gezeigt. Die Messung der gezeigten Impedanzspektren erfolgte mit reinen Sinussignalen, anderenfalls ist eine ausreichend genaue Analyse von Nichtlinearitäten nur mit höherem Aufwand möglich. Abbildung 5.3 zeigt Impedanzspektren, deren Messung mit verschiedenen Amplituden des anregenden Stromsignals erfolgte. Die Spektren weisen lediglich geringe Unterschiede von etwa $1m\Omega$ auf. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Übergangsbereich zwischen Durchtrittsreaktion und Diffusion. Wie zu erkennen ist, bleibt der Imaginärteil näherungsweise konstant, lediglich der Realteil weist Veränderungen auf. Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit der Simulation in 3.2.6 auf Seite 67 überein, eine Veränderung der Amplitude des anregenden Stromsignals hatte im betrachteten Frequenzbereich bei niedrigen Frequenzen ebenfalls starke Auswirkungen auf den Realteil und geringe Auswirkungen auf den Imaginärteil.

Abbildung 5.4 verdeutlicht die Abweichungen genauer. Es sind die absoluten Abweichungen $|\Delta Z|$ der verschiedenen Impedanzspektren von einem Referenz-Impedanzspektrum (Messung mit $33mA$ Amplitude) dargestellt. Außerdem ist die relative Abweichung der Frequenzen $\Delta f/f$ dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht gilt für die relative Abweichung der Frequenzen im Mittel $\Delta f/f < 1\%$. Die absolute Abweichung ΔZ wird somit mit sehr hoher Genauigkeit bei der gleichen Frequenz bestimmt, was zu aussagekräftigen Werten für ΔZ führt.

5.1. KONSISTENZPRÜFUNG DER MESSERGEBNISSE

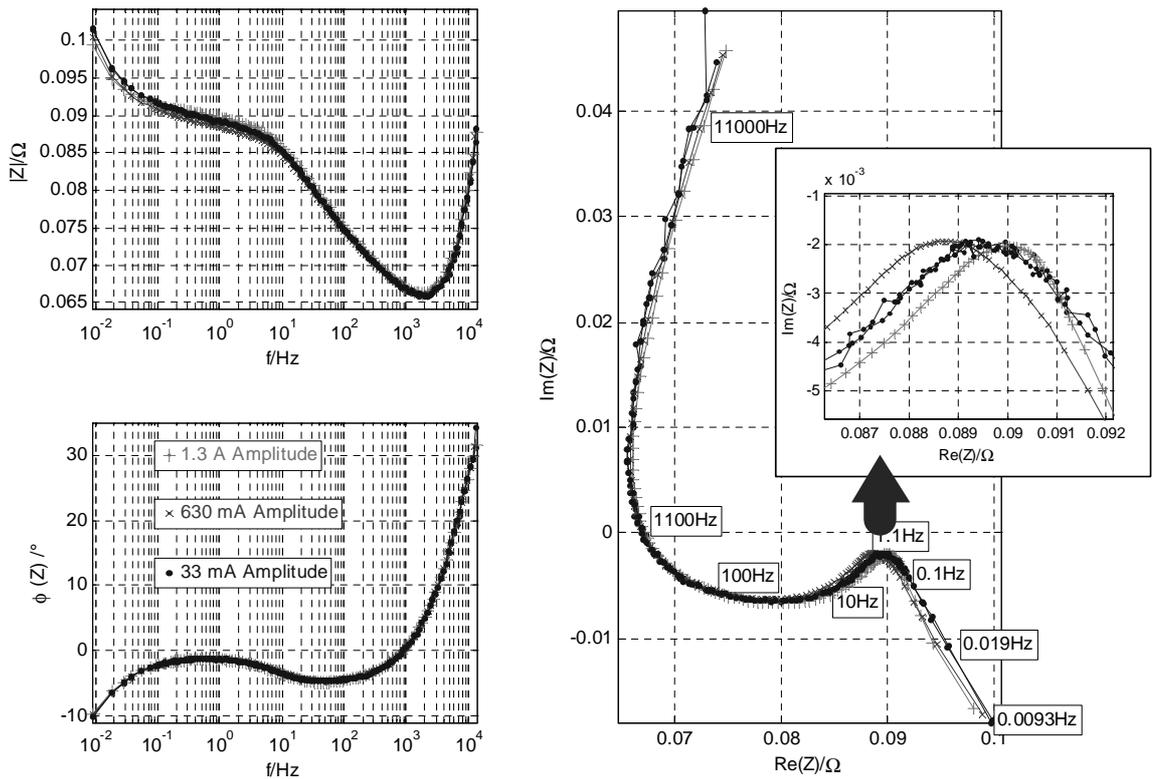


Abbildung 5.3 : Einfluss der Amplitude des anregenden Stromsignals auf das gemessene Impedanzspektrum am Beispiel von Zelle Nr. 11

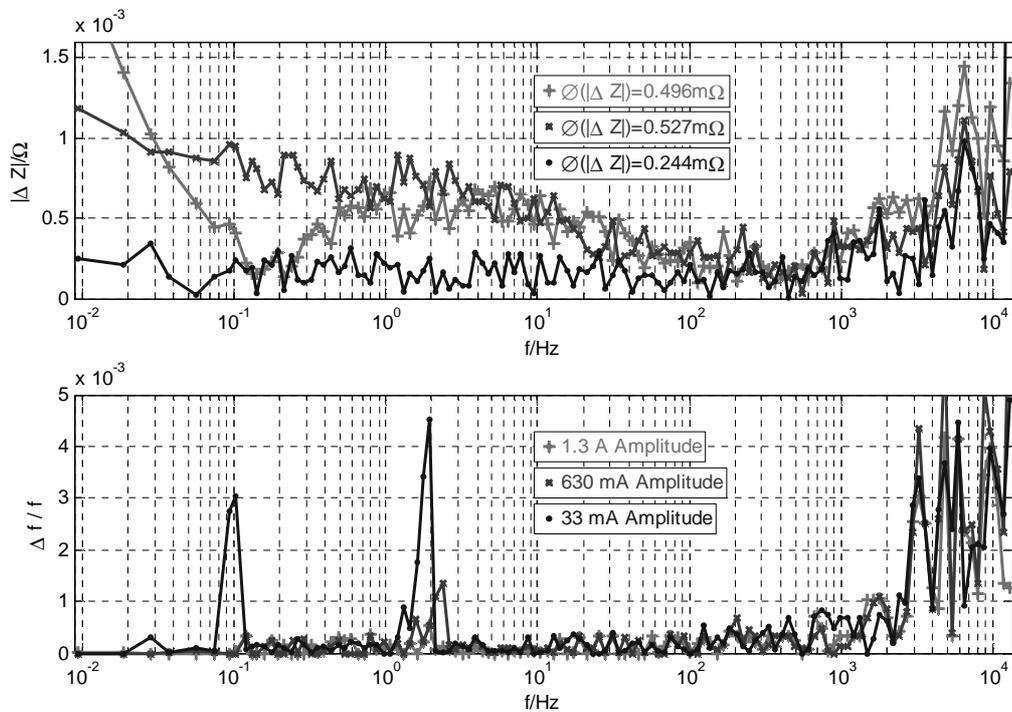


Abbildung 5.4 : Einfluss der Amplitude des anregenden Stromsignals auf das gemessene Impedanzspektrum: Vergleich mit einem Referenzsignal am Beispiel von Zelle Nr. 11

KAPITEL 5. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN VON IMPEDANZSPEKTREN

Eine Vergleichsmessung bei 33mA Amplitude zeigt eine Abweichung $|\Delta Z| < 0.5\text{m}\Omega$ ($\hat{=}$ ca. 0.5%) gegenüber der Referenzmessung mit 33mA Amplitude. Der Fehler weist eine zufällige Struktur auf. Daran lässt sich erkennen, dass die Messung eines Impedanzspektrums bei Wiederholung der Messung unter gleichen Bedingungen mit etwa 0.5% Genauigkeit reproduzierbar ist. Ähnliche Ergebnisse wurden bei weiteren Messungen an Zellen mit Lithium-Technologie erzielt. Für die in Abbildung 5.4 dargestellte absolute Abweichung $|\Delta Z|$ ergibt sich ein maximaler Fehler für die Messung mit 1.3A Amplitude bei kleinen Frequenzen von etwa $1.5\text{m}\Omega$, was etwa 1.5% entspricht. Ein maximaler Fehler von etwa 1.5% wurde ebenfalls bei weiteren Messungen des Impedanzspektrums mit sinusförmigen Strömen beobachtet, deren Amplitude dem Strom entspricht, mit dem die Batterie in einer Stunde vollständig entladen wird (einstündiger Entladestrom). Der Bezug zwischen einstündigem Entladestrom, Amplitude des anregenden Stromes und Fehler bei der Messung des Impedanzspektrums kann hergestellt werden, da zwischen steigender Nennkapazität, und somit steigendem einstündigem Entladestrom, und der Impedanz ein näherungsweise linearer Zusammenhang besteht. Allgemein kann daraus abgeleitet werden, dass der Fehler bei der Messung mit der Stromamplitude, die dem einstündigen Entladestrom entspricht, etwa 1.5% beträgt.

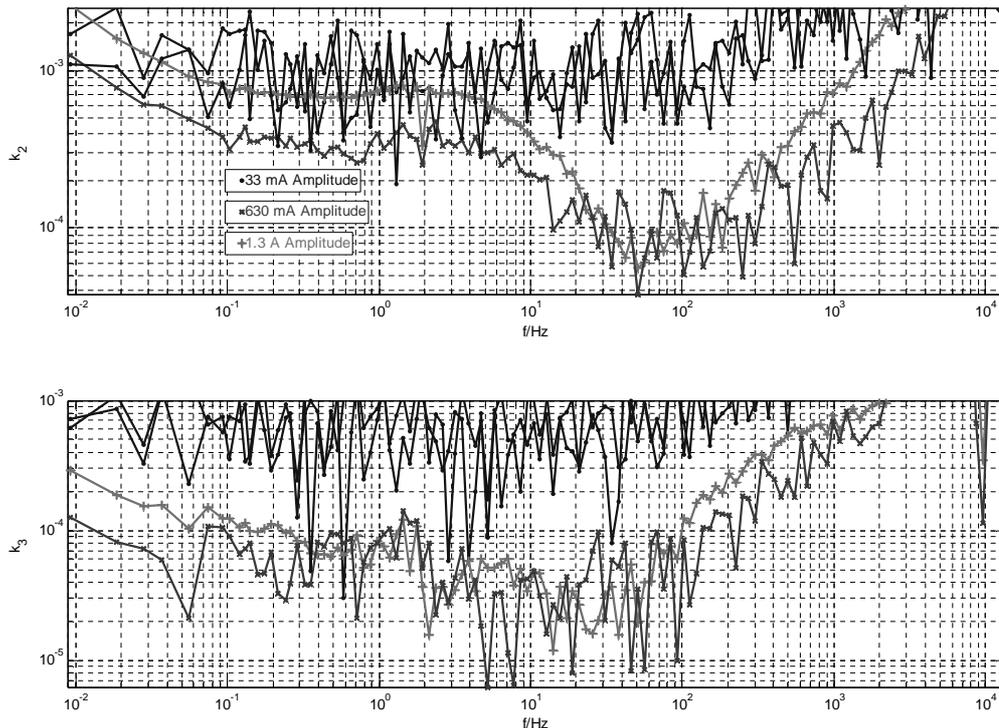


Abbildung 5.5 : Klirrfaktoren bei verschiedenen Amplituden des anregenden Stromsignals am Beispiel von Zelle Nr. 11

Abbildung 5.5 zeigt den Klirrfaktor 2. und 3. Ordnung bei verschiedenen Stromamplituden, die zur Messung verwendet wurden. Bei einer Frequenz von $f = 9.3\text{mHz}$ und bei Messung mit

einer Amplitude von $1.3A$ ist der Klirrfaktor 2. Ordnung maximal und beträgt etwa 0.26% . Zu höher werdenden Frequenzen sinkt der Klirrfaktor 2. Ordnung und erreicht bei $f \approx 50Hz$ ein Minimum. Bei hohen Frequenzen $f > 200Hz$ ist ein Anstieg des Klirrfaktors zu erkennen, der zu größeren Frequenzen noch stärker wird. Dies ist auf das nichtlineare Verhalten der Messeinrichtung zurückzuführen. Bei niedrigen Frequenzen $f < 0.1Hz$ wirkt maßgeblich die Diffusion und die Durchtrittsreaktion. Bei Frequenzen im Intervall $0.1Hz < f < 10Hz$ wirkt als überwiegender Effekt die Durchtrittsreaktion und bei Frequenzen $f > 10Hz$ wirken maßgeblich die Umladung der Doppelschichtkapazität und Eigenschaften poröser Elektroden (vergleiche Abbildung 5.3). Mit diesen Annahmen lässt sich der Verlauf des Klirrfaktors interpretieren. Bei kleinen Frequenzen $f < 0.1Hz$ wirken zwei nichtlineare Effekte, Diffusion und Durchtrittsreaktion, was zu einem hohen Klirrfaktor führt. Bei Frequenzen $0.1Hz < f < 10Hz$ wirkt als überwiegender Effekt die Durchtrittsreaktion, weshalb der Klirrfaktor nahezu konstant ist. Bei höheren Frequenzen $f > 10Hz$ nimmt die Wirkung der Durchtrittsreaktion ab und die Wirkung der Umladung der Doppelschichtkapazität zu. Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit den Simulationsergebnissen in 3.2.6 auf Seite 67 überein. Die Umladung der Doppelschichtkapazität kann als linearer Effekt angenommen werden, weshalb der Klirrfaktor 2. Ordnung bis auf 0.1% abnimmt. Ein ähnliches Verhalten kann auch für den Klirrfaktor 3. Ordnung beobachtet werden, die Messergebnisse sind jedoch mit starken zufälligen Fehlern behaftet. Neben der qualitativen Übereinstimmung von Messung und Simulation zeigen die Ergebnisse außerdem, dass der Ansatz der bereichsweisen Modellierung mit Teilmodellen zulässig ist, da Nichtlinearitäten aufgrund verschiedener Mechanismen in verschiedenen Frequenzbereichen auftreten.

Für die Messung mit $33mA$ Amplitude wird ein Klirrfaktor 2. und 3. Ordnung von etwa 1% bei Frequenzen $f < 200Hz$ angezeigt. Dieser angezeigte Wert entspricht nicht dem tatsächlichen Wert des Klirrfaktors, sondern dem des Signal-Rausch-Abstandes, da die Amplitude der 2. und 3. Oberschwingung bereits unter dem Rauschpegel liegen. Der Signal Rausch Abstand beträgt für das hier dargestellte Beispiel etwa Faktor 1000 zwischen Signalpegel und mittlerem Rauschpegel im Spektrum der gemessenen Spannung. Dieser Wert entspricht den für den Klirrfaktor angezeigten Werten.

5.1.3 Reproduzierbarkeit von Impedanzspektren mit verschiedenen Messverfahren

In diesem Abschnitt soll ein experimenteller Vergleich der Messung von Impedanzspektren unter Nutzung mehrfrequenter Signale nach 4.1.1 auf Seite 71 und der herkömmlichen Messung mit Sinussignalen die Reproduzierbarkeit der Impedanzspektren nachweisen. Der Vergleich erfolgt anhand des in Abbildung 5.3 dargestellten Impedanzspektrums, dessen Messung unter Verwendung eines mehrfrequenten Stromsignals mit $33mA$ Spitzenwert nach Gleichung (4.1) auf Seite 72 wiederholt wurde.

Die mittlere Abweichung zwischen zwei Messpunkten in Impedanzspektren, die mit verschiedenen Testsignalen gemessen wurden, beträgt für das hier dargestellte Beispiel etwa $\pm 0.7m\Omega$. Dieser Wert ist auf alle weiteren, im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Impedanzspektren übertragbar. Diese Abweichung wird durch zufällige Fehler aufgrund von Rauschen und systematische Fehler durch Instationaritäten der Batterie während der Messung hervorgerufen. Die ermittelte mittlere Abweichung entspricht somit etwa 1% einer Impedanz von 0.1Ω , die typisch für Batterien ist.

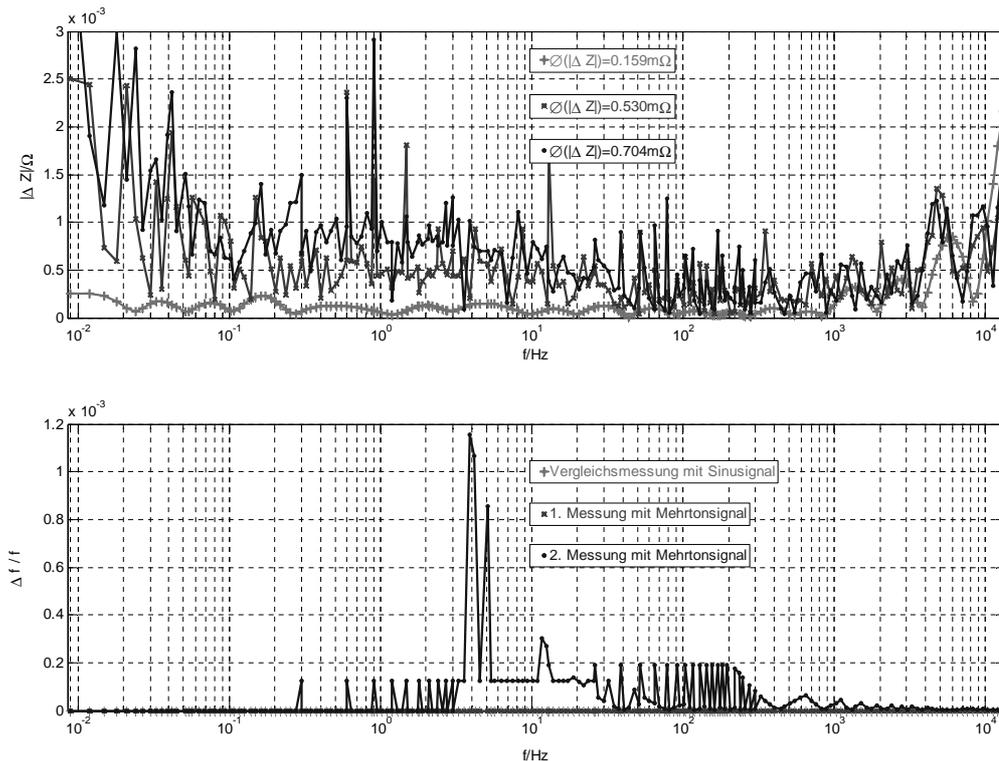


Abbildung 5.6 : Fehler in Imedanzspektren aufgrund unterschiedlicher Messverfahren am Beispiel von Zelle Nr. 11

5.1.4 Bewertung der Konsistenz

Die Eignung mehrfrequenter Signale zur Messung von Impedanzspektren mit guter Genauigkeit wurde dargestellt. Nachteil mehrfrequenter Signale ist die Verringerung des Signal-Rausch-Abstandes, wodurch höhere zufällige Fehler bedingt sind. Durch die Verwendung von Sinusignalen ließe sich die Genauigkeit der Messung des Impedanzspektrums jedoch lediglich um etwa 0.5% steigern, da in diesem Fall die Reproduzierbarkeit der Messung eines Impedanzspektrums mit etwa 0.5% für Zellen mit Lithium-Technologie den begrenzenden Faktor darstellt. Für Zellen mit Nickel-Technologie ist die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse schlechter, was in dieser Arbeit nicht dargestellte Untersuchungen gezeigt haben. Daher verliert der Ein-

fluss des Messsignals zur Genauigkeitssteigerung weiter an Einfluss und kann zu Gunsten kürzerer Messzeiten mit geeignet gewählten Messsignalen genutzt werden.

Die Kausalitätsprüfung der berechneten Impedanzspektren mit Messmodellen auf der Basis der Kramers-Kronig-Transformation erlauben das Erkennen und Ausblenden von fehlerbehafteten Messpunkten in der Mitte des beobachteten Frequenzbereichs. Am Rand des beobachteten Frequenzbereichs können nicht alle fehlerbehafteten Messpunkte erkannt werden. Andere Möglichkeiten erlauben hier ebenfalls eine Konsistenzprüfung. An der unteren Frequenzbereichsgrenze lässt sich die Differenz zwischen der Batteriespannung vor und nach der Messung des Impedanzspektrums auswerten um die Stationarität zu beurteilen. Ist diese Differenz zu groß, ist die Forderung nach Stationarität nicht gegeben. Die Untersuchung der Linearität hat gezeigt, dass auch bei Stromamplituden bis zur Größe des einstündigen Entladestroms das Übertragungsverhalten mit guter Näherung als linear betrachtet werden kann. Die Beurteilung von Nichtlinearitäten mit Messmodellen auf der Basis der Kramers-Kronig-Transformation, die sich in der Literatur als schwierig erwiesen hat, ist somit nicht mehr notwendig. Die für diese Arbeit verwendeten Stromamplituden zur Messung des Impedanzspektrums waren in jedem Fall kleiner als der zwanzigstündige Entladestrom. In allen Fällen sind Nichtlinearitäten mit der verwendeten Messeinrichtung nicht mehr messbar, da diese durch das Rauschen während der Messung überdeckt werden.

5.2 Auswertung elektrochemischer Impedanzmodelle

Die Auswertung elektrochemischer Impedanzmodelle soll zeigen, welche quantitativen Veränderungen die Eigenschaften der untersuchten Zellen während des bestimmungsgemäßen Gebrauchs erfahren. Exemplarstreuung, Temperaturabhängigkeit und Ladezustandsabhängigkeit des Betriebsverhaltens, Größen die für batteriebetriebene Anwendungen von großem Interesse sind, sollen durch die Auswertung von Impedanzspektren mit elektrochemischen Impedanzmodellen bewertet werden.

Ein Grund für die in 4.2.3 auf Seite 80 gewählte Formulierung der Impedanzmodelle nach Gleichung (4.12) und Gleichung (4.14) war neben der einfachen graphischen Darstellbarkeit auch, dass sich deren Parameter leicht anhand der Anforderungen an batteriebetriebene Anwendung bewerten lassen. Sehr wichtig für eine batteriebetriebene Anwendung ist, dass die Spannung der Batterie während der Entladung auch bei Stromfluss möglichst konstant ist. Für allgemeine, statische Systeme lässt sich eine solche Anforderung erfüllen, wenn der Innenwiderstand klein ist. Allgemeine, dynamische Systeme können diese Anforderung erfüllen, wenn sie neben einem kleinen Innenwiderstand eine große Zeitkonstante aufweisen, was gleichbedeutend mit einer kleinen Grenzfrequenz ist. In diesem Fall benötigt das dynamische System für eine Änderung des Systemausgangs eine große Zeitdauer. Der Systemausgang bleibt so über eine große Zeitdauer konstant. Daraus lässt sich allgemein ableiten, dass eine Batterie als gut bewertet werden kann, wenn diese neben einer hohen Kapazität, einem hohen Ladezustand und

einer geringen Selbstentladung große Zeitkonstanten und geringe ohmsche Widerstandsanteile aufweist. Aus der Sicht des Anwenders einer Batterie als positiv und als negativ zu bewertende Modellparameterwerte und Tendenzen lassen sich angeben. Die Modellparameter R_s , R_D und Z_N müssen möglichst klein sein, um ohmsche Widerstandsanteile gering zu halten. Die Parameter ω_g und k müssen ebenfalls möglichst klein sein, um große Zeitkonstanten zu realisieren. Die positiv zu bewertenden kleinen Parameterwerte für ω_g und R_D werden möglicherweise nicht in allen Fällen zu beobachten sein, da zwischen diesen Parametern gemäß der Definition der Grenzfrequenz in Gleichung (3.41) ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang besteht. Die Zunahme der Grenzfrequenz bei Abnahme von ohmschen Widerstandsanteilen soll daher nicht negativ bewertet werden. In diesem Fall sorgen kleine ohmsche Widerstandsanteile trotz hoher Grenzfrequenzen für einen fast konstanten Systemausgang. Der Parameter $c_{L,q}$ soll möglichst den Wert $c_{L,q} = 1$ haben. In diesem Fall wird sowohl ein kleiner beobachtbarer Durchtrittswiderstand $R_{D,beo}$ erreicht (vergleiche Abbildung 3.12), als auch die Verschiebung der Ortskurve zu größeren Realteilen durch höhere Werte von $c_{L,q}$ minimiert (siehe Abbildung 3.10). Diese Betrachtungen sollen im Folgenden bei der Auswertung der experimentellen Untersuchungen berücksichtigt werden.

5.2.1 Betrachtungen zur Typ- und Exemplarstreuung

Untersuchungen zur Typ- und Exemplarstreuung sind notwendig, um die allgemeingültige Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens zu überprüfen. Gemeinsamkeiten und Unterschiede verschiedener Batterietypen sowie von Exemplaren gleichen Typs lassen sich darstellen. Untersucht wurden die Modellparameter des Modells für Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) und die Modellparameter des Modells für Porosität in Zusammenhang mit der Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14). Die Messungen erfolgen bei 23°C Raumtemperatur an neuen Zellen im voll geladenem Zustand. Eine detaillierte Übersicht der Modellparameterwerte findet sich in den Tabellen C.1 und C.2. Die Abbildungen C.2 bis C.8 in Anhang C.1.1 zeigen die dazugehörigen Impedanzspektren. In den folgenden beiden Abbildungen findet sich für jede Zelle bei jedem Modellparameter genau ein Messpunkt. Die gute Übereinstimmung der Parameterwerte führt in einigen Fällen dazu, dass nur ein Messpunkt erkennbar ist.

5.2. AUSWERTUNG ELEKTROCHEMISCHER IMPEDANZMODELLE

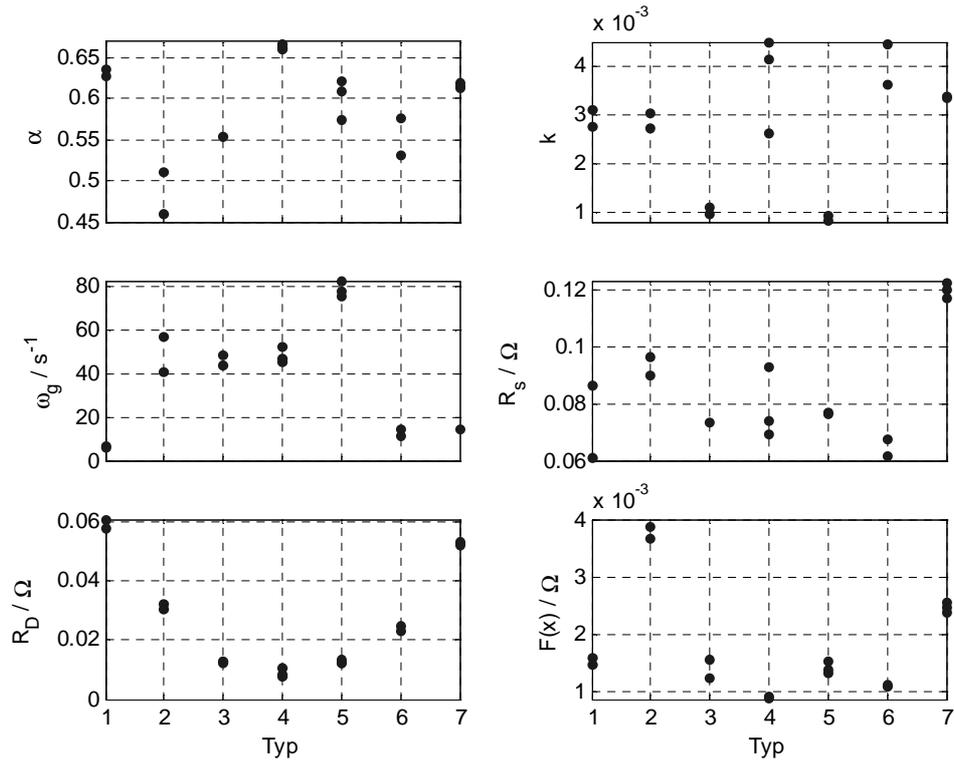


Abbildung 5.7 : Typ- und Exemplarstreuung der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12)

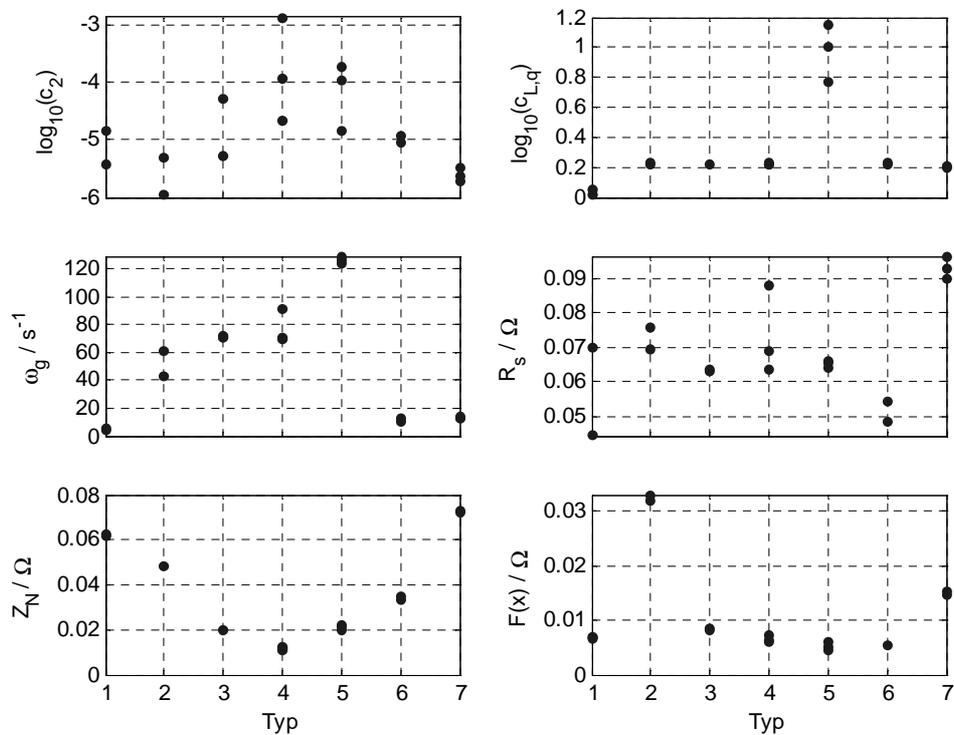


Abbildung 5.8 : Typ- und Exemplarstreuung der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14)

Die Parameter R_D , Z_N , $c_{L,q}$ und ω_g stimmen für verschiedene Exemplare gleichen Typs gut überein. Lediglich ω_g zeigt bei Typ 2 und Typ 4 und $c_{L,q}$ bei Typ 5 größere Abweichungen. Die Ursache der starken Streuung des Parameters c_2 wurde bereits in 4.2.3 auf Seite 82 behandelt. Verschiebungen des Impedanzspektrums entlang der reellen Achse treten auf, was starke Unterschiede des Parameters R_s für verschiedene Exemplare eines Typs belegen. Verursacht wird die Verschiebung durch Variation des Kontaktwiderstandes zur Messeinrichtung. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Unterschiede zwischen den Impedanzspektren verschiedener Zellen gleichen Typs klein sind (siehe auch Abbildungen C.2-C.8). Die gute Übereinstimmung von Impedanzspektren verschiedener Zellen gleichen Typs kann demnach für die Zustandsdiagnose genutzt werden. Durch Vergleich verschiedener Modellparametersätze mit einem Referenzparametersatz, welcher eine intakte Zelle repräsentiert, sind unter bestimmten Umständen, auf die in 5.2.3 und 5.3 eingegangen wird, beispielsweise Aussagen zum Ladezustand oder zur momentanen Kapazität bzw. zur Anzahl der verbrauchten Zyklen möglich. Zwischen Zellen verschiedenen Typs bestehen hingegen sehr starke Unterschiede. Der Zusammenhang zwischen Nennkapazität Q_N und den Parameterwerten ist nicht signifikant. Im Mittel sind jedoch die Parameter R_D und R_s bei steigender Nennkapazität Q_N kleiner und der Parameter ω_g größer (siehe Abbildung C.1). Die Nennkapazität, die für eine beliebige Zelle in nahezu jedem Fall bekannt ist, kann daher nur eingeschränkt bei der Zustandsdiagnose als zusätzliche Information genutzt werden.

5.2.2 Temperaturabhängigkeit

Die Leistungsfähigkeit elektrischer Batterien zeigt erfahrungsgemäß eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Im Winter bei niedrigen Temperaturen ist beispielsweise der Betrieb eines Mobiltelefons nicht immer wie gewünscht möglich. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit erfolgt, um eine quantitative Bewertung der Veränderung von Eigenschaften einer elektrischen Batterie in Abhängigkeit von der Temperatur vorzunehmen. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel von Zelle Nr. 1 im voll geladenen Zustand nach 550 Zyklen in einem Silikonölbad, dessen Temperatur von 9°C auf 48°C erhöht wurde. Eine detaillierte Übersicht der Modellparameterwerte findet sich in den Tabellen C.3 und C.4 sowie in Abbildung C.9.

5.2. AUSWERTUNG ELEKTROCHEMISCHER IMPEDANZMODELLE

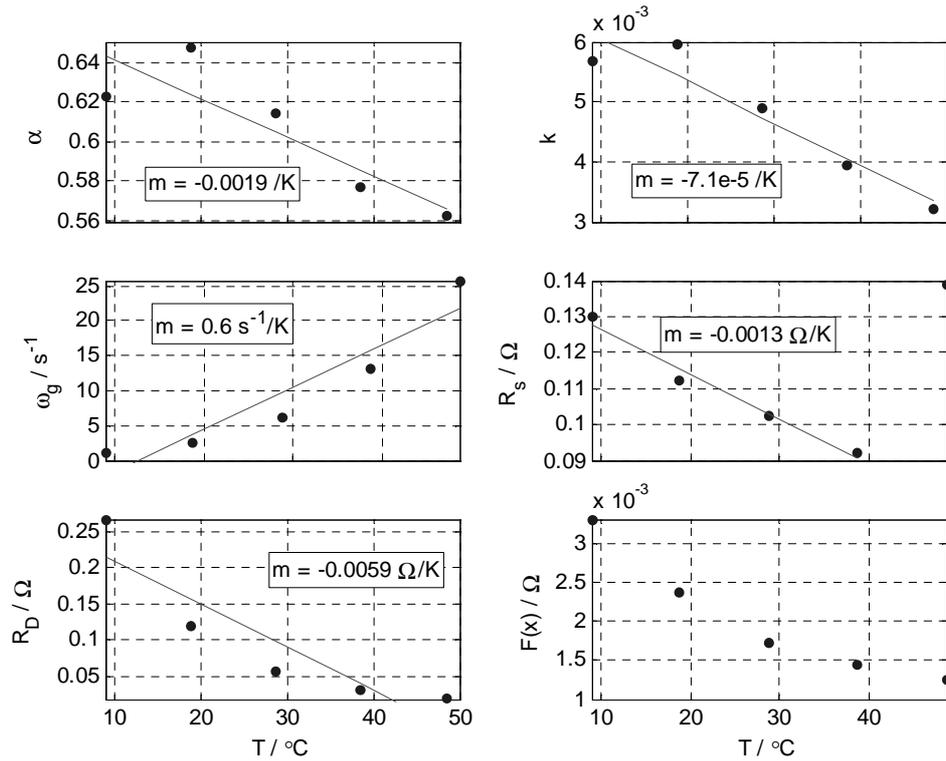


Abbildung 5.9 : Temperaturabhängigkeit der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) am Beispiel von Zelle Nr. 1

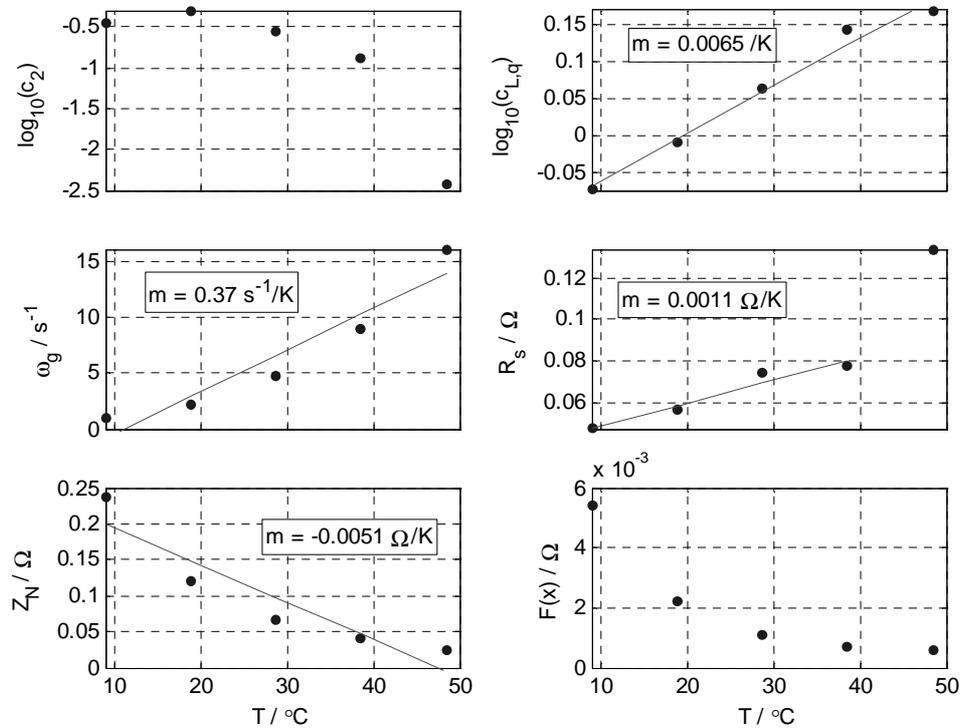


Abbildung 5.10 : Temperaturabhängigkeit der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) am Beispiel von Zelle Nr. 1

Die hier beobachtete Verringerung von R_D und R_s sowie Erhöhung von ω_g wurde ebenfalls in [102] beobachtet. Aus dem Verlauf von R_D lässt sich nach [102] gemäß der folgenden Gleichung der Wert der Aktivierungsenergie E_a bestimmen.

$$\frac{\partial \ln(R_D/T)}{\partial (1/T)} = \frac{E_a}{R} \quad (5.2)$$

Damit ergibt sich ein Wert von $E_a = 54.4 \text{ kJ/mol}$, der sehr gut mit den in [102] für Lithium-Ion Zellen beobachteten Werten übereinstimmt. Die hier beobachteten Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Modellparameter können miteinander in Verbindung gebracht werden. Ausgangspunkt der Betrachtung ist, dass die in der untersuchten Zelle ablaufenden Reaktionen mit steigender Temperatur schneller ablaufen, was sich aus der Arrheniusschen Gleichung (3.13) ergibt. Damit verbunden ist die Erhöhung der Austauschstromdichte j_0 und gleichbedeutend damit die Verringerung des Durchtrittswiderstandes R'_D . Der Durchtrittswiderstand R'_D bestimmt neben anderen Material- und Geometrieparametern die Parameter Z_N und $c_{L,q}$ nach Gleichung (4.17) und (4.18). Unter der Annahme, dass der Durchtrittswiderstand R'_D verglichen mit den übrigen Material- und Geometrieparametern die stärkste Temperaturabhängigkeit aufweist, bestimmt das Temperaturverhalten des Durchtrittswiderstandes R'_D auch das Temperaturverhalten von Z_N und $c_{L,q}$. Die Annahme ist zulässig, da Längenausdehnungskoeffizienten im Bereich $10^{-5} 1/K$ und Temperaturkoeffizienten elektrischer Widerstände im Bereich $10^{-3} 1/K$ liegen, die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion sich jedoch bei einem Temperaturanstieg von $10K$ etwa verdoppelt [53]. Demnach ergibt sich aus Gleichung (4.17), dass der Parameter $c_{L,q}$ mit steigender Temperatur steigen muss und aus Gleichung (4.18), dass der Parameter Z_N mit steigender Temperatur fallen muss. Die in Abbildung 5.10 dargestellten Ergebnisse entsprechen damit dem zu erwartendem Verhalten. Da der Parameter R_D dem beobachtbaren Durchtrittswiderstand $R_{D,beo}$ entspricht, kann auch über dessen Temperaturverhalten eine Aussage getroffen werden. Aus Abbildung 3.12 ist abzulesen, dass für $c_{L,q} \approx 1$ und $c_2 < 1$ der Wert von $R_{D,beo}/Z_N$ etwa konstant und damit unabhängig von $c_{L,q}$ und c_2 ist. Die Temperaturabhängigkeit von $R_{D,beo}$ und damit von R_D wird daher lediglich durch Z_N bestimmt. Der Parameter R_D muss somit wie Z_N mit steigender Temperatur fallen, was dem Verlauf in Abbildung 5.9 entspricht. Die Grenzfrequenz ω_g muss aufgrund theoretischer Betrachtungen mit steigender Temperatur steigen. Sowohl der Durchtrittswiderstand R'_D als auch die Doppelschichtkapazität C'_D fallen mit steigender Temperatur. Der Temperaturverlauf der Doppelschichtkapazität C'_D geht aus Gleichung (3.29) hervor. Da zwischen der Grenzfrequenz ω_g gemäß der Definition der in Gleichung (3.41) bzw. (3.59) ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zur Doppelschichtkapazität C'_D und zum Durchtrittswiderstand R'_D besteht, muss die Grenzfrequenz ω_g wie in Abbildung 5.9 und 5.10 beobachtet mit steigender Temperatur steigen. Der Anstieg des Parameters k mit steigender Temperatur ist auf die Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten zurückzuführen.

Bei $T = 48.8^\circ C$ tritt ein Sprung von R_s auf. Die Ursache dafür ist, dass während der Temperaturerhöhung von $38^\circ C$ auf $48.8^\circ C$ in der Zelle eine irreversible Reaktion abläuft. Diese Schlussfolgerung kann gezogen werden, da die in Abbildung 5.9 und 5.10 dargestellte sprun-

hafte Erhöhung von R_s durch Abkühlen nicht rückgängig zu machen war. Der vom Hersteller spezifizierte Temperaturbereich ist daher zwingend einzuhalten, da bei einer Überschreitung der zulässigen Lager- oder Betriebstemperatur irreversible Veränderungen auftreten und die Leistungsfähigkeit der Zelle abnimmt.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zeigt, dass sich die Temperaturerhöhung günstig auf das Entladeverhalten auswirkt, da ohmsche Widerstandsanteile zurückgehen. Der Wert des beobachtbaren Durchtrittswiderstands $R_{D,beo}$ halbiert sich beispielsweise alle $10K$ bei steigender Temperatur. Mit steigender Temperatur laufen jedoch auch Nebenreaktionen und Alterungsmechanismen, die die Lebensdauer verringern, schneller ab. Eine Temperaturerhöhung ist daher für das gesamte Betriebsverhalten nur bedingt von Vorteil. Es ist eine Abwägung zwischen günstigerem Entladeverhalten oder längerer Lebensdauer zu treffen, was auch aus den Untersuchungen in 5.3.1 auf Seite 108 abgeleitet werden kann.

5.2.3 Betrachtungen zur Ladezustandsabhängigkeit

Der Ladezustand beeinflusst neben der Temperatur maßgeblich das Verhalten einer elektrischen Batterie im Betrieb. Allgemein bekannt ist die Beobachtung, dass eine Batterie bei kleinem Ladezustand eine geforderte Stromstärke nicht liefern kann, ohne dass die Spannung sehr stark zurück geht. Die im Folgenden dargestellten Messergebnisse zeigen die quantitativen Veränderungen des Verhaltens während des Entladevorganges. Die Messung des Impedanzspektrums erfolgte 3 mal, vor Beginn des Entladevorganges, nachdem die halbe Nennkapazität entnommen wurde und nach Beendigung des Entladevorganges. Nach dem Abschalten des Entladestromes diente eine Ruhepause von $2min$ zum Einstellen eines Gleichgewichtszustandes.

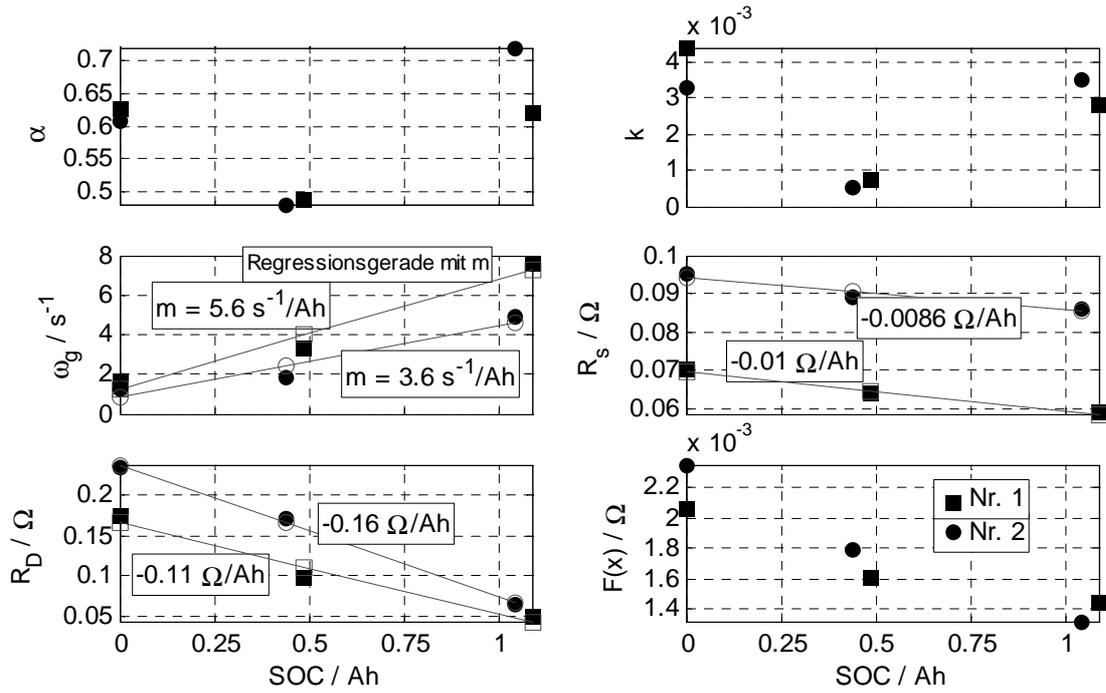


Abbildung 5.11 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 1

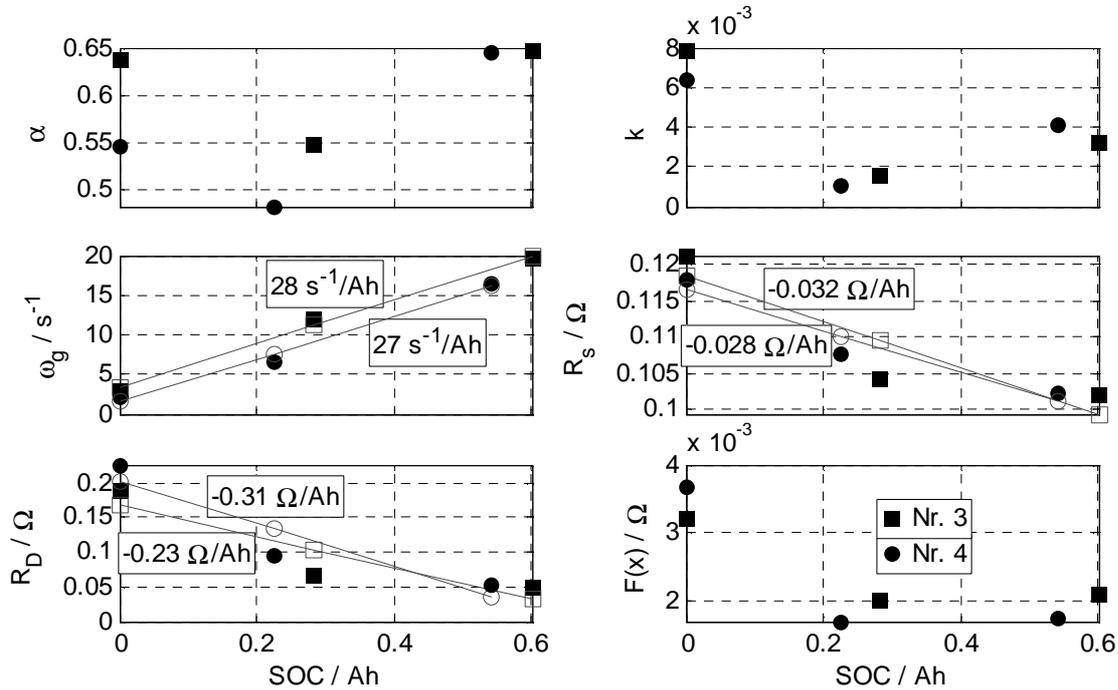


Abbildung 5.12 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 2

5.2. AUSWERTUNG ELEKTROCHEMISCHER IMPEDANZMODELLE

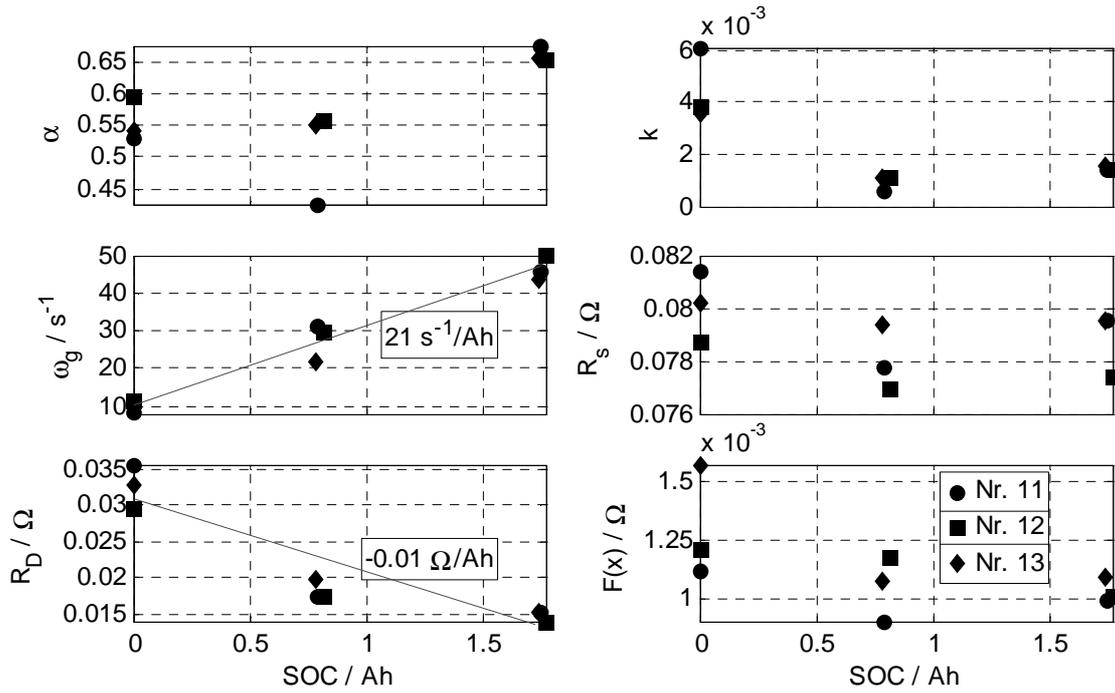


Abbildung 5.13 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 5

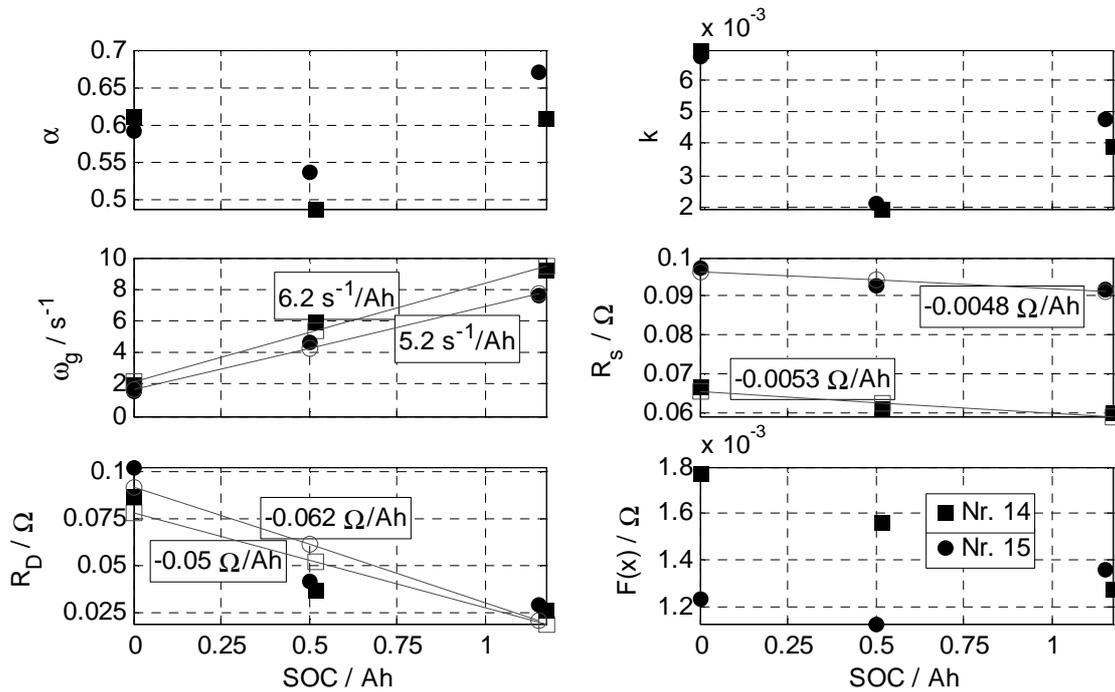


Abbildung 5.14 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 6

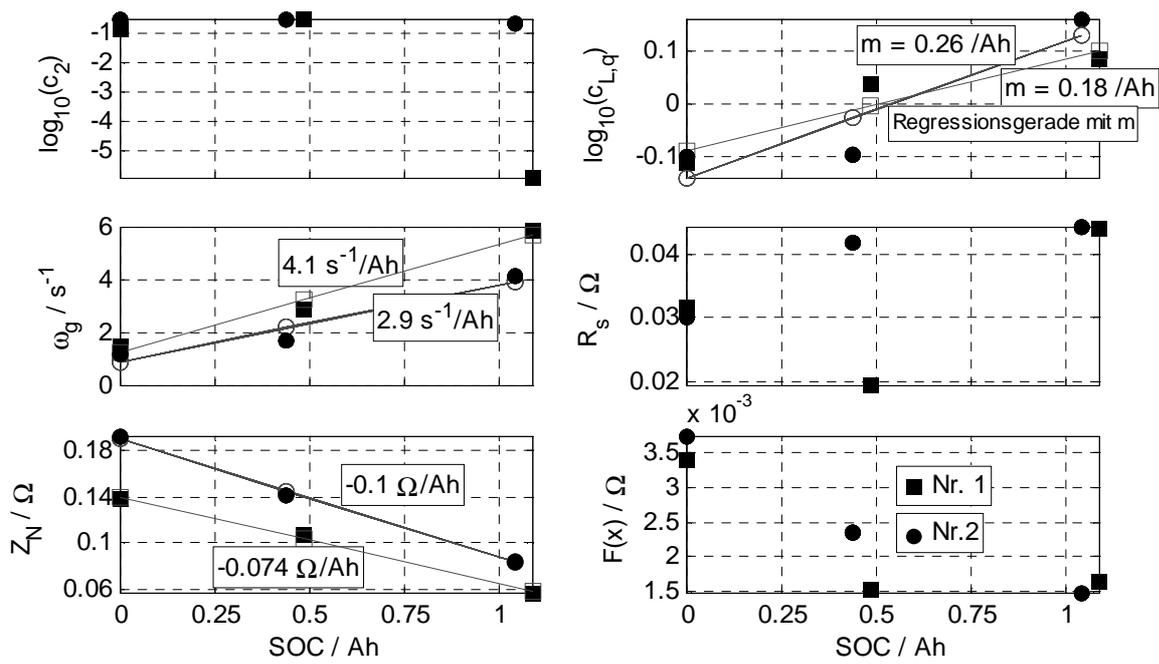


Abbildung 5.15 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 1

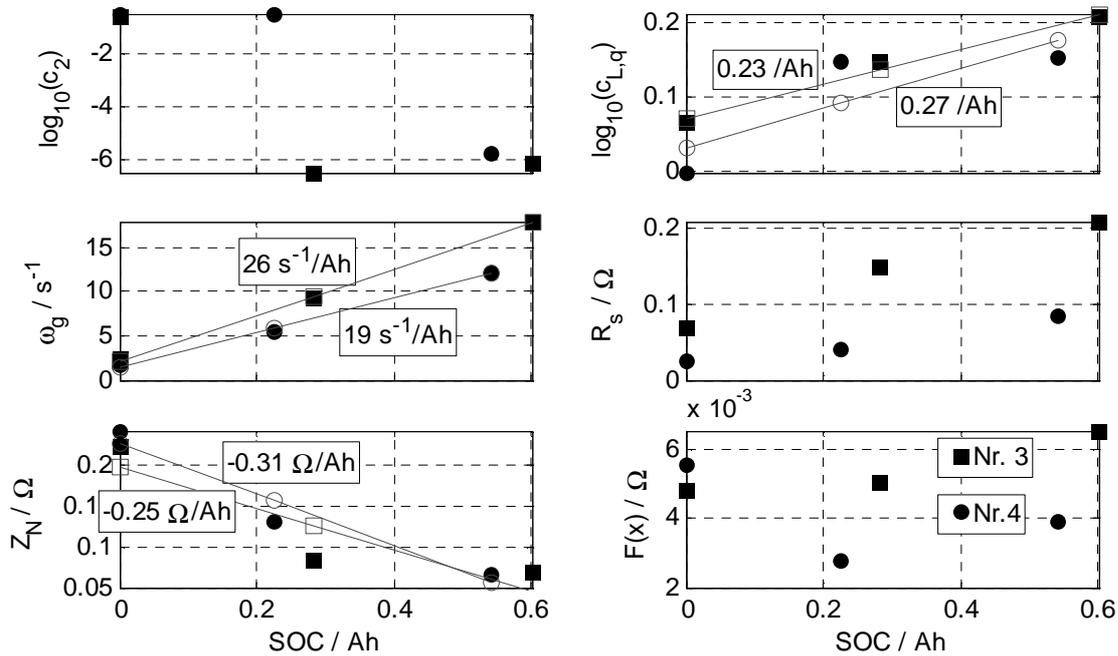


Abbildung 5.16 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 2

5.2. AUSWERTUNG ELEKTROCHEMISCHER IMPEDANZMODELLE

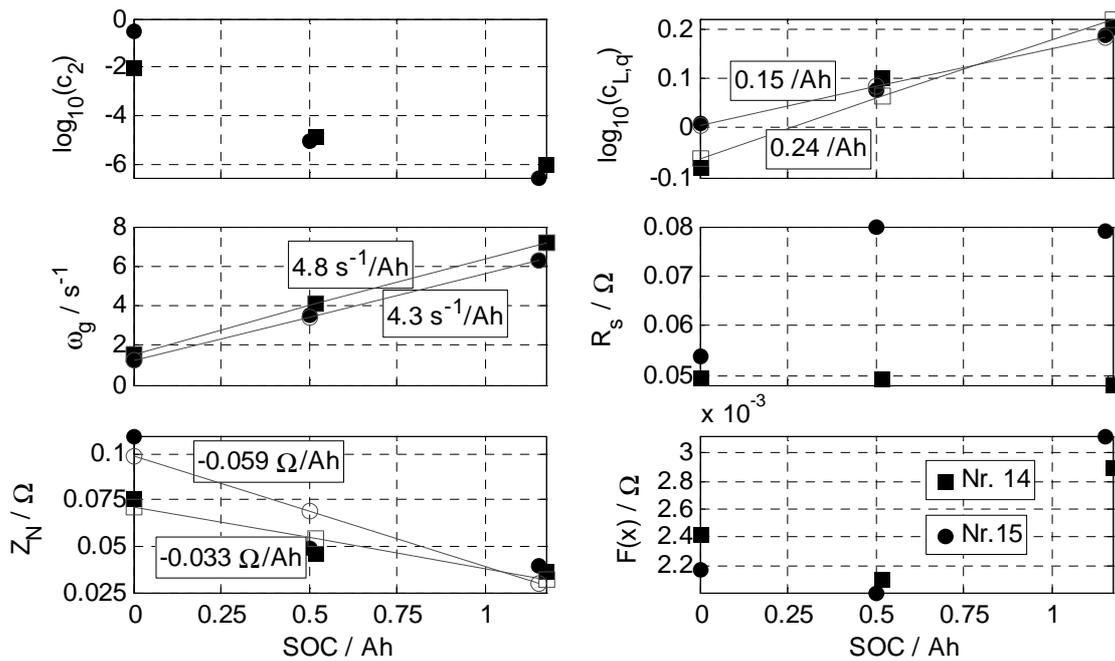


Abbildung 5.17 : Abhängigkeit der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) vom Ladezustand für Zellen vom Typ 6

Die Abbildungen 5.11 bis 5.17 zeigen, dass Veränderungen des Impedanzspektrums bei steigendem Ladezustand qualitativ den Veränderungen aufgrund steigender Temperatur entsprechen. Daraus kann geschlossen werden, dass Ladezustandserhöhung und Temperaturerhöhung ähnliche Auswirkungen auf den Ablauf der chemischen Reaktionen haben. Bei einem hohen Ladezustand sind Konzentrationen von Ausgangsstoffen der chemischen Reaktion hoch und Konzentrationen von Endprodukten niedrig. Das führt zu hohen Geschwindigkeitskonstanten und folglich zu hohen Austauschstromdichten und einem kleinen Durchtrittswiderstand, vergleichbar mit den Zusammenhängen bei Temperaturerhöhung. Da bei hohen Ladezuständen auch Geschwindigkeitskonstanten von Nebenreaktionen und Alterungsmechanismen größer sind, ist eine Abwägung zwischen günstigem Entladeverhalten bei hohem Ladezustand und einer langen Lebensdauer bei niedrigem Ladezustand erforderlich. Diesem Aspekt wird beispielsweise bei der Lagerung von Lithium-Ion Zellen Rechnung getragen, die Lagerung soll bei längeren Lagerdauern bei einem möglichst niedrigen Ladezustand erfolgen, beispielsweise $SOC < 0.3Q_N$.

Neben den vorangegangenen allgemeinen Betrachtungen ist die Typ- und Exemplarstreuung des Entladeverhaltens beachtenswert. Das qualitative Verhalten verschiedener Batterietypen während des Entladevorgangs ist gleich, in der quantitativen Ausprägung treten jedoch starke Unterschiede auf. Unterschiede zwischen verschiedenen Exemplaren gleichen Typs sind weniger stark ausgeprägt. Daher kann für einen ausgewählten Batterietyp bei Kenntnis der Ladezustandsabhängigkeit und der Temperaturabhängigkeit der Ladezustand aus den Mo-

dellparametern des Impedanzspektrums bestimmt werden. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Ladezustands- und Temperaturabhängigkeit beispielsweise auch Alterungsmechanismen berücksichtigen oder Anforderungen an die Genauigkeit gesenkt werden.

5.3 Analyse von Alterungseffekten

Die Analyse von Alterungseffekten soll zeigen, wie sich verschiedene Alterungsmechanismen (siehe Tabelle A.6), die nicht in jedem Fall durch die durchgeführten Messungen identifizierbar sind, auf das Betriebsverhalten der Batterie auswirken. Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Empfindlichkeit des Betriebsverhaltens auf Veränderungen durch Alterungseffekte mit Veränderungen durch Ladezustands- und Temperaturänderungen. Die Empfindlichkeiten haben unmittelbaren Einfluss auf Aussagen, die sich bei der Bestimmung der Kapazität oder der Anzahl der verbrauchten Zyklen anhand eines gemessenen Impedanzspektrums treffen lassen. Ist beispielsweise die Empfindlichkeit des Betriebsverhaltens auf Alterungseffekte klein, was für jede praktische Anwendung wünschenswert ist, lassen sich Aussagen nur innerhalb größerer Fehlerintervalle treffen. Den folgenden Untersuchungen liegt die Annahme zugrunde, dass Alterungsmechanismen sowohl während des Betriebs als auch während der Lagerung oder Ruhephase ablaufen.

5.3.1 Alterung durch Lagerung

Die Untersuchung des Einflusses von Alterungsmechanismen, die während der Lagerung auftreten, soll zeigen, wie stark sich diese auf das Betriebsverhalten auswirken. Allgemein bekannt ist die Beobachtung, dass mit längerer Lagerdauer die aus einer Batterie entnehmbare Ladung abnimmt. Dieser zunächst scheinbare Kapazitätsverlust lässt sich in vielen Fällen durch erneutes Aufladen rückgängig machen. Die quantitative Auswirkung von Alterungsmechanismen erfolgt bei 3 verschiedenen Lagertemperaturen anhand des reversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{rev} und des irreversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{irr} sowie anhand der Veränderung von Modellparametern der Impedanzspektren. Abbildung 5.18 veranschaulicht die Definitionen des reversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{rev} und des irreversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{irr} . Untersucht wird im Folgenden der absolute Kapazitätsverlust und der relative, auf die Nennkapazität Q_N bezogene, Kapazitätsverlust.

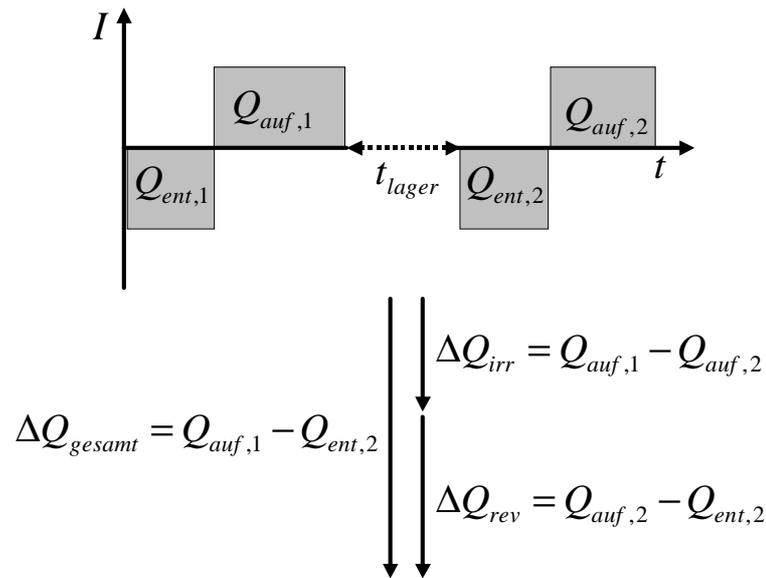


Abbildung 5.18 : Definition des reversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{rev} und des irreversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{irr}

Die Änderung Δp eines Modellparameters p berechnet sich gemäß folgender Gleichung aus dem Modellparameterwert nach der Lagerung, von dem der Modellparameterwert zu Beginn der Lagerung subtrahiert wird.

$$\Delta p = p(t = \text{Ende der Lagerzeit}) - p(t = \text{Beginn der Lagerzeit}) \quad (5.3)$$

Die Untersuchungen erfolgen am Beispiel von 3 verschiedenen Batterietypen mit jeweils 3 verschiedenen Exemplaren bei je 3 verschiedenen Lagertemperaturen in Luft. Somit ist eine Aussage zur Typstreuung der Selbstentladung sowie deren Temperaturabhängigkeit möglich. Die Untersuchung der Exemplarstreuung erfolgt nicht, da, wie die vorangegangenen Untersuchungen in 5.2.1 und 5.2.3 gezeigt haben, zwischen dem Verhalten verschiedener Exemplare eines Typs nur geringe Unterschiede messbar sind.

Die Abbildungen 5.19 und 5.20 zeigen die Ergebnisse. Die Messwerte, aus denen Abbildung 5.19 erstellt wurde, finden sich in den Tabellen C.5, C.6 und C.7. Die detaillierten Messwerte aus denen Abbildung 5.20 erstellt wurde, finden sich in den Abbildungen C.10, C.11 und C.12.

KAPITEL 5. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN VON IMPEDANZSPEKTREN

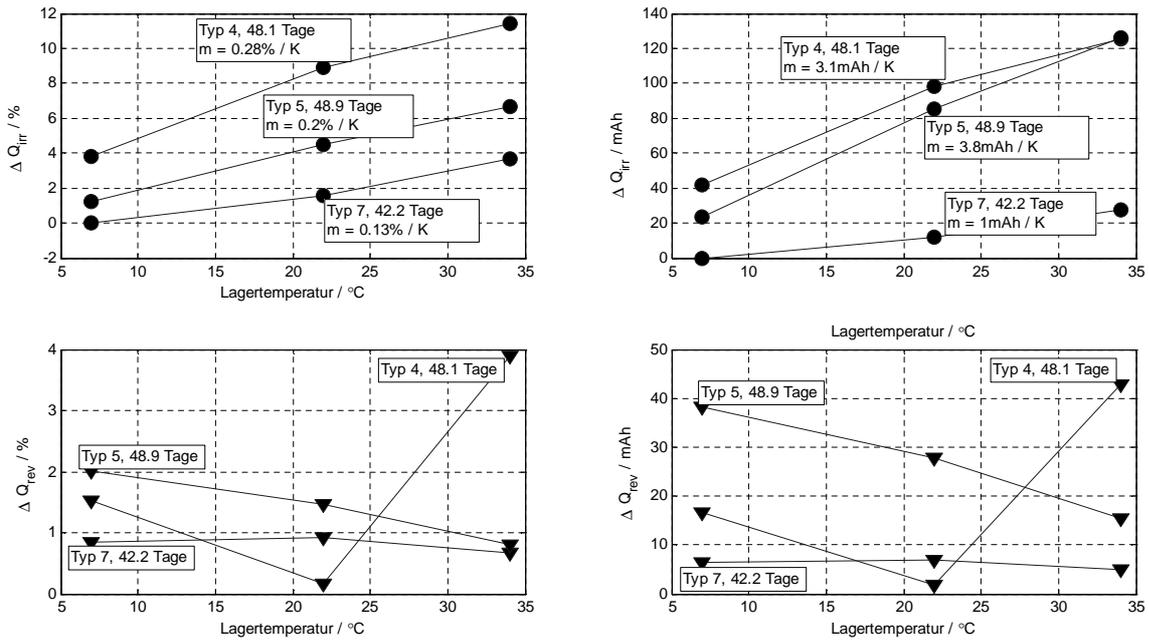


Abbildung 5.19 : Temperaturabhängigkeit des reversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{rev} und des irreversiblen Kapazitätsverlusts ΔQ_{irr}

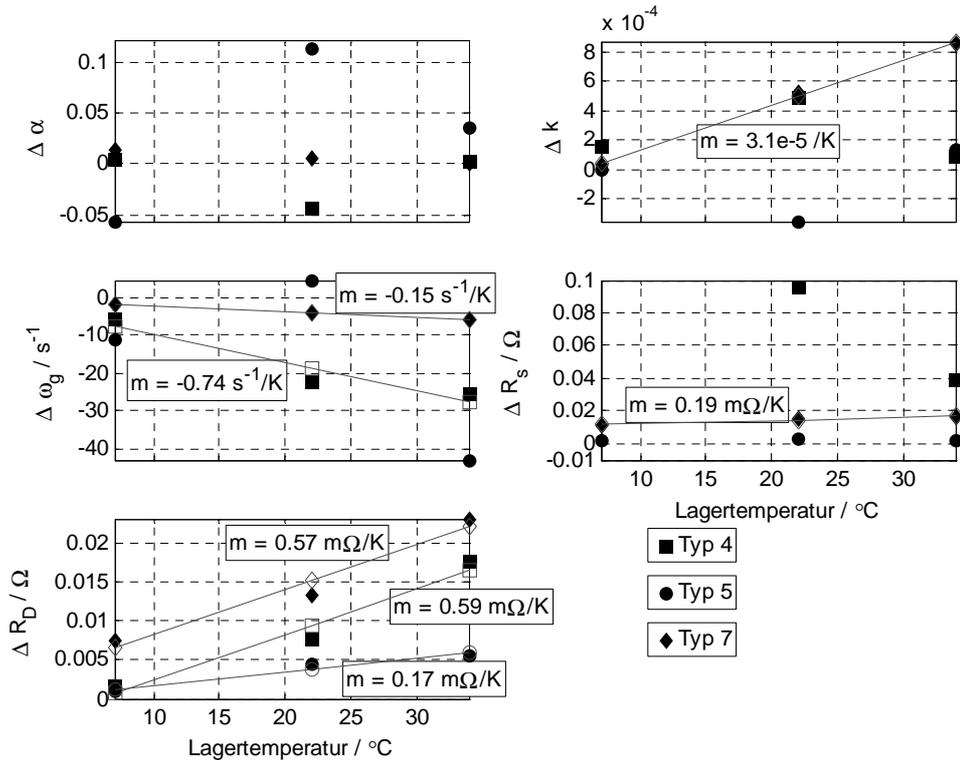


Abbildung 5.20 : Änderung der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) durch Lagerung bei verschiedenen Temperaturen

Durch Lagerung verschlechtern sich die Eigenschaften der untersuchten Zellen. Erkennbar ist die Verschlechterung besonders gut am Anstieg von R_D und k während der Lagerdauer. Die Lagerung bei höherer Temperatur verschlechtert die Eigenschaften schneller. Allgemein gilt für die durchgeführten Untersuchungen, dass die Lagerung bei 22°C im voll geladenen Zustand einen mittleren irreversiblen Kapazitätsverlust von etwa $0.2\text{--}2\%$ /Tag bezogen auf die Nennkapazität Q_N zur Folge hat. Die Lagerung bei 7°C ergibt eine Verschlechterung der Modellparameterwerte um $0.3\text{--}3\%$ /Tag, bei 22°C tritt eine Verschlechterung um $3\text{--}17\%$ /Tag und bei 34°C eine Verschlechterung von $5\text{--}42\%$ /Tag auf, jeweils bezogen auf die Modellparameterwerte vor der Lagerung.

Für Zellen vom Typ 4 soll die quantitative Veränderung aufgrund der Lagerung beispielhaft dargestellt werden. Die Lagerung bei 7°C verursacht lediglich $1/3$ des Kapazitätsverlusts im Vergleich zur Lagerung bei 34°C . Das Beispiel von R_D , dessen Veränderung durch Lagerung bei 7°C etwa 17% beträgt, verglichen mit 195% Änderung durch Lagerung bei 34°C , zeigt den starken Temperatureinfluss während der Lagerung. Die relative Änderung ist jeweils auf die Werte vor der Lagerung bezogen. Aus Tabelle C.5 geht durch den Vergleich der aufladbaren und entnehmbaren Ladung von Zelle Nr. 7, die über 357 Tage im entladenen Zustand bei 22°C gelagert wurde, mit den Zellen Nr. 8-Nr. 10, deren Lagerung über 188 Tage im voll geladenen Zustand ebenfalls bei 22°C erfolgte, hervor, dass die Lagerung im entladenen Zustand den irreversiblen Kapazitätsverlust verringert. Damit zeigt sich, dass die Lagerung mit niedrigem Ladezustand und bei niedriger Temperatur sich günstig auf die Verlangsamung von Alterungsmechanismen in Zellen mit Lithium-Technologie auswirkt. Es ergibt sich sowohl ein günstiger Einfluss für den Erhalt der Kapazität als auch ein günstiger Einfluss auf das Entladeverhalten.

Für Zellen vom Typ 5 soll am Beispiel von R_D ein Vergleich der Empfindlichkeit des Modellparameters auf Lagerung mit der Empfindlichkeit des Modellparameters auf Ladezustandsänderung erfolgen. Durch Lagerung bei 22°C ergibt sich bei Annahme linearer Zusammenhänge eine Änderung von $\Delta R_D = 87\mu\Omega/\text{Tag}$. Gemäß der Ladezustandsabhängigkeit von R_D mit $-0.01\Omega/\text{Ah}$ ergibt sich daraus eine Ladezustandsänderung von $-8.7\text{mAh}/\text{Tag}$. Die Summe aus reversiblen und irreversiblen Kapazitätsrückgang beträgt $2.3\text{mAh}/\text{Tag}$, der reversible Kapazitätsverlust ist $0.55\text{mAh}/\text{Tag}$. Der Unterschied zwischen dem gesamten Kapazitätsverlust und der aufgrund der Änderung von R_D erwarteten Ladezustandsänderung beträgt etwa Faktor 4. Für den Fall, dass die Veränderungen des Impedanzspektrums durch Lagerung unrichtigerweise als Ladezustandsänderung interpretiert werden, ergibt sich somit eine viel zu große scheinbare Ladezustandsänderung. Die Abhängigkeit zwischen Ladezustand und Impedanzspektrum muss daher auch die lagerungsbedingte Alterung berücksichtigen, wenn der Ladezustand aus dem Impedanzspektrum bestimmt werden soll. Die starken Abweichungen zeigen, dass Alterung durch Lagerung und Ladezustandsänderung auf verschiedene Mechanismen zurückzuführen sind.

5.3.2 Alterung durch Zyklierung

Der bei bestimmungsgemäßem Gebrauch einer elektrischen Batterie auftretende Rückgang der nutzbaren Kapazität ist auf im Inneren ablaufende Alterungsmechanismen zurückzuführen. Alterungsmechanismen führen zu einer Änderung der elektrischen Eigenschaften, meist zu einer Impedanzerhöhung, wodurch bei einem fließendem Entladestrom die vorgegebene Entladeschlussspannung früher erreicht wird. Die folgenden Untersuchungen zeigen die quantitativen Auswirkungen von Alterungsmechanismen anhand von Veränderungen des Impedanzspektrums. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel von Zelle Nr. 1 und Zelle Nr. 3.

5.3. ANALYSE VON ALTERUNGSEFFEKTEN

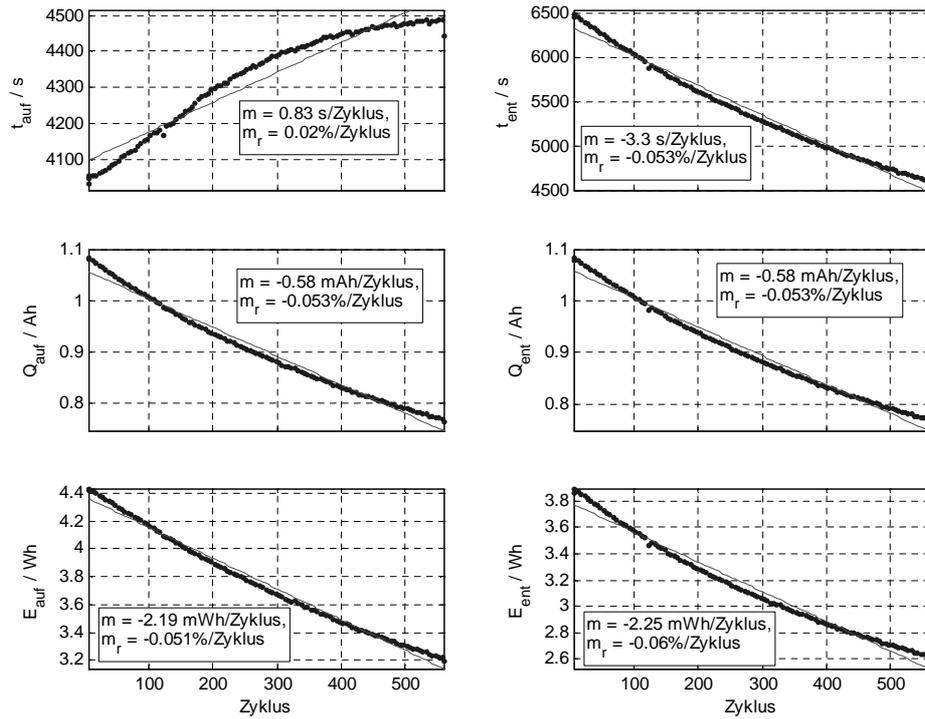


Abbildung 5.21 : Verlauf der Lade- und Entladezeit sowie aufgeladene und entladene Ladung und Energie für Zelle Nr. 1

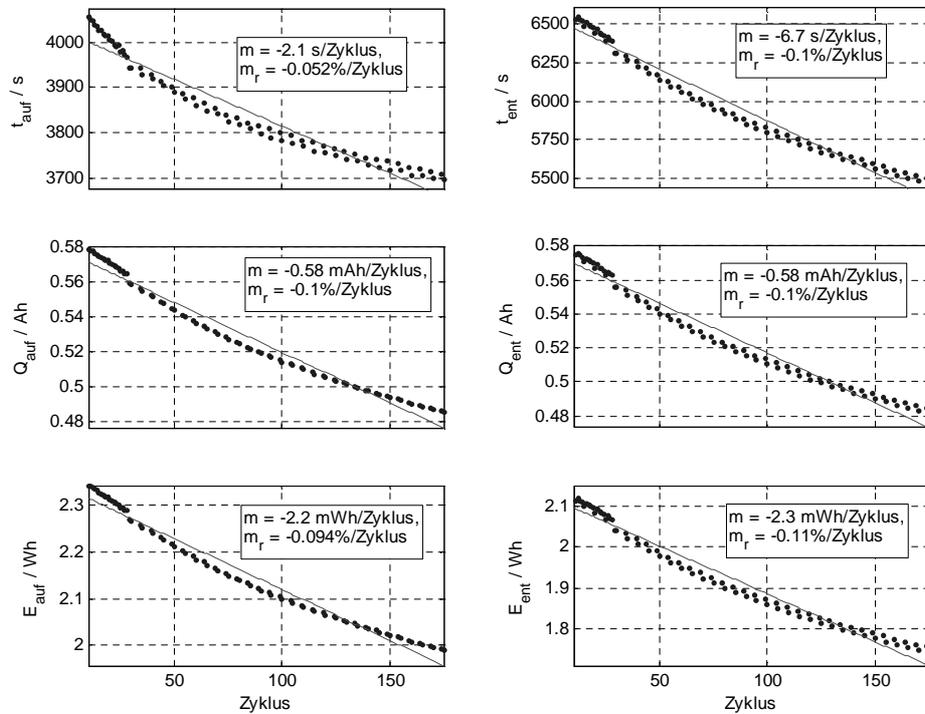


Abbildung 5.22 : Verlauf der Lade- und Entladezeit sowie aufgeladene und entladene Ladung und Energie für Zelle Nr. 3

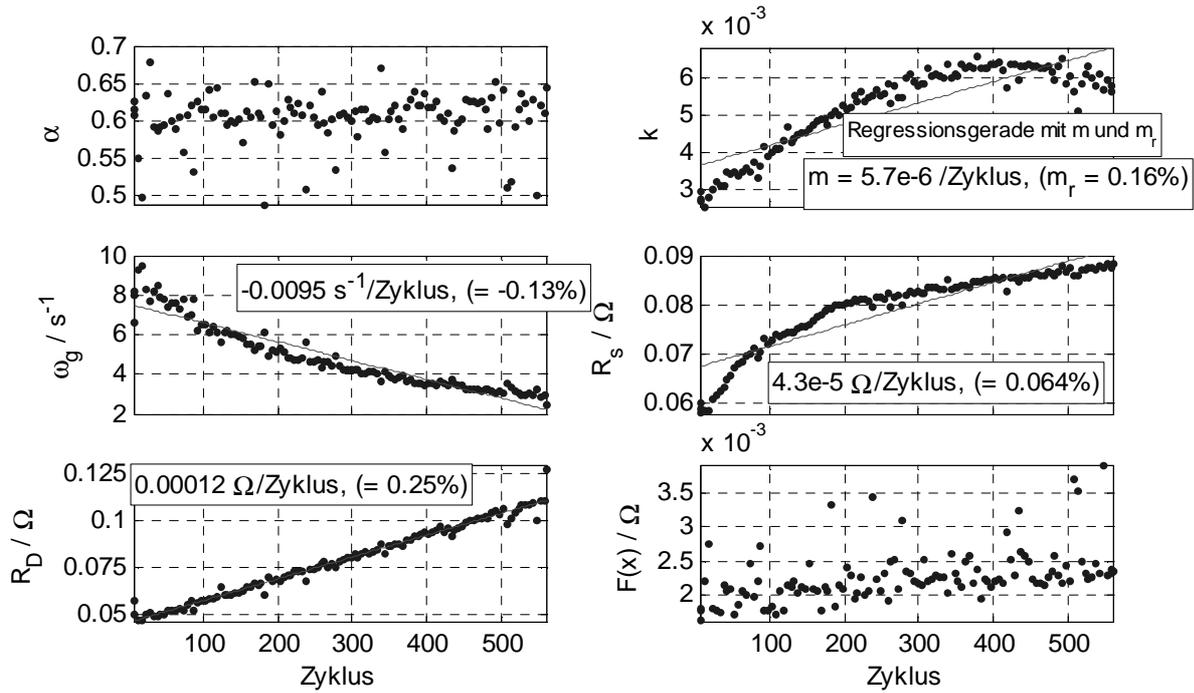


Abbildung 5.23 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zelle Nr. 1 im voll geladenen Zustand

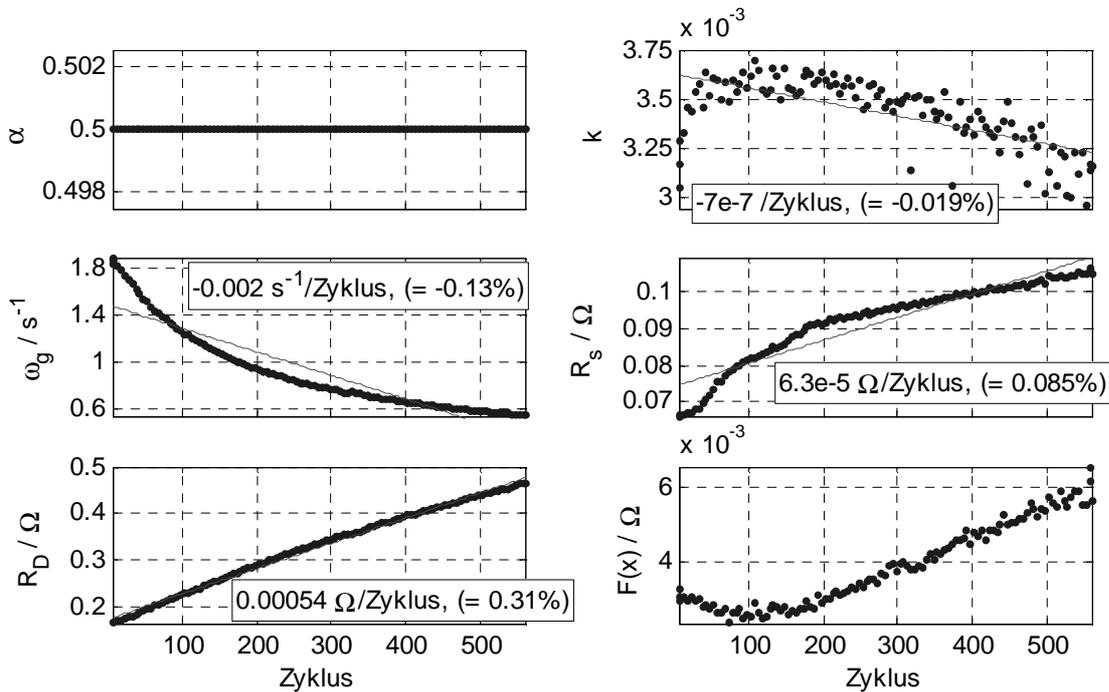


Abbildung 5.24 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zelle Nr. 1 im entladenen Zustand

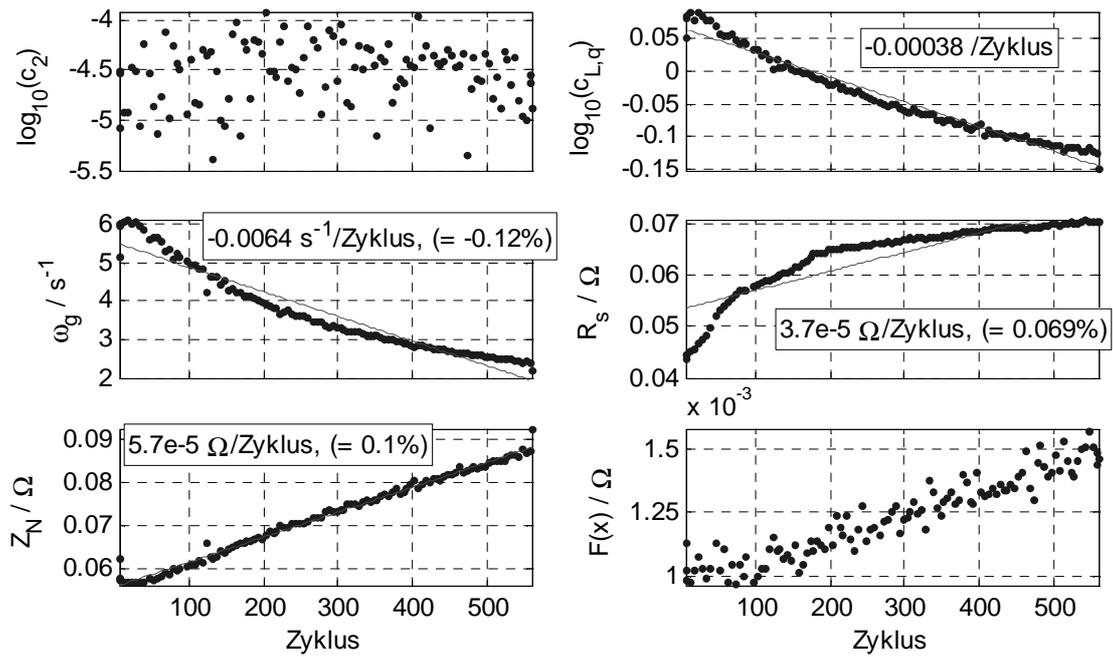


Abbildung 5.25 : Verhalten der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) für Zelle Nr. 1 im voll geladenen Zustand

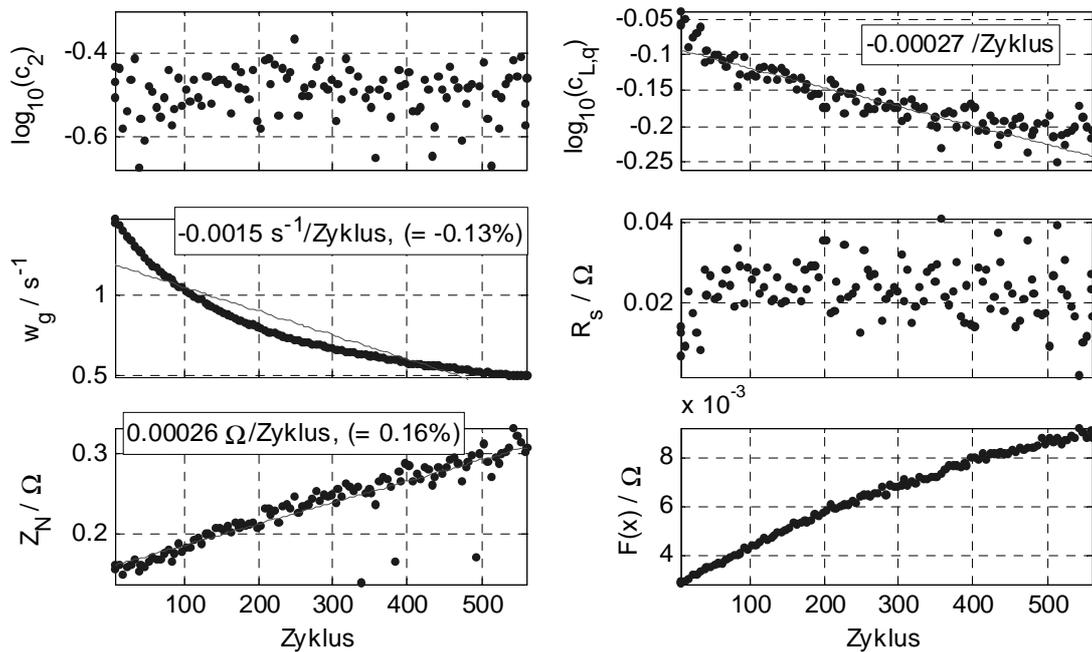


Abbildung 5.26 : Verhalten der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) für Zelle Nr. 1 im entladenen Zustand

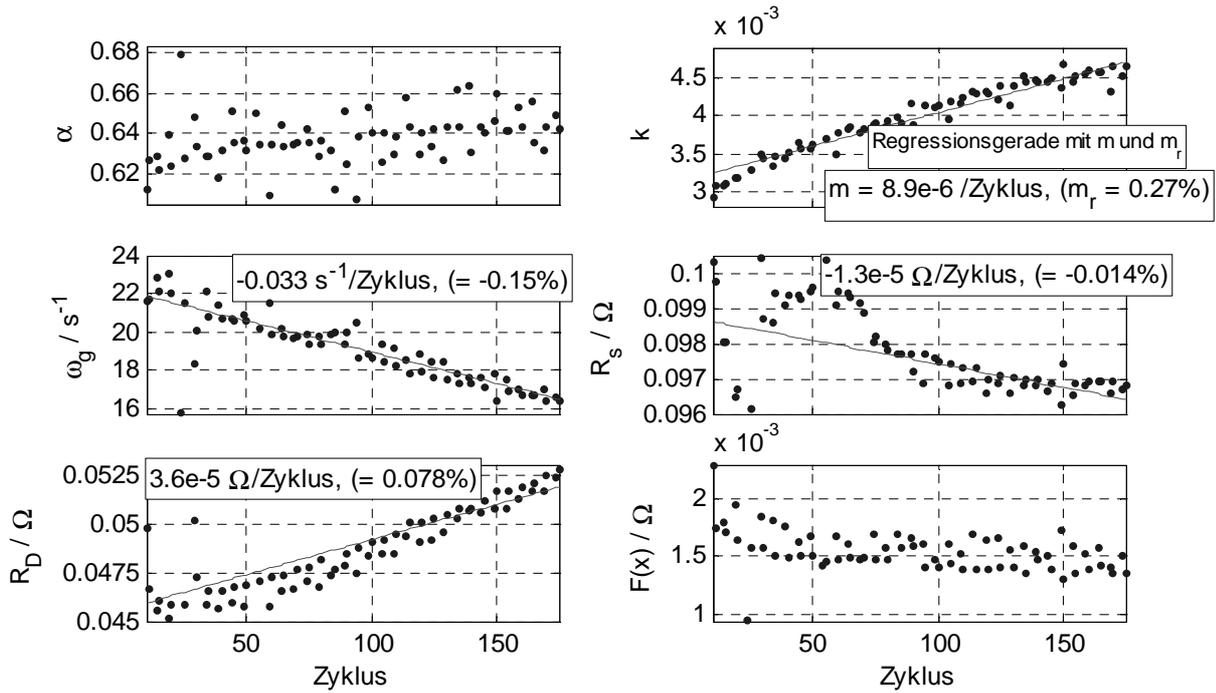


Abbildung 5.27 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zelle Nr. 3 im voll geladenen Zustand

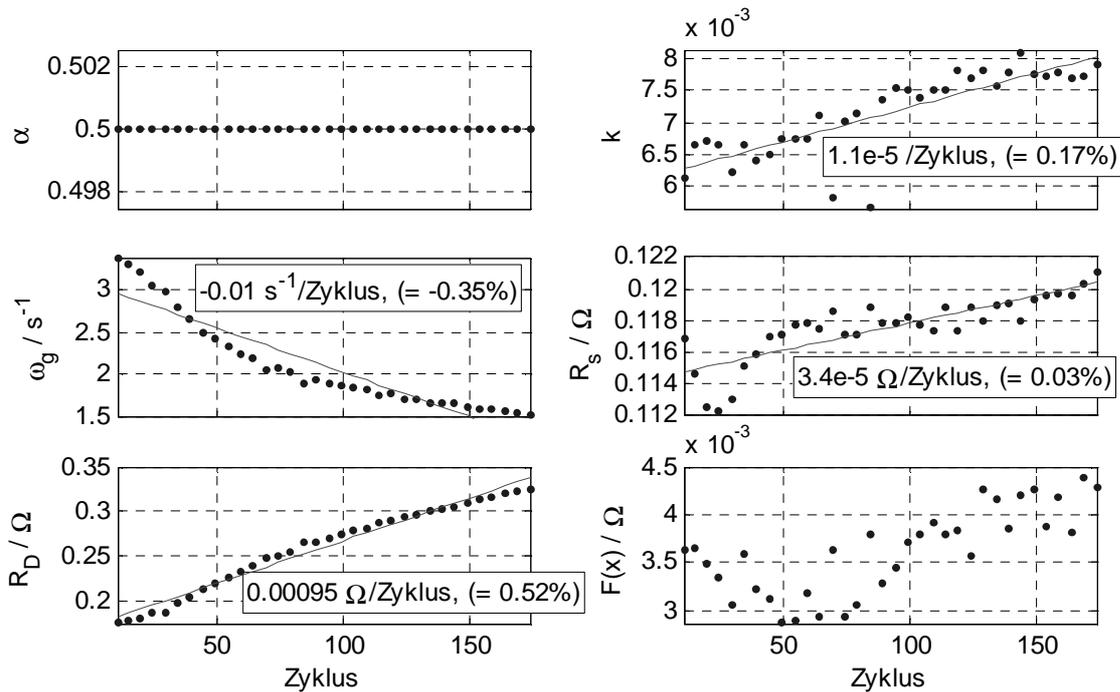


Abbildung 5.28 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zelle Nr. 3 im entladenen Zustand

5.3. ANALYSE VON ALTERUNGSEFFEKTEN

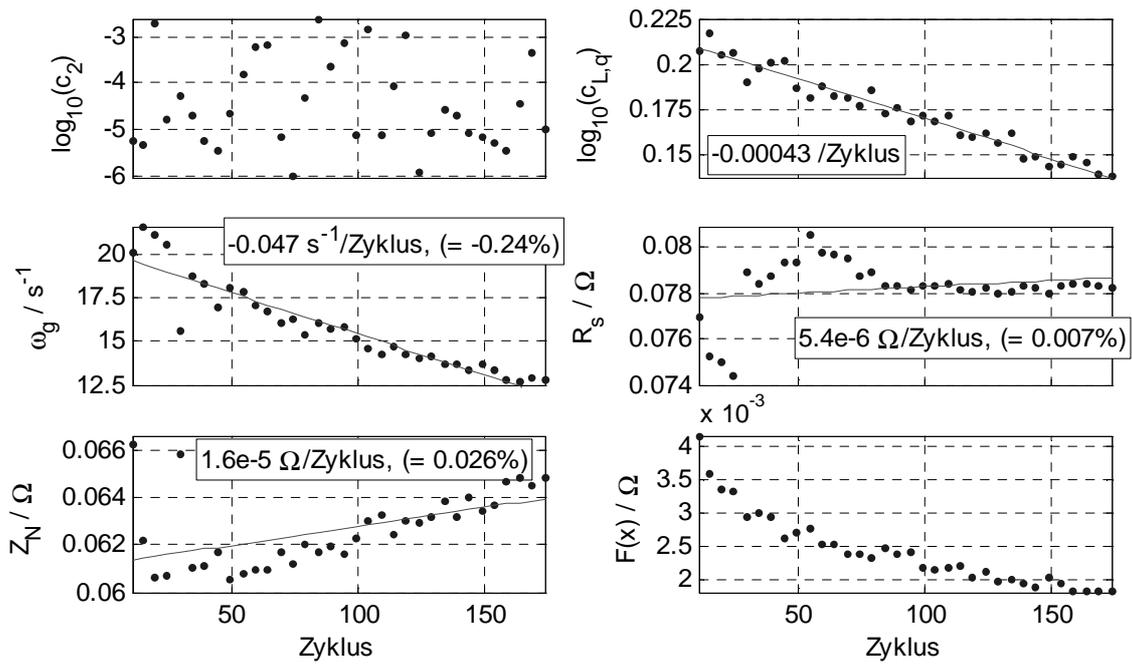


Abbildung 5.29 : Verhalten der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) für Zelle Nr. 3 im voll geladenen Zustand

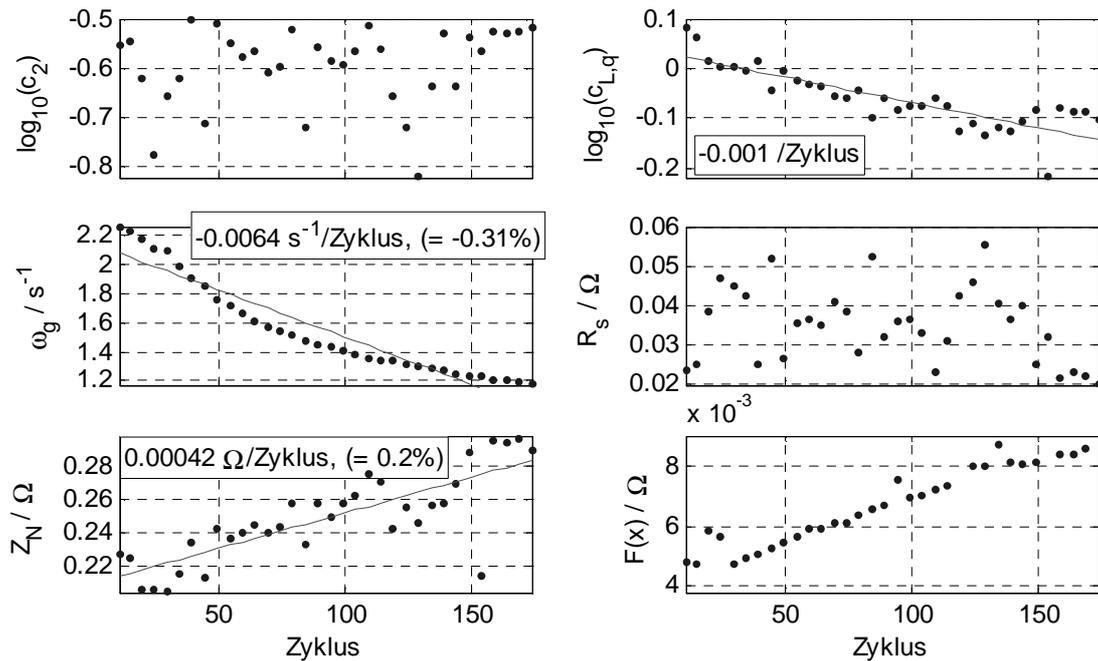


Abbildung 5.30 : Verhalten der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14) für Zelle Nr. 3 im entladenen Zustand

Die Zyklierung verschlechtert das Entladeverhalten, was direkt anhand des Rückgangs der entnehmbaren Ladungsmenge Q_{ent} mit zunehmender Zyklenzahl beobachtbar ist. Die beobachtete Zunahme von R_D , Z_N , k und R_s liefert die dazugehörige Erklärung. Die Abnahme von ω_g spielt, obwohl die beobachtbare Doppelschichtkapazität steigt, nur eine untergeordnete Rolle, da die entnehmbare Ladungsmenge nicht steigt. Der Wert von $c_{L,q}$ verringert sich mit zunehmender Zyklenzahl. Zu c_2 kann keine Aussage gemacht werden.

Die aufgrund der Zyklierung beobachteten Veränderungen von Zelle Nr. 3 (Typ 2) sollen mit Veränderungen der Zelle Nr. 17 (Typ 7) aufgrund der Lagerung bei $22^\circ C$ beispielhaft verglichen werden. Der Vergleich ist zulässig, da die verschiedenen Zellen gleiche Baugrößen und ähnliche Nennkapazitäten aufweisen. Die Bewertung der Veränderungen erfolgt anhand des gemessenen Kapazitätsverlusts und der gemessenen Modellparameteränderung unter Berücksichtigung der Anhand von Messergebnissen bestimmten Anstiege m von Regressionsgeraden.

$$\begin{aligned} \Delta Q &= m \cdot \Delta \text{Zyklus} \\ \Delta p &= m \cdot \Delta \text{Zyklus} \\ \Delta p &= m \cdot \Delta SOC \end{aligned} \tag{5.4}$$

Den Betrachtungen liegt die Annahme zugrunde, dass ein reversibler Kapazitätsverlust ΔQ_{rev} als Ladezustandsänderung ΔSOC interpretierbar ist und ein irreversibler Kapazitätsverlust ΔQ_{irr} mit einer Kapazitätsveränderung ΔQ durch Zyklierung äquivalent ist.

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta Q_{irr} \\ \Delta SOC &= \Delta Q_{rev} \end{aligned} \tag{5.5}$$

Tabelle 5.2 : quantitativer Vergleich zwischen Alterung durch Zyklierung und Alterung durch Lagerung am Beispiel der Messwerte für Zelle Nr. 3 und Nr. 17

Kapazitätsverlust durch Lagerung	Anstieg m der Regressionsgerade	angezeigte Änderung des Parameters
$\Delta Q_{irr} = 11mAh, \hat{=} 19$ Zyklen bei $m = -0.58mAh/$ Zyklus	$36\mu\Omega/\text{Zyklus}$	$\Delta R_D = 6.8m\Omega$
	$-0.033s^{-1}/\text{Zyklus}$	$\Delta\omega_g = -0.63s^{-1}$
$\Delta Q_{rev} = 6.8mAh$	$-0.23\Omega/Ah$	$\Delta R_D = 1.5m\Omega$
	$28s^{-1}/Ah$	$\Delta\omega_g = -0.19s^{-1}$
gemessene Änderung des Parameters durch Lagerung		$\Delta R_D = 13m\Omega$
		$\Delta\omega_g = -4.25s^{-1}$

Da es sich um verschiedene Typen handelt, sind die in Tabelle 5.2 dargestellten Abweichungen zwischen angezeigten und gemessenen Änderungen der Parameterwerte als gering

zu bewerten. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass der Alterung durch Lagerung und der Alterung durch Zyklierung ähnliche Mechanismen zugrundeliegen, da die beobachteten Auswirkungen näherungsweise übereinstimmen.

Die Bewertung der Empfindlichkeit der Modellparameter auf Alterung durch Zyklierung erfolgt durch den Vergleich mit der Änderung der Modellparameter aufgrund einer Ladezustands- und Temperaturänderung. Von Interesse ist beispielsweise, welcher angezeigten Ladezustandsänderung oder angezeigten Temperaturänderung entspricht die Modellparameteränderung, die durch 100 Zyklen verursacht wird.

$$\Delta p = m \cdot \Delta T \tag{5.6}$$

$$\Delta p = m \cdot \Delta SOC$$

In dem in Tabelle 5.3 dargestellten Beispiel sind die Verhältnisse an vollständig geladenen Zellen dargestellt. Im entladenen Zustand ergeben sich andere Zahlenwerte, welche die gewünschten Schlussfolgerungen aber ebenfalls zulassen.

Tabelle 5.3 : quantitative Bewertung der Empfindlichkeit der Modellparameter auf Alterung durch Zyklierung durch Vergleich mit der Ladezustands- und Temperaturabhängigkeit

Parameteränderung durch 100 Zyklen	Anstieg m der Regressionsgerade	angezeigte Änderung der Einflussgröße
Beispiel für Zelle Nr. 1, beobachtete Kapazitätsveränderung: $-55mAh/100Zyklen$, $\hat{=} -5.3\%$ von Q_N		
$\Delta R_D = 12m\Omega$, $\hat{=} 25\%$ vom Anfangswert	$-0.11\Omega/Ah$	$-0.11Ah$, $\hat{=} -9.1\%$ von Q_N
	$-5.9m\Omega/K$	$-2K$
$\Delta\omega_g = -0.95s^{-1}$, $\hat{=} -13\%$ vom Anfangswert	$5.6s^{-1}/Ah$	$-0.17Ah$, $\hat{=} -14\%$ von Q_N
	$0.6s^{-1}/K$	$-1.6K$
Beispiel für Zelle Nr. 3, beobachtete Kapazitätsveränderung: $-58mAh/100Zyklen$, $\hat{=} -10\%$ von Q_N		
$\Delta R_D = 3.6m\Omega$, $\hat{=} 7.8\%$ vom Anfangswert	$-0.23\Omega/Ah$	$-15mAh$, $\hat{=} -2.5\%$ von Q_N
$\Delta\omega_g = -3.3s^{-1}$, $\hat{=} -15\%$ vom Anfangswert	$28s^{-1}/Ah$	$-0.12Ah$, $\hat{=} 19\%$ von Q_N

Das Beispiel in Tabelle 5.3 zeigt, dass bei der Ermittlung der Anzahl der verbrauchten Zyklen aus den Modellparametern des Impedanzspektrums sowohl der Ladezustand als auch die Temperatur berücksichtigt werden muss. Für das dargestellte Beispiel hätte für den Fall, dass aus den Modellparameterwerten die Zahl der verbrauchten Zyklen bestimmt werden soll, eine Änderung der Temperatur um $2K$ zur Folge, dass die ermittelte Anzahl der verbrauchten Zyklen um etwa 100 Zyklen vom tatsächlichen Wert abweicht. Die Empfindlichkeit der Modellparameter auf eine Temperaturänderung oder eine Änderung des Ladezustandes ist nach

diesen Ergebnissen größer als die Empfindlichkeit gegenüber Alterungsmechanismen aufgrund von Lagerung oder Zyklierung.

5.4 Bewertung der Ergebnisse

Die Untersuchungen in 5.2 und 5.3 haben gezeigt, dass die Zustandsdiagnose durch Messung des Impedanzspektrums und anschließender physikalisch-chemischer Modellierung auch Rückschlüsse auf die in einer Batterie ablaufenden Mechanismen und ihrer Zusammenhänge zulässt. Für die Änderung der **Modellparameter** kann in vielen Fällen eine physikalische Erklärung gegeben werden. Die qualitative Änderung der Modellparameterwerte stimmt stets mit dem aufgrund theoretischer Betrachtungen zu erwartendem Verhalten überein. Die quantitative Ausprägung liegt innerhalb der erwarteten Grenzen, was unter anderem durch die großzügige Festlegung der Grenzen bedingt ist. Diese großzügige Festlegung ist erforderlich, da genaue Material- und Geometrieparameter unbekannt sind und die für eine Elektrode abgeleiteten Modelle auf eine galvanische Zelle mit zwei Elektroden angewendet werden. Es können Überlagerungen der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Elektroden auftreten, die sich durch das gewählte Modell nicht wiedergeben lassen und zu Abweichungen in der quantitativen Ausprägung der ermittelten Modellparameter führen. Die zweifelsfreie Zuordnung von Beobachtung und ablaufendem Mechanismus ist daher nicht immer möglich. Deutlich wird dieser Sachverhalt insbesondere am Modell für die Durchtrittsreaktion und Porosität nach Gleichung (4.14). Bei hohen Frequenzen wird ein -45° Anstieg der Ortskurve erwartet, was beispielsweise den Abbildungen 3.10 und 3.11 hervorgeht. Bedingt ist die beobachtete Abweichung unter anderem durch Überlagerung der an den beiden Elektroden mit unterschiedlicher quantitativer Ausprägung ablaufenden Mechanismen. Außerdem können weitere, in den Modellen nicht berücksichtigte Mechanismen eine Rolle spielen, wie beispielsweise die Verteilung der Partikelgröße. Aufgrund der für ein alltagstaugliches Zustandsdiagnoseverfahren geforderten Zuverlässigkeit und Einfachheit müssen diese Einschränkungen in Kauf genommen werden.

Die **Zusammenfassung der Ergebnisse** aller durchgeführten experimentellen Untersuchungen lässt einige wichtige Schlussfolgerungen zu. Anhand von Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 wurde gezeigt, dass der Einfluss des Ladezustandes und der Temperatur auf das Impedanzspektrum stärker ist als der Einfluss von Alterungsmechanismen aufgrund von Lagerung und Zyklierung. In 5.2.1 auf Seite 98 wurde gezeigt, dass eine große Streuung der Eigenschaften zwischen verschiedenen Batterietypen vorliegt, die Streuung zwischen verschiedenen Exemplaren eines Typs jedoch klein ist. Diese Beobachtungen deuten auf weit entwickelte Verfahren beim Batteriedesign und der Herstellung hin. Nur ausgereifte Verfahren erlauben gegen Alterung mäßig empfindliche Batterien bei geringer Exemplarstreuung herzustellen. Die Ladezustands-, Temperatur- und Alterungsabhängigkeit des Impedanzspektrums ist zwar signifikant und reproduzierbar aber ebenfalls für jeden Batterietyp verschieden. Diese Beobachtung zeigt, dass das Bestimmen der momentanen Kapazität aus dem Impedanzspektrum nicht möglich ist,

wenn keine Informationen zum Ladezustand, zur Temperatur und zum untersuchten Typ vorliegen. Das bedeutet im Umkehrschluss, je genauer diese Eigenschaften bekannt sind, um so bessere Ergebnisse lassen sich beispielsweise bei der schnellen Bestimmung der momentanen Kapazität erzielen. Diese Schlussfolgerungen sind insbesondere deshalb möglich, da systematische und strukturierte Verfahren zur Messung und Auswertung der Eigenschaften angewendet werden. Nahezu alle Informationen über das dynamischen Verhalten der Batterie, das durch die Messung des Impedanzspektrums systematisch erfasst wird, sind strukturiert zugänglich. Die Auswertung mit physikalisch motivierten Modellen extrahiert die im Impedanzspektrum verteilten Informationen. Gegenüber dem Stand der Technik wird ein Fortschritt erreicht, da die Informationengewinnung und -extraktion schnell und automatisiert erfolgt.

Die dargestellten Zusammenhänge zeigen, dass bei der Zustandsbestimmung von Batterien unter Nutzung des in Kapitel 4 vorgeschlagenen Verfahrens einige **lösbare Aufgaben** existieren. Es wurde aber auch deutlich, dass der Zustand damit nicht allgemeingültig ermittelt werden kann. Besonders attraktiv sind wegen ihres guten Kommerzialisierungspotentials Anwendungen für Nutzungsprofile wie mobile Batterietestsysteme oder anwendungsintegrierte Batterietestsysteme (siehe Tabelle 2.1). Im **Offline-Betrieb** kann für den Fall, dass die zu untersuchende Zelle voll geladen oder völlig entleert ist bei bekannter Temperatur durch Messung des Impedanzspektrums eine Messung der **momentanen Kapazität** erfolgen, was auf dem speziell für Bleiakkumulatoren entwickelten Verfahren in [31] aufbaut. Voraussetzung ist die Kenntnis eines Referenzdatensatzes und des Alterungsverhaltens des untersuchten Batterietyps. Für die praktische Realisierung dieses Anwendungsfalls ist die Integration des vorgeschlagenen Verfahrens in Ladegeräte möglich und sinnvoll. Für den Fall, dass für eine Batterie bis auf die Nennkapazität keine weiteren Informationen vorliegen, kann durch Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens eine Aussage getroffen werden, ob eine Batterie endgültig defekt ist. Eine Batterie ist in vielen Fällen dann defekt, wenn $R_D > 100m\Omega$ und $R_s > 500m\Omega$. Im **Online-Betrieb** ist bei Anwendung eines anderen Messverfahrens, beispielsweise nach [80], eine fortlaufende Messung des Impedanzspektrums in Abhängigkeit vom Ladezustand und der Temperatur möglich. So lässt sich beispielsweise, vergleichbar mit dem Verfahren nach [13], die Ladungsbilanzierung verbessern. Auf der Grundlage der ermittelten Modellparameter ist unter anderem eine vollständige Simulation des Betriebsverhaltens im Zeitbereich und damit eine exakte Vorhersage von Betriebsdauern möglich. Für Nutzungsprofile wie Zykliersysteme und insbesondere elektrochemische Testsysteme ergeben sich ebenfalls interessante Anwendungsmöglichkeiten. Softwaremodule mit dem vorgeschlagenen Verfahren lassen sich kostengünstig in diese Testsysteme integrieren und ermöglichen gegenüber dem Stand der Technik eine schnellere Messung von Impedanzspektren und eine automatisierte Auswertung elektrochemischer Modelle.

In der Darstellung als Modellparameter erfolgt die **Repräsentation der enthaltenen Information** möglicherweise nicht in der für einen Nutzer verständlichen oder von ihm gewünschten Weise. Beispielsweise kann die Anforderung bestehen, eine Aussage darüber zu treffen, ob der Zustand der Batterie *gut* oder *schlecht* ist. Für eine solche Aussage bieten sich einfa-

che Klassifikatoren, Neuronale Netze oder Fuzzy Logik an, um Modellparameterwerte weiter zu verarbeiten. Denkbar ist ebenfalls, dass eine Aussage zum Betriebsverhalten anhand des Verlaufs von Strom und Spannung gewünscht ist. In diesem Fall ist eine Transformation des Modells des Impedanzspektrums in das in Abbildung 3.19 dargestellte Ersatzschaltbild mit den entsprechenden Parametern möglich (vergleiche 3.2.2 auf Seite 59). Die Simulation der ermittelten Ersatzschaltung kann nach einer erneuten Transformation mit Hilfe digitaler Filter erfolgen [103, S. 228].

Kapitel 6

Ergebnisse und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie sich durch Wahl geeigneter Messverfahren, elektrochemischer Modelle und Verfahren zur Modellparameteroptimierung schnell und automatisiert eine Aussage zum Zustand von Sekundärbatterien mit Lithium-Technologie treffen lässt und welche Einschränkungen dabei bestehen. So wird eine Aussage zur Kapazität der Batterie wird um so genauer, je mehr Informationen über sie vorliegen, beispielsweise zum Typ, zum Ladezustand und zur Temperatur. Es wurde gezeigt, wie Verfahren, die für Untersuchungen im Labor erfolgreich eingesetzt werden, in alltagstaugliche Anwendungen überführt werden. Die Impedanzspektroskopie, die allgemein zur Messung des dynamischen Übertragungsverhaltens von Systemen genutzt wird, wurde erfolgreich angewendet. Die Zeitdauer zur Messung des Impedanzspektrums konnte durch Anwendung eines Verfahrens zur gleichzeitigen Impedanzmessung bei mehreren Frequenzen gegenüber aufeinanderfolgenden Impedanzmessungen bei jeweils einer Frequenz deutlich reduziert werden. Ein differentialgleichungsbasiertes, elektrochemisches Impedanzmodell für Porosität, das eine Vielzahl von Mehrdeutigkeiten aufweist, konnte ohne Vereinfachung so umgeformt werden, dass während der Modellparameteroptimierung in diesem Modell keine Mehrdeutigkeiten mehr auftreten. Die Umformungen, die auf einem Vergleich mit elektrischen Leitungsmodellen beruhen, haben ein vollständiges Verständnis der Auswirkungen von Parameteränderungen auf die Form des Impedanzspektrums erlaubt. Durch die Verwendung eines evolutionären Verfahrens konnte sichergestellt werden, dass, im Gegensatz zu anderen deterministischen Optimierungsverfahren, während der Modellparameteroptimierung keine Nutzerinteraktion erforderlich ist. Diese Ergebnisse haben zur Entwicklung eines kostengünstigen Funktionsmusters geführt, mit dem die Messung des Impedanzspektrums und die Auswertung vereinfachter Modelle erfolgen kann. Als Vision ist ein dediziertes Mikrosystem an jeder Gerätebatterie vorstellbar.

Die Ergebnisse können außerdem dazu führen, elektrochemische Testsysteme und Zyklier-systeme weiter zu entwickeln. Die Messung des Impedanzspektrums, die in solchen Testsystemen derzeit auf der aufeinanderfolgenden Messungen bei jeweils einer Frequenz basiert, kann durch Nutzung verschiedener, in dieser Arbeit bewerteter, Messverfahren deutlich verkürzt werden. Deterministische Modellparameteroptimierungsverfahren, wie sie in vielen Testsysteme-

men Anwendung finden, lassen sich durch stochastische Optimierungsverfahren ersetzen, wodurch der Prozess der Modellparameteroptimierung vereinfacht wird. Der in dieser Arbeit bei der Modellgestaltung verfolgte Gedanke, Mehrdeutigkeiten von Modellparametersätzen durch Modellumformungen zu eliminieren, ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt, der im Besonderen bei der Anwendung der Testsysteme zu berücksichtigen ist. Umfangreiche Langzeitversuche, wie sie mit diesen Testsystemen sehr häufig durchgeführt werden, lassen sich um die Untersuchung des Impedanzspektrums erweitern. Das erlaubt nicht nur wie bisher die Auswirkungen von Alterungsmechanismen zu erkennen, sondern Alterungsmechanismen quantitativ zu bewerten. Auf diese Weise kann beispielsweise geprüft werden, wie sich die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modelle mit weiteren Zellenchemien nutzen lassen.

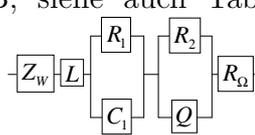
Die Ergebnisse der Arbeit können unter vielen weiteren Gesichtspunkten Auswirkung haben. Unter **technischen Gesichtspunkten** können wissenschaftlich beweisbare und praxistaugliche Aussagen über Gerätebatterien gegeben werden. Mit Ergebnissen dieser Arbeit können Sicherheit und Zuverlässigkeit von Anwendungen durch Ausfallvorhersagen verbessert werden. Qualitätskontrollen sind durch jeden Nutzer von Gerätebatterien möglich. Unter **gesellschaftlichen Gesichtspunkten** kann beim Nutzer von Gerätebatterien ein stärkeres Problembewusstsein geschaffen werden. Durch das Einbinden von Ergebnissen dieser Arbeit in Ausbildungsinhalte verschiedener Berufsgruppen und in Aufklärungsprojekte mit Themenbezug wird eine größere Transparenz bei der Nutzung von Gerätebatterien geschaffen. Ebenso können Empfehlungen an den Gesetzgeber gegeben werden, was sinnvolle Gebrauchsvorschriften, Kennzeichnungspflichten (z.B. Kapazität, Herstellungsdatum) und nötigenfalls Steuern ermöglicht. Aus **wirtschaftlichen Gesichtspunkten** ist die Schaffung hochwertiger Arbeitsplätze und die Einsparung wertvoller Ressourcen möglich. Ergebnisse der Arbeit können zu neuen Produkten führen, die hergestellt und weiterentwickelt werden müssen. Durch Veränderungen im Marketing beim Vertrieb von Gerätebatterien ist eine enge Verbindung zu gesellschaftlichen Gesichtspunkten gegeben. Unter diesen Gesichtspunkten scheint die Reduzierung des Batterieverbrauchs möglich. Das verstärkte Problembewusstsein bei Nutzern von Gerätebatterien führt zur genauen Prüfung von Bedarf und Alternativen. Neue Produkte wie beispielsweise Gerätebatterien mit applizierten Zustandsdiagnosesystemen verschieben das Kosten-Nutzen-Verhältnis zu Ungunsten von herkömmlichen Gerätebatterien wegen des erheblichen Mehrwertes der neuen Produkte an Gebrauchs- und Umwelteigenschaften. Wiederverwendbare Zustandsdiagnosesysteme ermöglichen längere Einsatzdauern und den bedarfsgerechten Austausch von Gerätebatterien. Ein deutlicher Beitrag zur Reduzierung der Umweltbelastung durch Gerätebatterien kann maßgeblich damit nicht wie bisher erst bei der Entsorgung, sondern schon beim Gebrauch und der Herstellung geleistet werden.

Anhang A

Auswertung des Standes des Wissens und der Technik

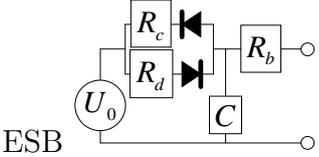
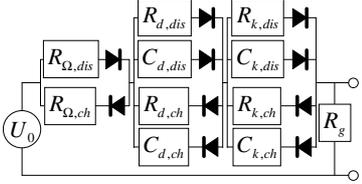
A.1 Detaillierte Übersicht über modellbasierte Signalverarbeitung zur Zustandsdiagnose von Gerätebatterien

Tabelle A.1 : Beispiele für Modelle mit physikalisch-chemischem Hintergrund zur modellbasierten Signalverarbeitung

Quelle	Messverfahren / Messgrößen	Modell	Ergebnis	Bemerkungen, ggf. Zellchemie
[48], [31], [47]	IS, AR: aktiv, Sinus: 24 Frequenzpunkte, 20 – 2000Hz	Fit mit NLS an verschiedene Modelle (z.B. Randles), Prüfung ob Modellparameter in vorgegebenen Intervallen	<i>SOC</i> , <i>SOH</i> , Last(wechsel)verhalten durch Vergleich mit Referenzdaten	Ergebnis ist von der Qualität der empirisch ermittelten Referenzdaten abhängig, Bleiakkumulator
[29]	IS, AR: aktiv, Sinus: 0.65Hz – 65kHz und 10mHz – 1kHz	ESB, siehe auch Tabelle A.4 	Parameter des Modells zur Auswertung mit Fuzzy Logik	<i>LiSO₂</i> $Q_N = 1.2Ah$ und NiMH
[50]	IS, AR: aktiv, Sinus bis 100kHz, U, I, T	Reihenschaltung 2 Randles-ESB, ohmscher Widerstand und Induktivität	Parameter des Modells zur Auswertung mit digitalen Filtern und Expertensystemen	ausschließlich im Labor gemessene Daten, Nickel und Lithium-Technologie

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

Quelle	Messverfahren / Messgrößen	Modell	Ergebnis	Bemerkungen, ggf. Zellchemie
[25]	IS, AR: aktiv, Sinus, $35\mu Hz - 6kHz$	mehrere ESB	Abhängigkeit der Parameter vom <i>SOC</i> gezeigt	Bleiakkumulator
[33]	IS, AR: aktiv, Rechteckpuls $5ms, 10A$	Randles ESB (siehe Tabelle A.4), DGL-Lösung im Zeitbereich, Gauss-Newton-Fit	Abhängigkeit der Parameter vom <i>SOC</i> gezeigt	keine <i>SOC</i> -Messung, NiCd
[34]	IS, AR: aktiv, binäre Rechteckpulse, zufällige Pulsdauer	digitales Filter abgeleitet aus Reihenschaltung ohmschen Widerstand und zwei Parallel-RC-Gliedern	Abhängigkeit der ESB-Parameter vom <i>SOC</i> gezeigt	keine <i>SOC</i> -Messung, NiCd, NiMH
[11]	IS, AR: passiv: Fluktuationen bei Entladevorgang, U, I, T	Reihenschaltung aus ohmscher Widerstand, Parallel-RC-Glied, Element zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen	Vorhersage Spannungsverlauf für die Dauer von $1s$, maximaler Fehler 5%	Parameterbestimmung online, Bleiakkumulator
[104]	$U, I, (T)$	ESB	<i>SOC</i> , Vorhersage Spannungsverlauf, Berücksichtigung Selbstentladung, mittlerer Fehler 1%, maximaler Fehler 10%	Zur Parameterbestimmung ist ein voller Zyklus notwendig, NiMH
[105], [106]	U, I	Zustandsraummodell aus  ESB	theoretische Leerlaufspannung U_0 bei Belastung (Anmerkung: daraus ist bei Bleiakkumulator der <i>SOC</i> bestimmbar)	Parameter werden einmal festgelegt, Bleiakkumulator
[107]	U, I	ESB berücksichtigt Diffusion, Durchtrittsreaktion, ohmschen Widerstand 	<i>SOC</i> , maximaler Fehler 5%	Aufwendige Parameterbestimmung (nicht online), modellbasierte Korrektur der Ladungsbilanz, Bleiakkumulator

Fortsetzung siehe nächste Seite

A.1. DETAILLIERTE ÜBERSICHT ÜBER MODELLBASIERTE
SIGNALVERARBEITUNG ZUR ZUSTANDSDIAGNOSE VON GERÄTEBATTERIEN

Fortsetzung von vorheriger Seite

Quelle	Messverfahren / Messgrößen	Modell	Ergebnis	Bemerkungen, ggf. Zellchemie
[108]	U, I	ESB berücksichtigt Durchtrittsreaktion und Reihenwiderstand, Zusätzlich Korrektur von Temperatureinfluss und Selbstentladung	SOC , maximaler Fehler 50%, mittlerer Fehler 10%	einmalige Parameterbestimmung, Modellbasierte Korrektur der Ladungsbilanz, NiMH Traktionsbatterie
[109]	U, I	Diskretisierung des aktiven Elektrodenmaterials, Berechnung von Ionenkonzentrationen durch Betrachtung der Durchtrittsreaktion und von Diffusion	SOC , maximaler Fehler 20%	Parameterbestimmung nicht beschrieben, NiMH Traktionsbatterie

Tabelle A.2 : Beispiele für digitale Filter zur Signalverarbeitung

Quelle	Messverfahren / Messgrößen	Filteralgorithmus	Ergebnis	Bemerkungen, ggf. Zellchemie
[110], [111], [112], [49]	U, I, T	Kalman Filter	SOC , maximaler Fehler 10%, Prognose für verfügbare Leistung	Berücksichtigt Alterung, High Power Lithium-Polymer Traktionsbatterie
[50]	IS, AR: aktiv, Sinus bis $100kHz$, U, I, T	Parameter des physikalischen Modells und weitere Messwerte als Eingang für vorab trainiertes ARMA-Filter	SOC , maximaler Fehler 10%	ausschließlich im Labor gemessene Daten, Nickel und Lithium-Technologie
[113]	U, I	adaptives digitales Filter	Bestimmung Leerlaufspannung bei Belastung und daraus Rückschluss auf SOC , Verhaltensvorhersage	Lithium-Ion

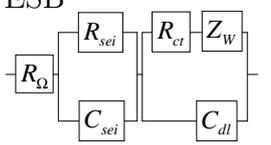
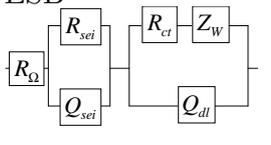
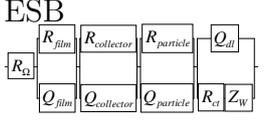
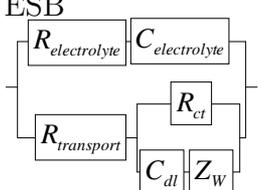
ANHANG A. AUSWERTUNG DES STANDES DES WISSENS UND DER TECHNIK

Tabelle A.3 : Beispiele zur Anwendung von Fuzzy Logik, Neuronaler Netze und statistischer Verfahren zur Signalverarbeitung

Quelle	Messverfahren / Messgrößen	Signalverarbeitung	Ergebnis	Bemerkungen, ggf. Zellchemie
[32]	Strompulse, Messung der Spannungsantwort	Neuronales Netz	<i>SOH</i>	NiCd, NiMH, Lithium-Ion, Blei
[50]	IS, AR: aktiv, Sinus bis $100kHz$, U , I , T	Parameter des physikalischen Modells und weitere Messwerte als Eingang für vorab trainiertes Neuronales Netz	<i>SOC</i> , maximaler Fehler 10%	ausschließlich im Labor gemessene Daten, Nickel und Lithium-Technologie
[114]	U , I , T , Betrag der Impedanz (verm. bei einer Frequenz)	alle gemessenen Größen als Eingang für vorab trainiertes Neuronales Netz	<i>SOC</i> in 10% Schritten	Bleiakkumulator
[115]	U , I	Messgrößen, Mittlere Spannung, zweifach gemittelte Spannung und Ladungsbilanz als Eingang für vorab trainiertes Neuronales Netz	<i>SOC</i> , mittlerer Fehler ca. 10%	sehr viele Trainingsdaten erforderlich, NiMH
[116]	U , I , T	Messgrößen jeder Zelle als Eingang für Neuronales Netz	<i>SOC</i> , Fehler ca. 2%	konstanter Entladestrom, Bleiakkumulator
[28]	IS, AR: aktiv, Sinus $60mHz$ – $600Hz$, 0.2 – $0.7C$	Partial least square	<i>SOC</i> , mittlerer Fehler 7% bei 10 – $100\%SOC$	Umfangreiche Trainingsdaten erforderlich, NiMH $2.4Ah$
[29]	IS, AR: aktiv, Sinus: $0.65Hz$ – $65kHz$ und $10mHz$ – $1kHz$	Parameter des physikalischen Modells oder ausgewählte Frequenzpunkte als Eingang für vorab eingestellte Fuzzy Logik	<i>SOC</i> , maximaler Fehler 8%	weiterer Untersuchungsbedarf gegeben, $LiSO_2$ $1.2Ah$ und NiMH
[117]	IS, AR: aktiv, Sinus: $0.65Hz$ – $65kHz$	ausgewählte Frequenzpunkte als Eingang für vorab eingestellte Fuzzy Logik	<i>SOC</i> , 8% Fehler	weiterer Untersuchungsbedarf gegeben, Lithiumprimärzellen

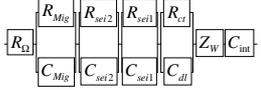
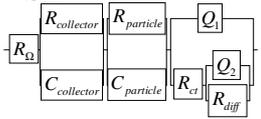
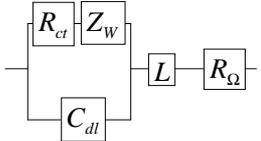
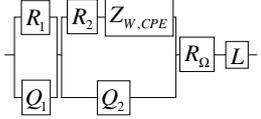
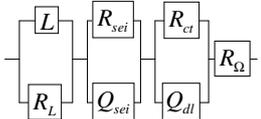
A.2 Detaillierte Übersicht über Modelle für Impedanzspektren

Tabelle A.4 : Beispiele für Ersatzschaltbilder zur Modellierung von Impedanzspektren

Quelle	Zweck, Bemerkungen	Annahmen	Lösungsverfahren	Ergebnis
Modellierung von Elektroden				
[118]	Verhaltensveränderung $Pb/PbSO_4$ Elektrode bei veränderter Zusammensetzung, Kern: Modellparameterwerte zur Verhaltensinterpretation	Randles	einfache Umformung	Randles ESB, siehe Abbildung 3.1, mit und ohne Z_W
[119]	elektrochemische Eigenschaften Graphitelektrode, Kern: $R_{ct}(c)$, $C_{dl}(c)$	ohmscher Reihenwiderstand, SEI Interface mit RC, Randles	einfache Umformung	ESB 
[38], [120]	elektrochemische Eigenschaften $LiCoO_2$ Elektroden, Fit mit EquivalentCircuit, Kern: alle ESB-Parameter(U), bewährtes Modell, Vergleich von Herstellungsverfahren	ohmscher Reihenwiderstand, SEI Interface mit R-CPE, Randles mit CPE	einfache Umformung	ESB 
[121]	Verhaltensbeschreibung und Vergleich von Metal Hydrid und Graphitelektrode bei verschiedenen Herstellungsverfahren, Kern: Li und MH haben vergleichbare Eigenschaften	Widerstand zwischen Partikeln, Widerstand zum Ableiter, Durchtrittsreaktion, Diffusion, überwiegend mathematischer Ansatz	Vereinfachung Leitungsmodell, einfache Umformung	ESB 
[122]	Verhaltensbeschreibung Alkali-Mangan-Dioxid Elektrode bei Variation von Material- und Geometrieparametern, Fit mit CNLS (nach [87]), Kern: optimale Material- und Geometrieparameter	Betrachtung verschiedener Strompfade, Porosität, Durchtrittswiderstand, Doppelschichtkapazität, Elektrolyteigenschaften	einfache Umformung und Vereinfachung	ESB 

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

Quelle	Zweck, Bemerkungen	Annahmen	Lösungsverfahren	Ergebnis
[39]	elektrochemische Eigenschaften $LiCo_{1-x}O_2$ Elektrode, Fit mit ZPlot, Kern: $R_{ct}(U)$, $C_{int}(U)$, $Z_W(U)$, ESB: Voigt-type, generalised Frumkin-Melik-Gaykazyan	streng physikalisch, ohmscher Reihenwiderstand, Migration (HF), Filmwiderstand (HF), Durchtrittswiderstand (MF), Diffusion (LF)	einfache Umformung	ESB: guter Fit  ähnliches ESB auch in [123] und [124]
[125], [126]	Verhaltensbeschreibung Metal Hydrid Elektrode in Abhängigkeit von SOC und T , Kern: $R_{ct}(T, SOC)$, $R_\Omega(T, SOC)$	Widerstand zwischen Partikeln (MF), Widerstand zum Ableiter (HF), Durchtrittsreaktion (LF), Diffusion (LF), überwiegend mathematischer Ansatz	einfache Umformung	ESB 
Modellierung von einzelligen Batterien				
[33]	Verhaltensbeschreibung NiCd Zelle in Abhängigkeit von SOC , Fit mit Gauss-Newton im Zeitbereich, Kern: alle ESB-Parameter(SOC)	klassisches Randles, zusätzlich Induktivität	einfache Umformung	ESB 
[127]	Verhaltensbeschreibung NiMH-Zelle in Abhängigkeit von Leerlaufspannung, Fit mit ZPlot, empirische Modellauswahl	Beschreibung von Rauigkeit, Inhomogenität und Porosität mit CPE, überwiegend mathematischem Ansatz	einfache Umformung	ESB (enthält ein Randles-Ershler Element) 
[102]	Verhaltensbeschreibung Temperaturabhängigkeit Lithium-Ion-Zelle, NLS-Fit, Kern: $R_{ct}(T, SOC)$	ohmscher Reihenwiderstand, Filmwiderstand (HF) und Durchtrittswiderstand (LF) mit CPE, $CPE \hat{=}$ örtliche Verteilung	einfache Umformung	ESB: guter Fit 

Fortsetzung siehe nächste Seite

A.2. DETAILLIERTE ÜBERSICHT ÜBER MODELLE FÜR IMPEDANZSPEKTREN

Fortsetzung von vorheriger Seite

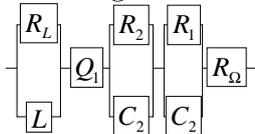
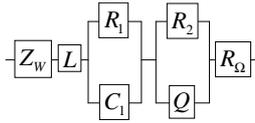
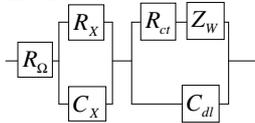
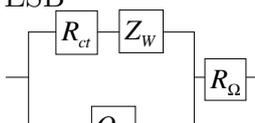
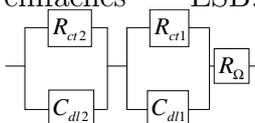
Quelle	Zweck, Bemerkungen	Annahmen	Lösungsverfahren	Ergebnis
[30]	Verhaltensbeschreibung und <i>SOC</i> -Abhängigkeit des IS einer Bleizelle, Fit mit ZPlot, Vergleich mit Rechtecksignalen, Fernziel <i>SOC</i> -Messung	ohmscher Reihenwiderstand, sonst überwiegend mathematischer Ursprung	einfache Umformung	ESB: guter Fit 
[29]	Zustandsdiagnose und Verhaltensprediktion von <i>SOC</i> und <i>SOH</i> einer NiMH Zelle, Fit mit ZPlot, Kern: ESB-Parameter als Eingangsgrößen für Fuzzy-Logik		einfache Umformung	ESB (empirisch) 
[128]	Zustandsdiagnose NiMH Zelle: <i>SOC</i> Bestimmung, Fit mit ZPlot, Kern: Vereinfachung IS-Messung 21 → 6 Punkte ergibt 2 – 5% Fehler der Impedanz	Warburg (Vernachlässigung bei hohem <i>SOC</i>), Induktivität, Serienwiderstand	einfache Umformung	verschiedene ESB (empirisch) mit <i>R – C</i> und/oder <i>R – Q</i> Kombinationen
[129]	Verhaltensbeschreibung Zink-Kohle-Zelle, Fit mit least square und manuell	Randles, Zusätzliches RC-Glied zur Fehlerkorrektur	einfache Umformung	ESB 
[130]	Verhaltensbeschreibung verschiedener Nickel Metal Hydrid Zellen Abhängigkeiten von Zykluszahl, Kern: R_s (ZyklNr.), Q_{dl} (ZyklNr.), R_{ct} (ZyklNr.)	ähnlich zu Randles, CPE-Verhalten für Doppelschichtkapazität (empirisch)	einfache Umformung	ESB 
Modellierung von mehrzelligen Batterien				
[25]	mehrzellige Bleibatterie, Kern: Modellierung			mehrere ESB
[131]	Verhaltensbeschreibung der Alterung von mehrzelligen Bleibatterien, Fit mit Microcal Origin, Kern: $R_Ω$ zeigt stärkste Abhängigkeit von <i>SOC</i> , Fernziel Zustandsdiagnose	Reihenwiderstand, Filmwiderstand, Durchtrittswiderstand, Schichtkapazitäten, Messzeit < 50s → Vernachlässigung Z_w	Vereinfachung	einfaches ESB: 

Tabelle A.5 : Beispiele für Differentialgleichungsansätze zur Modellierung von Impedanzspektren

Quelle	Zweck, Bemerkungen	Annahmen	Lösungsverfahren	Ergebnis
Modellierung allgemein				
[71]	Verhaltensbeschreibung poröse Elektrode allgemein, Standardwerk	homogene örtliche Materialverteilung, Durchtrittsreaktion, als ESB	analytisch geschlossen, Lösung DGL-System	wie Gleichung (3.69) jedoch andere physikalische Bedeutung
[57]	Verhaltensbeschreibung poröse Mischelektrode allgemein	homogene örtliche Materialverteilung, Durchtrittsreaktion, Diffusion, als ESB	analytisch geschlossen, Lösung DGL-System	Funktion $Z(\omega)$, siehe Gleichung (3.46)
[100]	Verhaltensbeschreibung poröse Elektrode allgemein	homogene örtliche Materialverteilung, Leitfähigkeiten, Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand, Diffusion	analytisch geschlossen, Lösung DGL-System	Funktion $Z(\omega)$, ableitbar aus Modifikation des DGL-System nach Gleichung (3.53)
[132]	theoretische Untersuchung zur Materialparameterbestimmung poröse Elektrode allgemein	homogene örtliche Materialverteilung, Leitfähigkeiten, Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand	analytisch geschlossen, Lösung DGL-System	Funktion $Z(\omega)$, ableitbar aus DGL-System nach Gleichung (3.53)
[133]	Verhaltensbeschreibung poröse Elektrode allgemein, Betrachtung der Potentialabhängigkeit von Parametern, Fit mit LEVMW, Kern: Vergleich mit [71]	homogene örtliche Materialverteilung, Leitfähigkeiten, Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand	numerisch, örtliche Diskretisierung (5.000 – 50.000) Elemente	Zahlenwerte
Modellierung von Materialien				
[58]	Modellierung von elektronisch und ionisch leitenden Materialien allgemein	Leitfähigkeiten, Durchtrittsreaktion	numerisch, örtliche Diskretisierung oder einfache Umformung nach Vereinfachung	Zahlenwerte oder Funktion $Z(\omega)$

Fortsetzung siehe nächste Seite

A.2. DETAILLIERTE ÜBERSICHT ÜBER MODELLE FÜR IMPEDANZSPEKTREN

Fortsetzung von vorheriger Seite

Quelle	Zweck, Bemerkungen	Annahmen	Lösungsverfahren	Ergebnis
[134]	Verhaltensbeschreibung leitfähiger Polymerfilme in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Fit mit Equivcrt	homogene örtliche Materialverteilung, Leitfähigkeiten, Durchtrittsreaktion, als ESB	einfache Umformung	Funktion $Z(\omega)$, ähnlich zu [71]
Modellierung von Elektroden				
[135]	Materialparameterbestimmung Metal Hydrid Elektrode, Fit mit Maple, Kern: Temperaturabhängigkeit Diffusionskoeffizient in MH	Homogene Verteilung sphärischer Partikel, Durchtrittsreaktion, Diffusion	analytisch geschlossen, Lösung DGL	Funktion $Z(\omega)$, Lösung der Diffusionsgleichung (3.30) für sphärische Geometrie
[89]	Verhaltensbeschreibung Alkali-Mangan-Dioxid Elektrode, Fit mit CNLS, Kern: 3% Fehler der Impedanz, Modellierung sehr ähnlich zu [57]	Homogene örtliche Materialverteilung, Durchtrittsreaktion, Diffusion, als ESB	analytisch geschlossen, Lösung DGL-System	Funktion $Z(\omega)$, ableitbar aus DGL-System nach Gleichung (3.53)
[136]	Materialparameterbestimmung poröse Elektrode am Beispiel Zinkelektrode, Fit NLR, Kern: nur integrale Parameter bestimmbar	inhomogene örtliche Materialverteilung, Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand	empirisch	Funktion $Z(\omega)$
[137]	Verhaltensbeschreibung einer MnO_2 Elektrode in Abhängigkeit von SOC , Fit mit ZPlot	Randles, Homogene örtliche Materialverteilung	numerisch, Diskretisierung, Betrachtung von 5 gleichartigen Elementen	Zahlenwerte
[138]	Materialparameterbestimmung Carbonelektrode, Berechnungen mit FORTRAN, Kern: Ableiten von Voraussetzungen zur richtigen Messung aus Modell, Diffusionskoeffizient aus $\partial Im/\partial Re$	homogene örtliche Materialverteilung, Leitfähigkeiten, Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand, Diffusion	numerisch, Lösung DGL-System	Zahlenwerte

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

Quelle	Zweck, Bemerkungen	Annahmen	Lösungsverfahren	Ergebnis
Modellierung von Batterien				
[40], [139]	Materialparameterbestimmung, Zustandsdiagnose, Verhaltensbeschreibung von Bleielektroden und Zellen	DGL-System poröse Elektrode, Durchtrittsreaktion	analytisch geschlossen, Lösung DGL-System	Funktion $Z(\omega)$ sehr ähnlich zu Gleichung (3.55)
[140]	Verhaltensbeschreibung Lithiumzelle, Kern: Simulation, Betrachtung von Konzentrationen und Stromdichten, sehr enger Bezug zur Physik	homogene örtliche Materialverteilung, Leitfähigkeiten, Doppelschichtkapazität, Durchtrittswiderstand, Diffusion	numerisch, Lösung DGL-System	Zahlenwerte
[109]	SOC-Bestimmung NiMH-Zelle	Durchtrittswiderstand, Diffusion	numerisch	ortsdiskretes Zustandsraummodell

A.3 Sekundär-Gerätebatterien

Sekundär-Gerätebatterien wurden in Kapitel 1 als die wichtigste Zielgruppe für ein zu entwickelndes Zustandsdiagnoseverfahren ausgemacht. Daher wird in diesem Abschnitt für die gebräuchlichsten Sekundär-Gerätebatterien eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten gegeben. Dazu zählen typische Kosten, Nennspannung und verfügbare Kapazitäten. Außerdem sind typische Ladeverfahren und Alterungseffekte von Interesse. Tabelle A.7 gibt dazu für die derzeit am häufigsten genutzten Zellchemieeinheiten einen kurzen Überblick. Eine Vielzahl weiterer Informationen findet sich in [5]. Für Lithium-Ion und Lithium-Polymer Batterien erfolgt im Weiteren eine ausführlichere Darstellung, da Zellen mit dieser Technologie im Besonderen aufgrund ihres hohen Energieinhalts für viele Anwendungen mit Gerätebatterien gegenüber Zellen mit anderen Zellchemien bevorzugt werden.

Lithium-Ion und Lithium-Polymer Batterien

Der Markt für Lithium-Ion und Lithium-Polymer Batterien weist derzeit, verglichen mit anderen Zellchemien, das größte Wachstum auf. Lithium ist nach Wasserstoff für chemische Reaktionen der Stoff mit dem größten spezifischen Energieinhalt. Da Lithium bei Raumtemperatur fest ist, ist dessen Verwendung in elektrochemischen Energiespeichern sehr einfach im Vergleich zu gasförmigen Wasserstoff. Batterien mit Lithium-Technologie erhalten neben derzeit typischen Anwendungsgebieten wie Consumer Electronics (z.B. Laptop, Digitalkamera, Mobiltelefon), immer neue Anwendungsgebiete wie Traktions- oder Starterbatterien in Kraftfahrzeugen oder tragbare Werkzeugmaschinen. Da für Batterien mit Lithium-Technologie eine große Auswahl an Elektrodenmaterialien zur Verfügung steht, sind viele neue Anwendungsgebiete möglich. Abbildung A.1 zeigt verschiedene Materialien und ihr elektrisches Potential gegenüber einer Lithium-Metal-Elektrode. In Gerätebatterien findet derzeit nur eine begrenzte Auswahl der aufgeführten Materialien Anwendung. Am häufigsten anzutreffen ist die Materialkombination Graphit-Lithiumcobaltoxid. Weitere wichtige Materialien sind Kohle, Lithi-

umnickeloxid und Lithiummanganoxid mit Spinelstruktur. Diese Materialkombinationen sind wegen ihrer hohen Potentialdifferenz und der damit verbundenen hohen Energiespeicherfähigkeit besonders attraktiv.

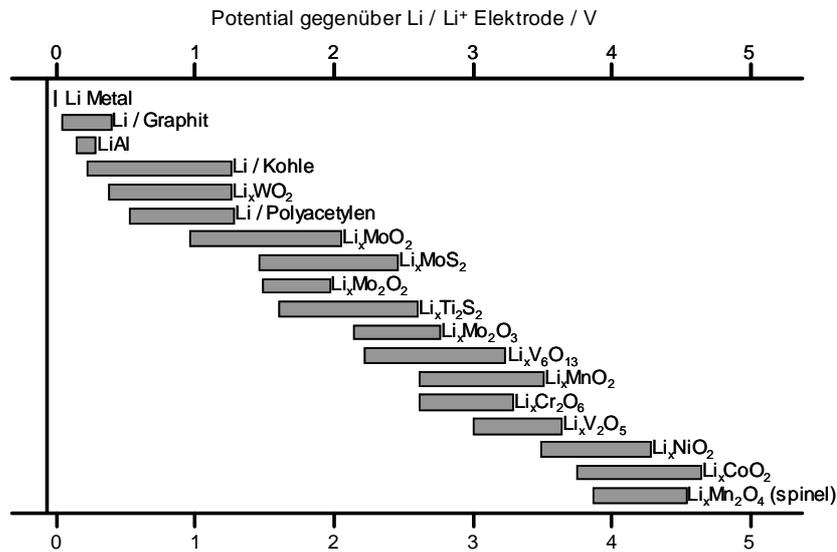


Abbildung A.1 : Potential ausgewählter Elektrodenmaterialien gegenüber einer Li/Li^+ Elektrode nach [141]

Tabelle A.6 gibt eine Übersicht über Alterungsmechanismen von Lithium-Ion und Lithium-Polymer Batterien, die während des normalen, bestimmungsgemäßen Gebrauchs auftreten können. Kritische Betriebszustände wie Überladung und Tiefentladung sind ebenfalls berücksichtigt. Mechanismen, die während des ersten Zyklus nach der Herstellung, der Formierung, auftreten sind nicht berücksichtigt. Diese Mechanismen sind beispielsweise in [142] beschrieben.

Tabelle A.6 : Übersicht über Alterungsmechanismen von Lithium-Ion und Lithium-Polymer Batterien

Mechanismus/ Quelle	Ursache	Auswirkung
positive und negative Elektrode		
Abtrennung von Elektrodenbereichen [143], [124, S. 217]	Zersetzung des Binders, Zerstörung von Ableitern, Volumenveränderung der Elektrodenpartikel	Kapazitätsverlust, Impedanzanstieg
positive Elektrode		
Zersetzung des Elektrodenmaterials (<i>LiCoO₂</i> , <i>LiNiO₂</i> , <i>LiMnO₂</i>) [144, S. 3651], <i>LiMn₂O₄</i> [143]	Überladung, hoher Ladezustand	Kapazitätsrückgang, Sauerstofferzeugung und möglicherweise Selbsterhitzung durch stark exotherme chemische Reaktion mit Elektrolyt und Metallen (= Zerstörung der Zelle)
Selbstentladung von <i>LiCoO₂</i> , <i>LiNiO₂</i> , <i>LiMnO₂</i> [144, S. 3656]	spontane Lösungsmitteloxidation an der positiven Elektrode	Ausgleich der Elektrodenkapazität geht verloren
Phasenübergänge in <i>LiMn₂O₄</i> , <i>LiCoO₂</i> und <i>LiNiO₂</i> [144, S. 3660], [143], [145]	hohe Zellspannungen, hoher Ladezustand, Überladung, Tiefentladung, starke Beschleunigung bei hohen Temperaturen (ab ca. 55°C)	Kapazitätsverlust
Deckschichtwachstum an <i>LiMn₂O₄</i> , <i>LiCoO₂</i> und <i>LiNiO₂</i> Elektroden [146], [37, S. 509], [147]	derzeit nicht vollständig erforscht, normaler Lade- und Entladevorgang	Impedanzanstieg bei tiefen Frequenzen $f < 1Hz$
negative Elektrode		
Abscheidung von metallischem Lithium an Kohlenstoffelektroden [144, S. 3651]	Überladung, hohe Ladeströme, schlecht ausgeglichene Elektrodenkapazitäten	Umwandlung des abgeschiedenen, metallischen Lithiums zu einer Deckschicht
Selbstentladung der Kohlenstoffelektrode [144, S. 3657], [148, S. 19]	spontane Lösungsmittelreduktion	Deckschichtwachstum, Ausgleich der Elektrodenkapazität geht verloren

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung von vorheriger Seite

Mechanismus/ Quelle	Ursache	Auswirkung
Deckschichtwachstum an Kohlenstoffelektroden (SEI-Solid Electrolyte Interface), dient anfangs auch zur Stabilisierung der Elektrode [144, S. 3657]	Lösungsmittelreduktion und Leitsalzreduktion	irreversibler Verbrauch von Lithium, damit verbunden irreversibler Kapazitätsverlust, zunehmende Abdeckung der Partikeloberfläche
Volumenveränderung (9.2%) durch An- und Abschwellen von Kohlenstoffpartikeln [145]	Ein- und Auslagerung von Lithiumionen beim normalen Lade- und Entladevorgang	Aufbrechen der Deckschicht und erneutes Deckschichtwachstum
Dendritenbildung an Lithium-Metal-Elektroden [124, S. 206]	normaler Lade- und Entladevorgang	innerer Kurzschluss
Elektrolyt		
Lösungsmitteloxidation an der positiven Elektrode [144, S. 3652]	hohe Zellspannungen, Überladung	höhere Leitsalzkonzentration, verringerter Elektrolytanteil, Reaktionsprodukte beschleunigen Deckschichtwachstum
Lösungsmittelreduktion an der negativen Elektrode [144, S. 3655] [124, S. 207]	Überladung	Deckschichtwachstum
Leitsalzreduktion an der negativen Elektrode [144, S. 3656]	Überladung	Deckschichtwachstum
Reduktion von Verunreinigungen [144, S. 3656]	-	-
Separator		
Schmelzen des Separatormaterials bei hohen Temperaturen (Wird auch als Schutzmechanismus gegen Überladen angewendet) [144]	ab ca. 110°C	Verringerung oder Verlust der Ionenleitfähigkeit
Ableiter		
Korrosion und Deckschichtwachstum an Kupfer und Aluminiumableitern [144, S. 3658]		erhöhter elektrischer Widerstand zwischen aktivem Elektrodenmaterial und Ableiter
Zersetzung des Kupferableiters [144, S. 3659]	Tiefentladung	Dendritenbildung bei Kupferabscheidung, ggf. innerer Kurzschluss und Selbsterhitzung

Tabelle A.7 : Typische Kenngrößen und Gebrauchsbestimmungen für Sekundär-Gerätebatterien

Zell-chemie	Nennspannung	verfügbare Zellkapazitäten /mAh	Kosten / €/ Zelle	Ladeverfahren	Entladeschlussspannung
Nickel Cadmium	1.2V	20–25500	1-20	Konstantstrom mit verschiedenen Abschaltkriterien: Timer, $d^2U/dt^2 = 0$, $dU/dt = 0$, $-\Delta U = 10mV$, dT/dt und weitere Verfahren [149]	1V
Nickel Metall Hydrid	1.2V	15–15000	1-20	Konstantstrom mit verschiedenen Abschaltkriterien: Timer, $d^2U/dt^2 = 0$, $dU/dt = 0$, $-\Delta U = 3mV$, dT/dt und weitere Verfahren [149]	1V
Lithium-Ion und Lithium-Polymer	3.6–3.7V für $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$	150–6000	10-50	Konstantstrom-Konstantspannung, $U_{max} = 4.2V$	3V
Sekundär-Alkali	1.5V	ca.1500	ca. 4	Konstantstrom-Konstantspannung, $U_{max} = 1.7V$	1V
Blei	2V	500–10000	4-20	(Konstantstrom)-Konstantspannung $U_{max} \approx 2.4V$	$\approx 1.7V$

Anhang B

Messeinrichtung zur Untersuchung von Gerätebatterien

B.1 Aufbau und Funktionsweise

Abbildung B.1 zeigt die für Untersuchungen genutzte Messschaltung und Abbildung B.2 die entsprechende Struktur des Messaufbaus. Die Batteriespannung U_B und die Spannung U'_R werden mit einem analog-digital Umsetzer gemessen. Der negative Pol der Batterie dient für alle Messungen als Bezugspotential. Diese Konstruktion ist notwendig, da die negativen Anschlussklemmen von Stromquelle und Hilfsspannungsquelle bei Frequenzen $f > 100Hz$ nicht hochohmig gegen das Erdpotential des Energieversorgungsnetzes sind. Das Erdpotential des Energieversorgungsnetzes dient dem analog-digital Umsetzer Karte niederohmig als Bezugspotential. Bei Frequenzen $f > 100Hz$ können bei ungeeigneter Masseführung in den genutzten Geräten Fehlerströme auftreten und zur Verfälschung der Impedanzmessung führen. Die negativen Anschlussklemmen von Stromquelle, Hilfsspannungsquelle und analog-digital Umsetzer Karte müssen daher das gleiche Potential besitzen und verbunden sein. Der Batteriestrom ist folglich aus der Differenz der Spannungen U'_R und U_B zu berechnen. Der dazu benötigte Wert von R_S ist bekannt, es handelt sich um einen Präzisionswiderstand. Der Widerstand R_{ZU} wird durch Kalibration bestimmt. Kapazitive Fehlerursachen müssen bei Messfrequenzen bis $15kHz$ nicht berücksichtigt werden. Induktive Fehlerursachen werden durch möglichst kurze Anschlussleitungen klein gehalten, eine weitere Korrektur durch Signalverarbeitung ist dann nicht erforderlich. Die Hilfsspannungsquelle hat keinen unmittelbaren Einfluss auf die Messergebnisse, sie dient lediglich dazu, die ordnungsgemäße Funktionsweise der elektronischen Last sicherzustellen. Die Programmierung der Messeinrichtung erfolgt durch eine Zustandsmaschine in LABVIEW. Die Auswertung von Messdaten erfolgt mit MATLAB.

ANHANG B. MESSEINRICHTUNG ZUR UNTERSUCHUNG VON GERÄTEBATTERIEN

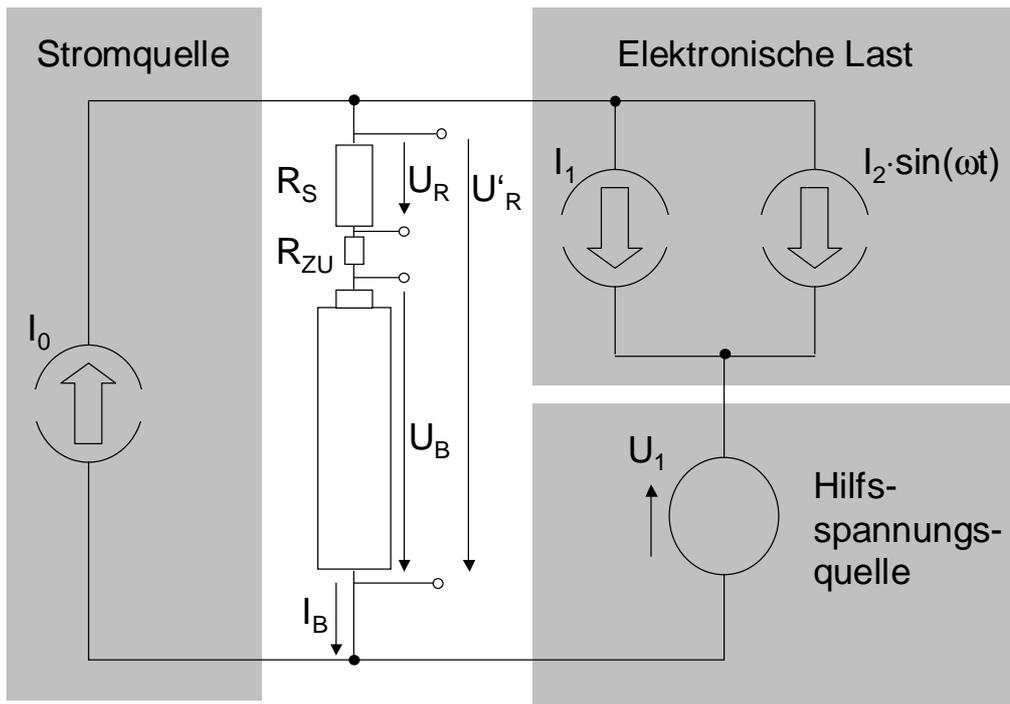


Abbildung B.1 : Messschaltung

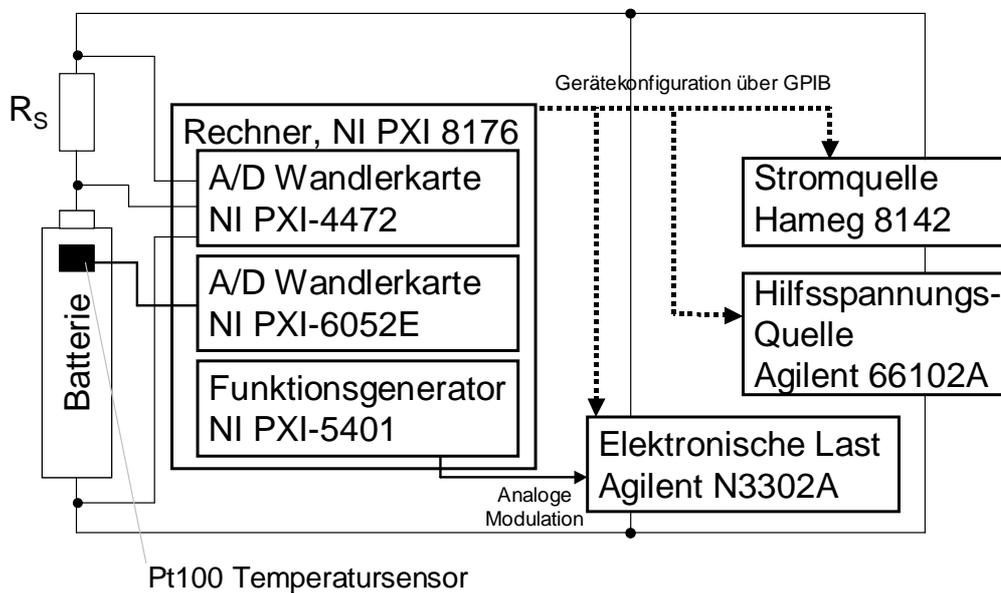


Abbildung B.2 : Struktur des Messaufbaus

B.2 Genauigkeit

Tabelle B.1 fasst die Genauigkeiten der Messeinrichtung zusammen [150]. Weiterhin spielt die Reproduzierbarkeit des Kontaktwiderstandes der Batterie zur Messeinrichtung während des Einlegens eine Rolle. Das 100-malige Einlegen und Entnehmen der Batterie ergibt eine Streuung des Kontaktwiderstandes von etwa $\sigma = 2 - 3.5m\Omega$, das entspricht $\pm 4.3 - \pm 8.1m\Omega$ in einem 99% Fehlerintervall.

Tabelle B.1 : Genauigkeit der Messeinrichtung

Kenngröße	Genauigkeit
Impedanz Z	$ \Delta Z/Z < 1.25\%$, $\Delta\phi < \pm 0.1$ Standardabweichung ca. $2.5m\Omega$
Ladung Q	$\Delta Q < \pm 0.5mAh/h$
Energie E	$\Delta E < \pm 4.5mWh/h$
Temperatur T	$\Delta T < \pm 0.35K$

Anhang C

Ausführliche Untersuchungsergebnisse

C.1 Auswertung elektrochemischer Impedanzmodelle

C.1.1 Betrachtungen zur Typ- und Exemplarstreuung

Tabelle C.1 : Exemplarstreuung der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12)

		α	k	ω_g/s^{-1}	R_s/Ω	R_D/Ω	$F(x)/\Omega$
Nr. 1	Typ 1	0.635	0.00309	6.3	0.0608	0.0576	0.00158
Nr. 2	Typ 1	0.627	0.00275	5.47	0.0862	0.0606	0.00147
Nr. 3	Typ 2	0.46	0.00271	56.9	0.0898	0.0306	0.00388
Nr. 4	Typ 2	0.51	0.00304	40.6	0.0961	0.0323	0.00367
Nr. 5	Typ 3	0.552	0.0011	43.3	0.0734	0.0122	0.00157
Nr. 6	Typ 3	0.552	0.000958	48.1	0.0733	0.013	0.00125
Nr. 8	Typ 4	0.661	0.00446	46.4	0.0739	0.00793	0.000874
Nr. 9	Typ 4	0.665	0.00414	44.8	0.0689	0.00845	0.000888
Nr. 10	Typ 4	0.659	0.0026	52.2	0.0927	0.0104	0.000909
Nr. 11	Typ 5	0.621	0.000811	82.1	0.0766	0.0124	0.00134
Nr. 12	Typ 5	0.609	0.000813	77.8	0.0763	0.0135	0.00138
Nr. 13	Typ 5	0.574	0.000923	75.4	0.076	0.012	0.00154
Nr. 14	Typ 6	0.531	0.0036	14.1	0.0612	0.023	0.00108
Nr. 15	Typ 6	0.575	0.00443	11.2	0.0675	0.0248	0.00112
Nr. 16	Typ 7	0.612	0.00337	14.3	0.117	0.0532	0.00245
Nr. 17	Typ 7	0.618	0.00333	14.3	0.12	0.0522	0.00236
Nr. 18	Typ 7	0.615	0.00334	14.1	0.123	0.0529	0.00255

Tabelle C.2 : Exemplarstreuung der Modellparameter des Modells für Porosität in Zusammenhang mit der Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14)

		$\log_{10}(c_2)$	$\log_{10}(c_{L,g})$	ω_g/s^{-1}	R_s/Ω	Z_N/Ω	$F(x)/\Omega$
Nr. 1	Typ 1	-5.42	0.0496	5.13	0.0444	0.0625	0.00693
Nr. 2	Typ 1	-4.85	0.0168	4.69	0.0701	0.0616	0.00672
Nr. 3	Typ 2	-5.31	0.231	61.1	0.0692	0.048	0.0328
Nr. 4	Typ 2	-5.94	0.219	42.6	0.0758	0.0483	0.032
Nr. 5	Typ 3	-4.28	0.219	70.4	0.0631	0.0201	0.00808
Nr. 6	Typ 3	-5.29	0.219	72.3	0.0636	0.0199	0.00859
Nr. 8	Typ 4	-4.67	0.216	69.7	0.0687	0.0111	0.00592
Nr. 9	Typ 4	-2.87	0.231	70.3	0.0634	0.0114	0.00634
Nr. 10	Typ 4	-3.94	0.221	91.7	0.0877	0.0121	0.00718
Nr. 11	Typ 5	-3.73	1	129	0.0639	0.0212	0.00594
Nr. 12	Typ 5	-3.97	0.77	127	0.0655	0.0219	0.00494
Nr. 13	Typ 5	-4.83	1.15	124	0.066	0.02	0.00443
Nr. 14	Typ 6	-5.05	0.225	13.2	0.0485	0.0331	0.00552
Nr. 15	Typ 6	-4.92	0.216	10.8	0.054	0.0348	0.00542
Nr. 16	Typ 7	-5.72	0.198	13.1	0.0897	0.0723	0.0152
Nr. 17	Typ 7	-5.49	0.208	13.6	0.0928	0.0721	0.0147
Nr. 18	Typ 7	-5.64	0.206	12.9	0.096	0.0728	0.0146

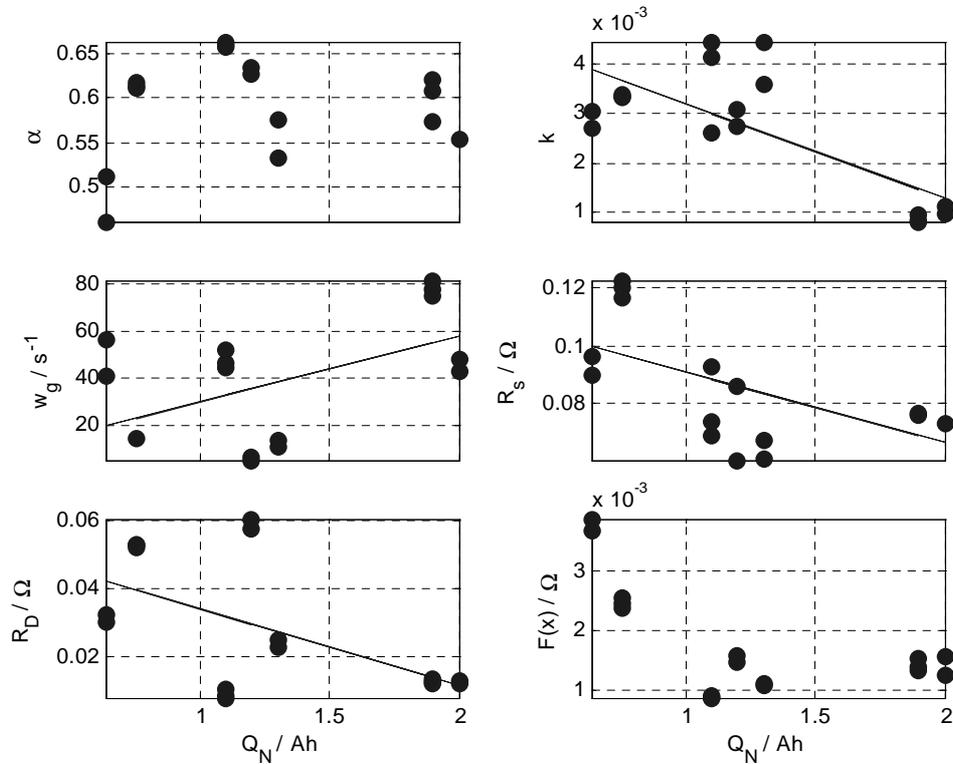


Abbildung C.1 : Auftragung der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) über der Nennkapazität Q_N der Zelle

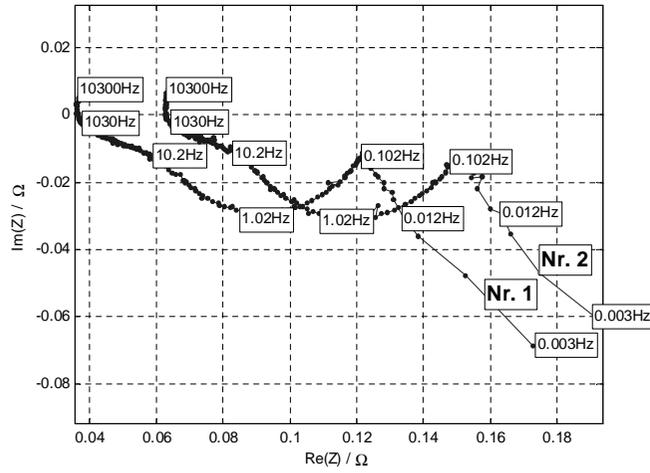


Abbildung C.2 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 1

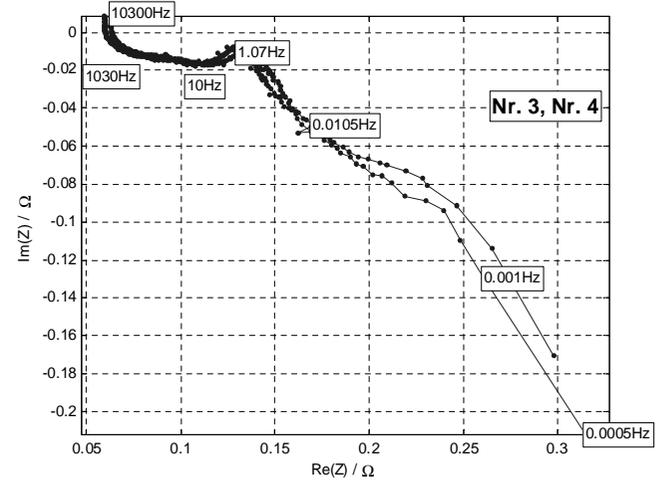


Abbildung C.3 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 2

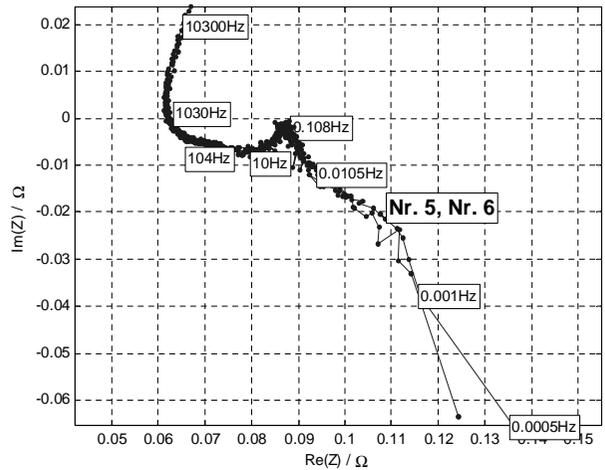


Abbildung C.4 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 3

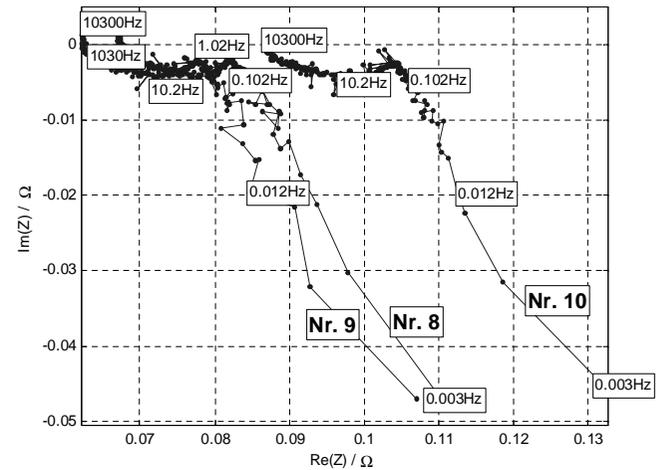


Abbildung C.5 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 4

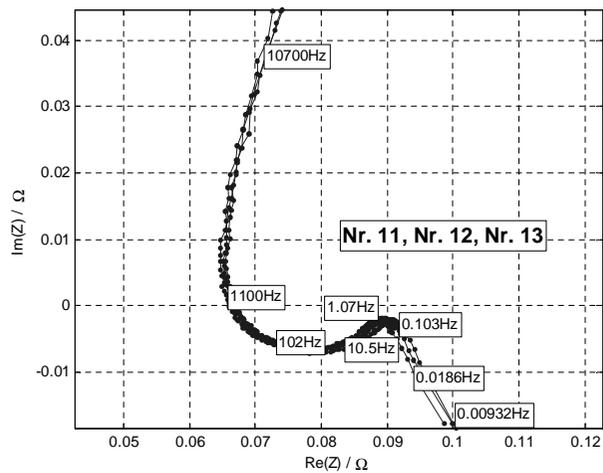


Abbildung C.6 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 5

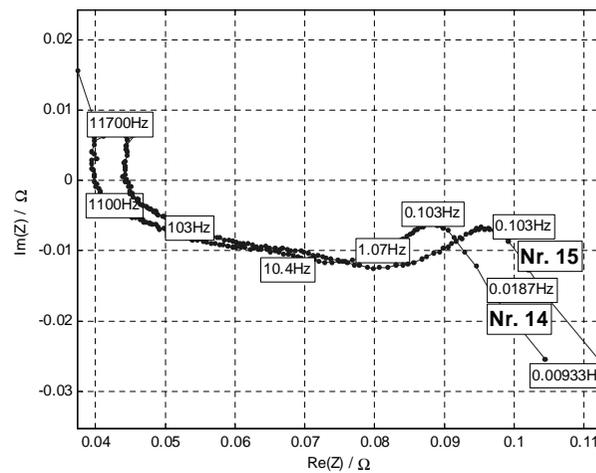


Abbildung C.7 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 6

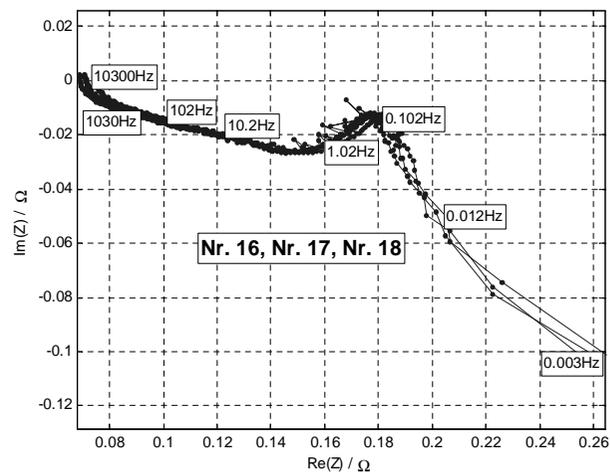


Abbildung C.8 : Impedanzspektren der Zellen vom Typ 7

C.1.2 Temperaturabhängigkeit

Tabelle C.3 : Temperaturabhängigkeit der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12)

	α	k	ω_g/s^{-1}	R_s/Ω	R_D/Ω	$F(x)/\Omega$
Nr. 1 Typ 1, 9.0 °C	0.623	0.00569	1.16	0.13	0.266	0.0033
Nr. 1 Typ 1, 18.8 °C	0.647	0.00598	2.63	0.112	0.118	0.00237
Nr. 1 Typ 1, 28.8 °C	0.614	0.00491	6.12	0.102	0.0557	0.00173
Nr. 1 Typ 1, 38.6 °C	0.577	0.00394	13.1	0.092	0.0299	0.00145
Nr. 1 Typ 1, 48.5 °C	0.562	0.00321	25.7	0.139	0.0178	0.00126

Tabelle C.4 : Temperaturabhängigkeit der Modellparameter des Modells für Porosität und die Durchtrittsreaktion nach Gleichung (4.14)

	$\log_{10}(c_2)$	$\log_{10}(c_{L,q})$	ω_g/s^{-1}	R_s/Ω	Z_N/Ω	$F(x)/\Omega$
Nr. 1 Typ 1, 9.0 °C	-0.455	-0.0737	0.937	0.0476	0.237	0.00543
Nr. 1 Typ 1, 18.8 °C	-0.297	-0.00877	2.25	0.0565	0.12	0.00223
Nr. 1 Typ 1, 28.8 °C	-0.543	0.0651	4.75	0.0745	0.0662	0.00109
Nr. 1 Typ 1, 38.6 °C	-0.883	0.143	8.93	0.0777	0.0397	0.000688
Nr. 1 Typ 1, 48.5 °C	-2.43	0.169	16	0.133	0.0235	0.000588

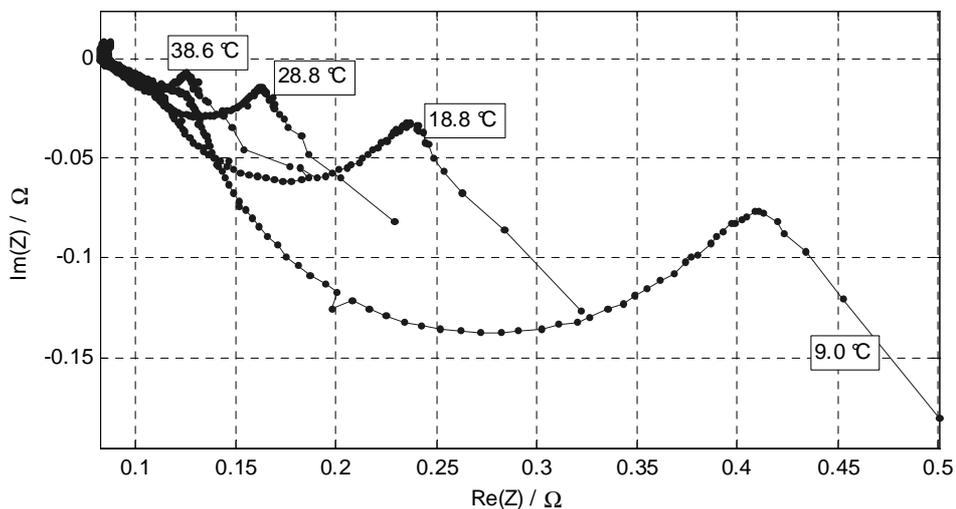


Abbildung C.9 : Veränderung des Impedanzspektrums von Zelle Nr. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur

C.2 Analyse von Alterungseffekten

C.2.1 Alterung durch Lagerung

Tabelle C.5 : Temperaturabhängigkeit der Selbstentladung für Zellen vom Typ 4

Lagerzeit Nr. 7	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
357 Tage	0.00748 0.68%	0.023 0.58%	0.822 74.8%	3.33 84.1%
0.119 Tage	0.809 73.5%	3.02 76.2%	0.81 73.7%	3.28 82.8%
0.178 Tage	0.811 73.7%	3.03 76.4%	0.811 73.7%	3.28 82.8%
Lagerzeit Nr. 8	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
	0.0715 6.5%	0.237 5.98%	0.774 70.4%	3.19 80.6%
13 Tage	0.739 67.2%	2.75 69.5%	0.78 70.9%	3.14 79.4%
48.1 Tage, 7°C	0.721 65.6%	2.68 67.8%	0.738 67.1%	2.99 75.4%
188 Tage	0.411 37.4%	1.48 37.4%	0.505 45.9%	2.07 52.3%
0.119 Tage	0.504 45.9%	1.85 46.6%	0.505 45.9%	2.07 52.3%
Lagerzeit Nr. 9	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
	0.0617 5.61%	0.204 5.15%	0.767 69.7%	3.12 78.9%
13 Tage	0.724 65.8%	2.7 68.2%	0.757 68.8%	3.04 76.7%
48.1 Tage, 22°C	0.657 59.7%	2.43 61.4%	0.658 59.9%	2.68 67.6%
189 Tage	0.414 37.6%	1.5 37.9%	0.459 41.8%	1.88 47.5%
0.136 Tage	0.463 42.1%	1.7 42.9%	0.459 41.7%	1.88 47.5%
Lagerzeit Nr. 10	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
	0.0701 6.37%	0.231 5.84%	0.737 67%	3.03 76.6%
13 Tage	0.705 64.1%	2.62 66.1%	0.744 67.7%	3.01 75.9%
48.1 Tage, 34°C	0.576 52.3%	2.09 52.8%	0.619 56.2%	2.54 64.2%
189 Tage	0.31 28.2%	1.1 27.8%	0.448 40.7%	1.84 46.4%
0.136 Tage	0.447 40.6%	1.63 41.1%	0.448 40.8%	1.84 46.5%

ANHANG C. AUSFÜHRLICHE UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Tabelle C.6 : Temperaturabhängigkeit der Selbstentladung für Zellen vom Typ 5

Lagerzeit Nr. 11	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
			1.97	7.93
			104%	116%
48.9 Tage, 7°C	1.91	7.04	1.95	7.83
	100%	103%	102%	114%
91.9 Tage	1.83	6.69	1.83	7.38
	96.2%	97.8%	96.1%	108%
0.35 Tage	1.83	6.72	1.83	7.41
	96.5%	98.3%	96.4%	108%
0.226 Tage	1.84	6.74	1.84	7.43
	96.8%	98.6%	96.7%	109%
Lagerzeit Nr. 12	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
			2	8.07
			106%	118%
48.9 Tage, 22°C	1.89	6.95	1.92	7.74
	99.6%	102%	101%	113%
93.1 Tage	1.8	6.56	1.78	7.22
	94.8%	96%	93.7%	106%
0.223 Tage	1.8	6.56	1.79	7.27
	94.5%	95.9%	94.3%	106%
0.223 Tage	1.8	6.57	1.8	7.28
	94.6%	96.1%	94.5%	106%
Lagerzeit Nr. 13	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
			2.01	8.09
			106%	118%
48.9 Tage, 34°C	1.87	6.87	1.89	7.61
	98.5%	100%	99.3%	111%
94.1 Tage	1.78	6.49	1.78	7.21
	93.9%	94.9%	93.6%	105%
0.222 Tage	1.8	6.56	1.79	7.27
	94.5%	95.9%	94.4%	106%
0.222 Tage	1.8	6.57	1.8	7.28
	94.6%	96.1%	94.6%	106%

Tabelle C.7 : Temperaturabhängigkeit der Selbstentladung für Zellen vom Typ 7

Lagerzeit Nr. 16	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
			0.519	2.13
			69.2%	78.8%
19.8 Tage	0.492	1.8	0.496	2.03
	65.6%	66.8%	66.2%	75.1%
42.2 Tage, 7°C	0.49	1.8	0.496	2.02
	65.3%	66.5%	66.2%	75%
177 Tage	0.445	1.59	0.449	1.85
	59.3%	58.9%	59.9%	68.6%
0.16 Tage	0.452	1.64	0.45	1.86
	60.3%	60.6%	60%	68.7%
0.161 Tage	0.451	1.63	0.45	1.85
	60.1%	60.5%	60%	68.6%
Lagerzeit Nr. 17	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
			0.528	2.15
			70.3%	79.8%
19.8 Tage	0.496	1.82	0.506	2.06
	66.1%	67.3%	67.4%	76.4%
42.2 Tage, 22°C	0.487	1.78	0.494	2.02
	64.9%	66%	65.8%	74.7%
177 Tage	0.438	1.56	0.445	1.84
	58.4%	57.9%	59.3%	68%
0.16 Tage	0.445	1.61	0.446	1.84
	59.4%	59.5%	59.5%	68.2%
0.161 Tage	0.444	1.6	0.445	1.84
	59.2%	59.4%	59.3%	68%
Lagerzeit Nr. 18	Q_{ent}/Ah	E_{ent}/Wh	Q_{auf}/Ah	E_{auf}/Wh
			0.516	2.11
			68.8%	78.3%
19.8 Tage	0.49	1.79	0.503	2.05
	65.3%	66.4%	67.1%	76%
42.2 Tage, 34°C	0.471	1.71	0.476	1.95
	62.8%	63.4%	63.5%	72.3%
181 Tage	0.433	1.55	0.44	1.82
	57.7%	57.2%	58.7%	67.3%
0.157 Tage	0.443	1.6	0.441	1.82
	59.1%	59.3%	58.8%	67.4%
0.159 Tage	0.441	1.6	0.44	1.81
	58.8%	59.1%	58.6%	67.2%

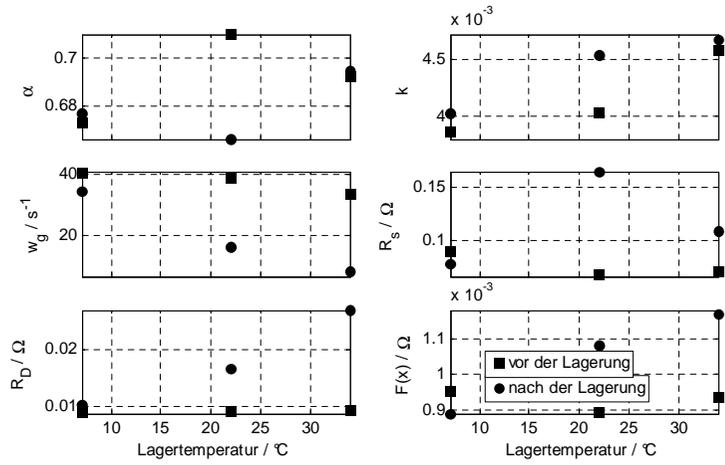


Abbildung C.10 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zellen vom Typ 4

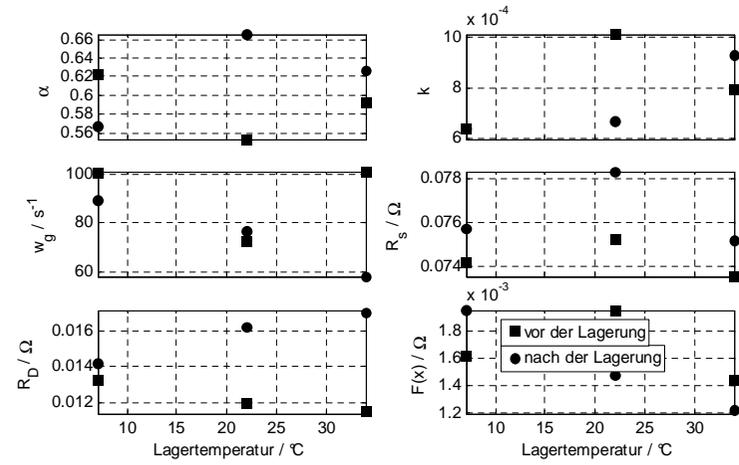


Abbildung C.11 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zellen vom Typ 5

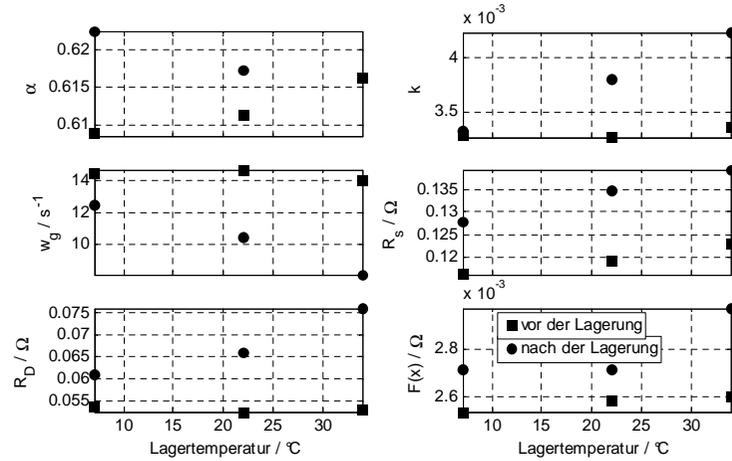


Abbildung C.12 : Verhalten der Modellparameter des Modells für die Durchtrittsreaktion und Diffusion nach Gleichung (4.12) für Zellen vom Typ 7

Literaturverzeichnis

- [1] STIFTUNG GEMEINSAMES RÜCKNAHMESYSTEM BATTERIEN (Hrsg.): *Erfolgskontrolle 2004*. Heidenkampsweg 44, 20097 Hamburg, März 2005
- [2] DIRECTMEDIA PUBLISHING GMBH (Hrsg.): *Wikipedia-Die freie Enzyklopädie*. CD-ROM, 1 September 2004 ISBN 3-89853-019-1
- [3] DEUTSCHE ELEKTROTECHNISCHE KOMMISSION DKE (Hrsg.): *Internationales Elektrotechnisches Wörterbuch, Kapitel 481: Primärzellen und Primärbatterien*. IEC 50(481):1996-07,
- [4] DEUTSCHE ELEKTROTECHNISCHE KOMMISSION DKE (Hrsg.): *Internationales Elektrotechnisches Wörterbuch, Kapitel 486: Akkumulatoren*. IEC 50(486):1991,
- [5] LINDEN, David (Hrsg.) ; REDDY, Thomas B. (Hrsg.): *Handbook of Batteries*. 3rd edition. New York : McGraw-Hill, 2002
- [6] DEUTSCHE ELEKTROTECHNISCHE KOMMISSION DKE (Hrsg.): *Galvanische Sekundärelemente: Grundbegriffe*. DIN 40 729,
- [7] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie*. 3. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 1997
- [8] SAUER, Dirk U. ; BOPP, Georg ; JOSSEN, Andreas ; GARCHE, Jürgen ; ROTHERT, Martin ; WOLLNY, Michael: State of charge-What do we really speak about? In: *The 21st International Telecommunications Energy Conference*. Kopenhagen, Dänemark, 6-9 Juni 1999
- [9] WIESENER, Klaus ; GARCHE, Jürgen ; SCHNEIDER, Wolfgang: *Elektrochemische Stromquellen*. Dresden : Akademie Verlag Berlin, 1981
- [10] PILLER, Sabine ; PERRIN, Marion ; JOSSEN, Andreas: Methods for state-of-charge determination and their applications. In: *Journal of Power Sources* 96 (2001), Nr. 1, S. 113-120
- [11] BOHLEN, O. ; BULLER, S. ; DE DONCKER, R.W. ; GELBKE, M. ; NAUMANN, R.: Impedance based battery diagnosis for automotive applications. In: *IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference* Bd. 4, 2004, S. 2792-2797
- [12] Texas Instruments: *Datenblatt bq2060A, SBS v1.1-Compliant Gas Gauge IC*. 2002
- [13] *Circuit and method for determining battery impedance increase with aging*. United States Patent, US 6,832,171 B2, 2004

LITERATURVERZEICHNIS

- [14] Texas Instruments: *Application Report: Feature Set Comparison Between bq2084 and bq20z80*. 2005
- [15] Texas Instruments: *Datenblatt bq20z80, SBS 1.1-COMPLIANT GAS GAUGE ENABLED WITH ImpedanceTrackTM TECHNOLOGY*. 2004
- [16] ÇADIRCI, Y. ; ÖZKAZANÇ, Y.: Microcontroller-based on-line state-of-charge estimator for sealed lead-acid batteries. In: *Journal of Power Sources* 129 (2004), Nr. 2, S. 330–342
- [17] HAMDY, M. A.: A simple approach to the determination of the charging state of photovoltaic-powered storage batteries. In: *Journal of Power Sources* 41 (1993), Nr. 1-2, S. 65–76
- [18] PASCOE, P.E. ; ANBUKY, A.H.: VRLA battery discharge reserve time estimation. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 19 (2004), Nr. 6, S. 1515–1522
- [19] HÄFFNER, Jürgen ; FREY, Bernd ; MERKLE, Michael ; SCHILLER, Karsten: Batterie-zustandserkennung BZE und Elektronischer Batterie-Sensor EBS. In: *Tagung Energiemanagement und Bordnetze*. Essen, Deutschland, 12 Oktober 2004
- [20] ROSENMAYR, Marc ; SCHÖLLMANN, Matthias ; GRONWALD, Frank: Batteriediagnose mit dem Intelligenten Batteriesensor IBS. In: *Tagung Energiemanagement und Bordnetze*. Essen, Deutschland, 12 Oktober 2004
- [21] ALZIEU, Jean ; SMIMITE, Hassan ; GLAIZE, Christian: Improvement of intelligent battery controller: state-of-charge indicator and associated functions. In: *Journal of Power Sources* 67 (1997), Nr. 1-2, S. 157–161
- [22] RODRIGUES, Shalini ; MUNICHANDRAIAH, N. ; SHUKLA, A. K.: A review of state-of-charge indication of batteries by means of AC impedance measurements. In: *Journal of Power Sources* 87 (2000), Nr. 1-2, S. 12–20
- [23] HUET, F.: A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries. In: *Journal of Power Sources* 70 (1998), Nr. 1, S. 59–69
- [24] HAMMOUCHE, Abderrezak ; KARDEN, Eckhard ; DE DONCKER, Rik W.: Monitoring state-of-charge of Ni-MH and Ni-Cd batteries using impedance spectroscopy. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), Nr. 1-2, S. 112–126
- [25] KARDEN, Eckhard: *Using low-frequency impedance spectroscopy for characterization, monitoring, and modeling of industrial batteries*, RWTH Aachen, Diss., 2001
- [26] DAMLUND, I.: Analysis and interpretation of AC-measurements on batteries used to assess state-of-health and capacity-condition. In: *17th International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)* Bd. 4. The Hague, Niederlande, 4-6 Juni 1995, S. 828–833
- [27] BAERT, D.H.J. ; VERVAET, A.A.K.: A new method for the measurement of the double layer capacitance for the estimation of battery capacity. In: *25th Annual International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*, 2003, S. 733–738

- [28] BUNDY, Kenneth ; KARLSSON, Mikael ; LINDBERGH, Göran ; LUNDQVIST, Anton: An electrochemical impedance spectroscopy method for prediction of the state of charge of a nickel-metal hydride battery at open circuit and during discharge. In: *Journal of Power Sources* 72 (1998), Nr. 2, S. 118–125
- [29] SALKIND, Alvin J. ; FENNIE, Craig ; SINGH, Pritpal ; ATWATER, Terrill ; REISNER, David E.: Determination of state-of-charge and state-of-health of batteries by fuzzy logic methodology. In: *Journal of Power Sources* 80 (1999), Nr. 1-2, S. 293–300
- [30] SALKIND, Alvin ; ATWATER, Terrill ; SINGH, Pritpal ; NELATURY, Sudarshan ; DAMODAR, Sangeetha ; FENNIE, Craig J. ; REISNER, David: Dynamic characterization of small lead-acid cells. In: *Journal of Power Sources* 96 (2001), Nr. 1, S. 151–159
- [31] Cadex Electronics INC.: *Spectro CA-12 Users Guide*. 2004
- [32] Cadex Electronics INC.: *Cadex C7000 Series Battery Analyzer Users Manual, Cadex C7200, C7400 & C7400ER*. 2004
- [33] GERALDO, F. ; DUFOUR, I. ; FAUVARQUE, J.F. ; LE-PIOUFLE, B.: State of charge estimation of a nickel-cadmium battery using impedance modeling and identification. In: *Proceedings of Conference on Electrical Machines, Converters and Systems*. Lisbon, Portugal, 14-16 September 1999
- [34] FUNATO, H. ; FORRAI, A. ; YANAGITA, Y. ; KATO, Y.: New estimation method of state of batteries based on system identification. In: *4th IEEE International Symposium on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives*, 2003, S. 345–348
- [35] BRAD, Allen J. ; FAULKNER, Larry R.: *Electrochemical Methods*. 2nd edition. New York : John Wiley & Sons, 2001
- [36] REINMUTH, W. H.: Three-Dimensional Representation of Voltammetric Processes. In: *Analytical Chemistry* 32 (1960), Nr. 11, S. 1509–1512
- [37] MARKOVSKY, B. ; RODKIN, A. ; COHEN, Y. S. ; PALCHIK, O. ; LEVI, E. ; AURBACH, D. ; KIM, H. J. ; SCHMIDT, M.: The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: major factors that play a role. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 504–510
- [38] BOUWMAN, P. J. ; BOUKAMP, B. A. ; BOUWMEESTER, H. J. M. ; NOTTEN, P. H. L.: Influence of Diffusion Plane Orientation on Electrochemical Properties of Thin Film LiCoO₂ Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), Nr. 6, S. A699–A709
- [39] LEVI, M. D. ; SALITRA, G. ; MARKOVSKY, B. ; TELLER, H. ; AURBACH, D. ; HEIDER, Udo ; HEIDER, Lilia: Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into Li_{1-x}CoO₂: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 4, S. 1279–1289
- [40] ANDERSSON, H. ; PETERSSON, I. ; AHLBERG, E.: Modelling electrochemical impedance data for semi-bipolar lead acid batteries. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001), Nr. 1, S. 1–11
- [41] *Battery tester including a thermochromic material*. United States Patent, US 4,835,475, 1989

LITERATURVERZEICHNIS

- [42] GONZLAEZ, M. ; PEREZ, M.A. ; VIERA, J.C. ; CARBALLO, C. ; GARRIDO, A.: A new, reliable and easily implemented NiCd/NiMH battery state estimation method. In: *Proceedings of the 16th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference* Bd. 2. Venedig, Italien, 24-26 Mai 2003, S. 1260–1264
- [43] SHIM, J. ; KOSTECKI, R. ; RICHARDSON, T. ; SONG, X. ; STRIEBEL, K. A.: Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature. In: *Journal of Power Sources* 112 (2002), Nr. 1, S. 222–230
- [44] LI, J. ; MURPHY, E. ; WINNICK, J. ; KOHL, P. A.: Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling. In: *Journal of Power Sources* 102 (2001), Nr. 1-2, S. 294–301
- [45] OZAWA, Yasunori ; YAZAMI, Rachid ; FULTZ, Brent: Self-discharge study of LiCoO₂ cathode materials. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 918–923
- [46] ABRAHAM, D. P. ; LIU, J. ; CHEN, C. H. ; HYUNG, Y. E. ; STOLL, M. ; ELSER, N. ; MACLAREN, S. ; TWESTEN, R. ; HAASCH, R. ; SAMMANN, E. ; ET AL.: Diagnosis of power fade mechanisms in high-power lithium-ion cells. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 511–516
- [47] *Multiple Model Systems and Methods for Testing Electrochemical Systems*. United States Patent, US 6,778,913 B2, 2004
- [48] BUCHMANN, Isidor: Battery quick testing-a technology that has come of age. In: *24th Annual International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*, 2002, S. 184–187
- [49] PLETT, Gregory L.: Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 3. State and parameter estimation. In: *Journal of Power Sources* 134 (2004), Nr. 2, S. 277–292
- [50] KOZLOWSKI, J.D. ; BYINGTON, C.S. ; GARGA, A.K. ; WATSON, M.J. ; HAY, T.A.: Model-based predictive diagnostics for electrochemical energy sources. In: *Aerospace Conference* Bd. 6. Big Sky, USA, 10-17 März 2001, S. 3149–3164
- [51] BESENHARD, Jürgen O.: *Handbook of Battery Materials*. 1st edition. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto : Wiley-VCH, 1999
- [52] NAZRI, Gholam-Abbas (Hrsg.) ; PISTOIA, Gianfranco (Hrsg.): *Lithium Batteries: Science and Technology*. 1st edition. Boston, Dordrecht, New York, London : Kluwer Academic Publishers, 2004
- [53] ATKINS, Peter W.: *Physikalische Chemie*. 2. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage. Weinheim, Basel, Cambridge, New York : VCH, 1990
- [54] WARBURG, E.: Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. In: *Annalen der Physik und Chemie* 67 (1899), Nr. 3, S. 493–499
- [55] MURALIDHARAN, V. S.: Warburg impedance-basics revised. In: *Anti-Corrosion Methods and Materials* 44 (1997), Nr. 1, S. 26–29

- [56] RANGLES, J. E. B.: Kinetics of rapid electrode reactions. In: *Discuss Faraday Soc.* 1 (1947), S. 11–19
- [57] MEYERS, Jeremy P. ; DOYLE, Marc ; DARLING, Robert M. ; NEWMAN, John: The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 8, S. 2930–2940
- [58] JAMNIK, J. ; MAIER, J.: Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), Nr. 9, S. 1668–1678
- [59] JAMNIK, J. ; MAIER, J.: Treatment of the Impedance of Mixed Conductors. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 11, S. 4183–4188
- [60] JAMNIK, J.: Impedance spectroscopy of mixed conductors with semi-blocking boundaries. In: *Solid State Ionics* 157 (2003), S. 19–28
- [61] GEORGIADOU, Maria: Modeling current density distribution in electrochemical systems. In: *Electrochimica Acta* 48 (2003), Nr. 27, S. 4089–4095
- [62] CONSTANTINIDES, Alkis ; MOSTOUFI, Navid: *Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications*. 1st edition. Upper Saddle River, New Jersey : Prentice Hall, 1999
- [63] SAPOVAL, Bernard: Fractal electrodes and constant phase angle response: Exact examples and counter examples. In: *Solid State Ionics* 23 (1987), Nr. 4, S. 253–259
- [64] SAPOVAL, B. ; CHAZALVIEL, J. N.: Electrical response of fractal and porous interfaces. In: *Physical Review A* 38 (1988), Nr. 11, S. 5867–5887
- [65] MULDER, W. H. ; SLUYTERS, J. H. ; PAJKOSSY, T. ; NYIKOS, L.: Tafel current at fractal electrodes : Connection with admittance spectra. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 285 (1990), S. 103–115
- [66] LIU, S. H.: Fractal model for the ac response of a rough interface. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), Nr. 5, S. 529–532
- [67] BATES, J. B. ; CHU, Y. T. ; STRIBLING, W. T.: Surface topography and impedance of metal-electrolyte interfaces. In: *Physical Review Letters* 60 (1988), Nr. 7, S. 627–630
- [68] PAJKOSSY, Tamás ; NYIKOS, Lajos: Scaling-law analysis to describe the impedance behavior of fractal electrodes. In: *Physical Review Letters* 42 (1990), Nr. 1, S. 709–719
- [69] KAPLAN, Theodore ; LIU, S. H.: Inverse-Cantor-bar model for the ac response of a rough interface. In: *Physical Review B* 34 (1986), Nr. 7, S. 4870–4873
- [70] RUIZ, G. ; FELICE, C. J.: Non linear fractal impedance modal of an electrode-electrolyte interface. In: *Proceedings of the 25th Annual International Conference of the IEEE EMBS*. Cancun, Mexico, 17-21 September 2003, S. 2315–2318
- [71] LEVIE, Robert de: Electrochemical Response of Porous and Rough Electrodes. In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* 6 (1967), S. 329–397

LITERATURVERZEICHNIS

- [72] TRÖLTZSCH, U. ; KANOUN, O. ; TRÄNKLER, H.-R.: Diagnose von Gerätebatterien mit Impedanzspektrometrie. In: *tm-Technisches Messen* 71 (2004), Nr. 9, S. 509–518
- [73] KLARL, Björn: *Elektrische Leitungsmodelle zur Diagnose von Alterungserscheinungen poröser Mischelektroden in Batterien*, Universität der Bundeswehr München, Diplomarbeit, 2005
- [74] DOLLÉ, Mickaëland ; ORSINI, Françoisand ; GOZDZ, Antoni S. ; TARASCON, Jean-Marie: Development of Reliable Three-Electrode Impedance Measurements in Plastic Li-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 8, S. A851–A857
- [75] GOMADAM, Parthasarathy M. ; WEIDNER, John W. ; DOUGAL, Roger A. ; WHITE, Ralph E.: Mathematical modeling of lithium-ion and nickel battery systems. In: *Journal of Power Sources* 110 (2002), Nr. 2, S. 267–284
- [76] BARSOUKOV, Evgenij (Hrsg.) ; MACDONALD, J. R. (Hrsg.): *Impedance Spectroscopy*. 2nd edition. Hoboken, New Jersey : Wiley-Interscience, 2005
- [77] Agilent Technologies Co. Ltd: *Impedance Measurement Handbook*. 2nd edition. 2000
- [78] MACDONALD, Ross J. (Hrsg.): *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. New York : Wiley-Interscience, 1987
- [79] POPKIROV, G. S. ; SCHINDLER, R. N.: A new impedance spectrometer for the investigation of electrochemical systems. In: *Review of Scientific Instrument* 63 (1992), Nr. 11, S. 5366–5372
- [80] BARSOUKOV, Evgenij ; RYU, Sang H. ; LEE, Hosull: A novel impedance spectrometer based on carrier function Laplace-transform of the response to arbitrary excitation. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 536 (2002), Nr. 1-2, S. 109–122
- [81] DURBHA, Madhav ; ORAZEM, Mark E. ; GARCÍA-RUBIO, Luis H.: Spectroscopy Applications of the Kramers-Kronig Transforms: Implications for Error Structure Identification. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 1, S. 48–55
- [82] URQUIDI-MACDONALD, Mirna ; REAL, Silvia ; MACDONALD, Digby D.: Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data-III. Stability and linearity. In: *Electrochimica Acta* 35 (1990), Nr. 10, S. 1559–1566
- [83] AGARWAL, P. ; ORAZEM, M. E. ; GARCIA-RUBIO, L. H.: Application of measurement models to impedance spectroscopy. III. Evaluation of consistency with the Kramers-Kronig relations. In: *Journal of The Electrochemical Society* 42 (1995), Nr. 12, S. 4159–4168
- [84] MILTON, G. W. ; EYRE, D. J. ; MANTESE, J. V.: Finite Frequency Range Kramers-Kronig Relations: Bounds on the Dispersion. In: *Physical Review Letters* 79 (1997), Nr. 16, S. 3062–3065
- [85] BOUKAMP, Bernard A. ; MACDONALD, J. R.: Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions. In: *Solid State Ionics* 74 (1994), Nr. 1-2, S. 85–101

- [86] BOUKAMP, B. A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Impedance Data Validation. In: *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995), Nr. 6, S. 1885–1894
- [87] BOUKAMP, B. A.: Impedance Spectroscopy, Strength and Limitations (Impedanzspektroskopie, Stärken und Grenzen). In: *tm-Technisches Messen* 71 (2004), Nr. 9, S. 454–459
- [88] Scribner Associates, Inc.: *ZView Manual (Version 2.6)*. 2003
- [89] DONNE, Scott W. ; KENNEDY, John H.: Transmission Line Modeling of the Manganese Dioxide Electrode in Concentrated KOH Electrolytes. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004), Nr. 5, S. 477–486
- [90] NEWMAN, John S.: *Electrochemical Systems*. 1st edition. Englewood Cliffs, New Jersey : Prentice Hall, 1991
- [91] ALT, Walter: *Nichtlineare Optimierung*. 1. Auflage. Braunschweig/Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 2002
- [92] ONWUBOLU, Godfrey C. ; BABU, B. V.: *New Optimization Techniques in Engineering*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 2004
- [93] YANG, Minli ; ZHANG, Xuhong ; LI, Xiaohong ; WU, Xizun: A hybrid genetic algorithm for the fitting of models to electrochemical impedance data. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 519 (2002), Nr. 1-2, S. 1–8
- [94] VANDERNOOT, T. J. ; ABRAHAMS, I.: The use of genetic algorithms in the non-linear regression of impedance data. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 448 (1998), Nr. 1, S. 17–23
- [95] VAN GHEEN, E. ; PINTELON, R. ; VEREECKEN, J.: Electrochemical Impedance Spectroscopy in the presence of nonlinear and non-stationary behavior. In: *6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Cocoa Beach, USA, 16-21 Mai 2004
- [96] KANOUN, O. ; TRÖLTZSCH, U. ; TRÄNKLER, H.-R.: Application of Evolutionary Methods to Modeling of Impedance Spectra. In: *6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Cocoa Beach, USA, 16-21 Mai 2004
- [97] RECHENBERG, Ingo: *Evolutionstrategien '94*. Frankfurt am Main : frommann-holzboog, 1994
- [98] BECKER, Joerg D.: Creativity and precision in evolutionary synthesis and the hierarchical selection scheme. In: *Chaos, Solitons & Fractals* 11 (2000), Nr. 1-3, S. 345–350
- [99] KOST, Bernd: *Optimierung mit Evolutionstrategien*. 1. Auflage. Frankfurt am Main : Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH, 2003
- [100] DEVAN, Sheba ; SUBRAMANIAN, Venkat R. ; WHITE, R. E.: Analytical Solution for the Impedance of a Porous Electrode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 6, S. A905–A913
- [101] Ingenieurbüro Dr. Dmitry Zhelondz: *Datenblatt Smart Sensor Operational Device (SSOD-01)*. 2005

LITERATURVERZEICHNIS

- [102] SURESH, P. ; SHUKLA, A.K. ; MUNICHANDRAIAH, N.: Temperature dependence studies of a.c. impedance of lithium-ion cells. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002), Nr. 3, S. 267–273
- [103] VAN DEN ENDEN, Ad ; VERHOECKX, Niek: *Digitale Signalverarbeitung*. 1. Auflage. Braunschweig : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [104] FAROUK, Mohammed: *Beitrag zur Modellierung des Betriebsverhaltens von NiMH-Zellen*, Technische Universität Berlin, Diss., 1996
- [105] CHIASSON, J. ; VAIRAMOHAN, B.: Estimating the state of charge of a battery. In: *Proceedings of the 2003 American Control Conference* Bd. 4, 2003, S. 2863–2868
- [106] PANG, Shuo ; FARRELL, J. ; DU, Jie ; BARTH, M.: Battery state-of-charge estimation. In: *Proceedings of the 2001 American Control Conference* Bd. 2. Arlington, USA, 25-27 Juni 2001, S. 1644–1649
- [107] ZHU, C.B. ; COLEMAN, M. ; HURLEY, W.G.: State of charge determination in a lead-acid battery: combined EMF estimation and Ah-balance approach. In: *IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference* Bd. 3, 2004, S. 1908–1914
- [108] VERBRUGGE, Mark ; TATE, Edward: Adaptive state of charge algorithm for nickel metal hydride batteries including hysteresis phenomena. In: *Journal of Power Sources* 126 (2004), Nr. 1-2, S. 236–249
- [109] BARBARISI, O. ; CANALETTI, R. ; GLIELMO, L. ; GOSSO, M. ; VASCA, F.: State of charge estimator for NiMH batteries. In: *Proceedings of the 41st IEEE Conference on Decision and Control* Bd. 2. Las Vegas, USA, 10-13 Dezember 2002, S. 1739–1744
- [110] PLETT, Gregory L.: High-performance battery-pack power estimation using a dynamic cell model. In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 53 (2004), Nr. 5, S. 1586–1593
- [111] PLETT, Gregory L.: Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 1. Background. In: *Journal of Power Sources* 134 (2004), Nr. 2, S. 252–261
- [112] PLETT, Gregory L.: Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 2. Modeling and identification. In: *Journal of Power Sources* 134 (2004), Nr. 2, S. 262–276
- [113] NAKAMURA, H. ; YUMOTO, D. ; OCHI, Y.: The application of adaptive digital filter for the internal state estimation of batteries. In: *SICE 2003 Annual Conference* Bd. 2, 2003, S. 2239–2244
- [114] YAMAZAKI, T. ; SAKURAI, K. ; MURAMOTO, K.: Estimation of the residual capacity of sealed lead-acid batteries by neural network. In: *20th Annual International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*. San Francisco, USA, 4-8 Oktober 1998, S. 210–214
- [115] CAI, C.H. ; DU, D. ; LIU, Z.Y.: Battery state-of-charge (SOC) estimation using adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS). In: *The 12th IEEE International Conference on Fuzzy Systems (FUZZ)* Bd. 2, 2003, S. 1068–1073

- [116] LEE, Yuang-Shung ; KUO, Tsung-Yuan ; WANG, Wei-Yen: Fuzzy neural network genetic approach to design the SOC estimator for battery powered electric scooter. In: *IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference* Bd. 4, 2004, S. 2759–2765
- [117] SINGH, P. ; FENNIE, C. J. ; REISNER, D.E. ; SALKIND, A.J.: Fuzzy logic-enhanced electrochemical impedance spectroscopy (FLEEIS) to determine battery state-of-charge. In: *The Fifteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances*. Long Beach, USA, 11-14 Januar 2000, S. 199–204
- [118] VINOD, M. P. ; VIJAYAMOHANAN, K.: Effect of gelling on the impedance parameters of Pb/PbSO₄ electrode in maintenance-free lead-acid batteries. In: *Journal of Power Sources* 89 (2000), Nr. 1, S. 88–92
- [119] CHANG, Yu-Chi ; JONG, Jyh-Hwa ; FEY, George Ting-Kuo: Kinetic Characterization of the Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 6, S. 2033–2038
- [120] MOHAMEDI, M. ; TAKAHASHI, D. ; UCHIYAMA, T. ; ITOH, T. ; NISHIZAWA, M. ; UCHIDA, I.: Explicit analysis of impedance spectra related to thin films of spinel LiMn₂O₄. In: *Journal of Power Sources* 93 (2001), Nr. 1-2, S. 93–103
- [121] WANG, Chunsheng ; APPLEBY, A. J. ; LITTLE, Frank E.: Comparison of the Electrochemical Impedance Spectroscopy Characteristics of Insertion Electrode Materials Used in Secondary Metal Hydride and Lithium-Ion Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 7, S. A762–A767
- [122] DONNE, Scott W. ; KENNEDY, John H.: Electrochemical impedance spectroscopy of the alkaline manganese dioxide electrode. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004), Nr. 2, S. 159–168
- [123] LEVI, M. D. ; AURBACH, D.: Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. In: *Journal of Physical Chemistry:B* 101 (1997), Nr. 23, S. 4630–4640
- [124] AURBACH, D.: Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 89 (2000), Nr. 2, S. 206–218
- [125] ZHENG, G. ; POPOV, B. N. ; WHITE, R. E.: Effect of temperature on performance of LaNi_{4.76}Sn_{0.24} metal hydride electrode. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997), Nr. 12, S. 1313–1322
- [126] KURIYAMA, N. ; SAKAI, T. ; MIYAMURA, H. ; UEHARA, I. ; ISHIKAWA, H.: Electrochemical Impedance Spectra and Deterioration Mechanism of Metal Hydride Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 7, S. L72–L73
- [127] CUI, N. ; LUO, J. L. ; CHUANG, K. T.: Nickel-metal hydride (Ni-MH) battery using Mg₂Ni-type hydrogen storage alloy. In: *Journal of Alloys and Compounds* 302 (2000), Nr. 1-2, S. 218–226

LITERATURVERZEICHNIS

- [128] NELATURY, Sudarshan R. ; SINGH, Pritpal: Equivalent circuit parameters of nickel/metal hydride batteries from sparse impedance measurements. In: *Journal of Power Sources* 132 (2004), Nr. 1-2, S. 309–314
- [129] KARUNATHILAKA, S. A. G. R. ; HAMPSON, N. A. ; LEEK, R. ; SINCLAIR, T. J.: The impedance of the Leclanche cell. I. The treatment of experimental data and the behaviour of a typical undischarged cell. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 10 (1980), Nr. 3, S. 357–363
- [130] CHENG, Shaoan ; ZHANG, Jianqing ; ZHAO, Minhua ; CAO, Chunan: Electrochemical impedance spectroscopy study of Ni/MH batteries. In: *Journal of Alloys and Compounds* 293-295 (1999), S. 814–820
- [131] HARIPRAKASH, B. ; MARTHA, S. K. ; JAIKUMAR, Arthi ; SHUKLA, A. K.: On-line monitoring of lead-acid batteries by galvanostatic non-destructive technique. In: *Journal of Power Sources* 137 (2004), Nr. 1, S. 128–133
- [132] GOMADAM, Parthasarathy M. ; WEIDNER, John W. ; ZAWODZINSKI, Thomas A. ; SAAB, Andrew P.: Theoretical Analysis for Obtaining Physical Properties of Composite Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 8, S. E371–E376
- [133] LASIA, Andrzej: Impedance of porous electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 397 (1995), Nr. 1-2, S. 27–33
- [134] BISQUERT, Juan ; BELMONTE, Germà G. ; SANTIAGO, Francisco F. ; FERRIOLS, Noemí S. ; YAMASHITA, Miyuki ; PEREIRA, Ernesto C.: Application of a distributed impedance model in the analysis of conducting polymer films. In: *Electrochemistry Communications* 2 (2000), Nr. 8, S. 601–605
- [135] HARAN, Bala S. ; POPOV, Branko N. ; WHITE, Ralph E.: Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy. In: *Journal of Power Sources* 75 (1998), Nr. 1, S. 56–63
- [136] HASBACH, A. ; RETTER, U. ; SIEGLER, K. ; KAUTEK, W.: On the impedance of porous electrodes-double-layer charging and charge transfer on an inhomogeneous inside electrode surface. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 561 (2004), S. 29–35
- [137] QU, Deyang: The ac impedance studies for porous MnO₂ cathode by means of modified transmission line model. In: *Journal of Power Sources* 102 (2001), Nr. 1-2, S. 270–276
- [138] GUO, Qingzhi ; SUBRAMANIAN, Venkat R. ; WEIDNER, John W. ; WHITE, R. E.: Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), Nr. 3, S. A307–A318
- [139] PAASCH, G. ; MICKA, K. ; GERSDORF, P.: Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. In: *Electrochimica Acta* 38 (1993), Nr. 18, S. 2645–2792
- [140] DOYLE, Marc ; MEYERS, Jeremy P. ; NEWMAN, John: Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 1, S. 99–110

- [141] BESENHARD, Jürgen O. ; WINTER, Martin: Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage. In: *Pure and Applied Chemistry* 70 (1998), Nr. 3, S. 603–608
- [142] SCHALKWIJK, Walter v.: *Advances in Lithium Ion Batteries*. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002
- [143] WOHLFAHRT-MEHRENS, M. ; VOGLER, C. ; GARCHE, J.: Aging mechanisms of lithium cathode materials. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), Nr. 1-2, S. 58–64
- [144] ARORA, Pankaj ; WHITE, Ralph E. ; DOYLE, Marc: Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 10, S. 3647–3667
- [145] JOSSEN, Andreas ; WEYDANZ, Wolfgang: Basiskurs Li- und Ni-Batterien, Grundlagen Ladeverfahren, Batteriezustand und Batteriepacks. In: *11. Entwicklerforum Batterien, Ladekonzepte & Stromversorgungsdesign*. München, Deutschland, 31. März 2004
- [146] AURBACH, D.: Electrode-solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights. In: *Journal of Power Sources* 119-121 (2003), S. 497–503
- [147] AURBACH, Doron ; GAMOLSKY, Kira ; MARKOVSKY, Boris ; SALITRA, Gregory ; GOFER, Yossi ; HEIDER, Udo ; OESTEN, Ruediger ; SCHMIDT, Michael: The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn). In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 4, S. 1322–1331
- [148] BROUSSELY, M. ; HERREYRE, S. ; BIENSAN, P. ; KASZTEJNA, P. ; NECHEV, K. ; STANIEWICZ, R. J.: Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001), S. 13–21
- [149] TRÖLTZSCH, U. ; KANOUN, O. ; TRÄNKLER, H.-R.: Charging NiCd- and NiMH-batteries for mobile sensor systems. In: *Sensor 2003*. Nürnberg, Deutschland, 13-15 Mai 2003, S. 227–232
- [150] JACOB, Marcus: *Aufbau eines Batterietestsystems und Untersuchung von Ladeverfahren*, Universität der Bundeswehr München, Diplomarbeit, 2003