



- Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik -

Experimentelle Untersuchung von Batteriesystemen im simulierten niedrigen Erdorbit

Masterarbeit
am Institut für Energiespeicherung
der Universität Stuttgart

in Kooperation mit dem
Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt

Autorin: Agnes Klein
Matrikelnr: 2752547

Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. K. Andreas Friedrich

Betreuer: Dipl.-Ing. Sven Olaf Schmidt

Abgabedatum: 31. Juli 2017

I Kurzfassung

Lithium-Ionen-Akkumulatoren zeichnen sich durch eine gute Leistungs- und Energiedichte und eine hohe Zyklenfestigkeit im Vergleich zu anderen, momentan verfügbaren Zelltechnologien aus.

Diese sollen daher innerhalb eines Projekts des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt als Energiespeicherkomponente eines geplanten Testsatelliten verwendet werden. Die Flughöhe dieses Satelliten befindet sich im niedrigen Erdorbit.

Um diese Batterien bezüglich ihrer Alterung zu untersuchen, werden Zell-Zyklisierungen in einer Thermal-Vakuum-Kammer durchgeführt. In dieser Kammer können weltraumähnliche Bedingungen bezüglich der Entlade- und Ladedauer der Zellen, der Temperatur und des Drucks nachgebildet werden.

Weiterhin wird anhand der Messdaten ein Alterungsmodell für die verwendeten Lithium-Ionen Zellen entwickelt, welches in dem Simulationsprogramm „Dymola“ implementiert wird. Anhand dieses Modells soll schließlich eine Prognose bezüglich einer möglichen Missionssdauer abgegeben werden können.

Abstract

Currently lithium ion batteries have superior power and energy densities as well as better cycling properties than other cell technologies.

In a project of German Aerospace Center (DLR) a small test satellite will be equipped with lithium ion batteries to store energy while revolving around the earth. The orbit of the satellite is located in the low earth orbit with about 500 km height.

Experimental investigations should give information about the cell aging. To simulate conditions like they exist in space, the experiments take place in a thermal vacuum chamber. Here the duration of cycling, temperature and pressure can be adapted nearly similar to space.

Furthermore, an aging model of lithium ion cells is developed and implemented into a battery model, which is used in the software „Dymola“. So it is possible, to simulate the future aging behaviour of the cells in comparison to the existing experimental data. This model should give a prediction about a possible mission duration in space.

II Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| I Kurzfassung | I |
| II Inhaltsverzeichnis | II |
| III Abbildungsverzeichnis | IV |
| IV Tabellenverzeichnis | VI |
| V Listing-Verzeichnis | VI |
| VI Abkürzungsverzeichnis | VII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Anwendung | 1 |
| 1.2 Ziel der Arbeit | 1 |
| 2 Grundlagen des Lithium-Ionen Akkumulators | 3 |
| 2.1 Grundlegende Begriffe und Definitionen | 4 |
| 2.2 Aufbau und Funktionsprinzip | 6 |
| 2.2.1 Komponenten | 7 |
| 2.2.2 Die „18650“-Zelle | 10 |
| 2.2.3 Überspannungen | 11 |
| 2.2.4 Elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Zellvorgänge . . | 13 |
| 2.2.5 Bestimmung des Innenwiderstands durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) | 14 |
| 2.3 Betriebsweise | 16 |
| 2.3.1 Ladeverfahren | 16 |
| 2.3.2 Einflussgrößen auf die Kapazität | 17 |
| 2.3.3 Einflussgrößen auf den Innenwiderstand | 19 |
| 2.4 Alterungsvorgänge | 20 |
| 3 Energiespeicherung in Satelliten im LEO | 23 |
| 4 Wärmeentstehung und -übertragung in einer Batterie | 26 |
| 4.1 Wärmeübertragung unter atmosphärischen Bedingungen | 27 |
| 4.2 Wärmeübertragung im Weltall | 27 |
| 4.3 Experimentelle Bestimmung einer Abkühlkurve einer Batterie | 27 |
| 5 Aufbau des Teststandes | 31 |
| 5.1 Komponenten | 31 |
| 5.2 Getestete Batterietypen | 35 |
| 6 Batterie-Modellierung | 36 |
| 6.1 Verschiedene Arten der Batterie-Modellierung | 36 |
| 6.2 Vorgehen der empirischen Modellierung | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 7 Entwicklung des Alterungsmodells für Lithium-Ionen-Batterien | 40 |
| 7.1 Testmatrix, Versuchsbedingungen | 40 |
| 7.2 Bestimmung der Stressfaktoren | 43 |
| 7.3 Experimentelle Untersuchung der Alterung | 43 |
| 7.4 Beschreibung der Batteriealterung durch mathematische Funktionen | 53 |
| 7.4.1 Approximation einer Alterungsfunktion | 53 |
| 7.4.2 Parameteradaption | 63 |
| 8 Simulationsmodell | 66 |
| 8.1 Modellaufbau | 66 |
| 8.2 Alterungsmodell der Simulation | 72 |
| 8.2.1 Kalendarische Alterung | 73 |
| 8.2.2 Zyklische Alterung | 74 |
| 8.2.3 Parameteradaption innerhalb des Modells | 76 |
| 9 Simulationsergebnisse | 77 |
| 10 Zusammenfassung | 80 |
| 11 Ausblick | 82 |
| 12 Quellenverzeichnis | 83 |
| Anhang | I |

III Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| Abb. 1 | Vergleich der Eigenschaften verschiedener Batterietechnologien [Reu12] | 3 |
| Abb. 2 | Schematischer Aufbau der Komponenten einer LIB [Kor13] | 6 |
| Abb. 3 | Potentiale verschiedener Elektrodenmaterialien bezüglich ihrer spezifischen Kapazität [Kor13] | 9 |
| Abb. 4 | Schematischer Aufbau einer Rundzelle [Pop14][Hel12] | 11 |
| Abb. 5 | Zeitliche Ausprägung der einzelnen Überspannungen anhand der Spannungsantwort auf einen Stromsprung [JW06][Pop14] | 12 |
| Abb. 6 | Elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Zellvorgänge während der Zyklisierung mit einem Kondensator (1), einem Polarisationswiderstand (2), einem seriellen, ohmschen Widerstand (3) und einer Spule (4) | 13 |
| Abb. 7 | Nyquist-Diagramm zur Auftragung der Impedanz | 15 |
| Abb. 8 | Entnehmbare Kapazität einer LIB der Zellart Sony US18650VTC6 in Abhängigkeit der Temperatur [Son15] | 18 |
| Abb. 9 | Mögliche Betriebsweise der Batterien während der Missionszeit des Kompaktsatelliten im LEO [Sch16] | 25 |
| Abb. 10 | Experimentell gemessene Abkühlkurve einer Sony US18650VTC6 Zelle mit angenäherter Exponentialfunktion zur Bestimmung des thermischen Leitwerts $G_{th,L}$ bezüglich der Wärmeleitung | 30 |
| Abb. 11 | Schematischer Aufbau des Teststands | 31 |
| Abb. 12 | Versuchsstand mit Thermal-Vakuum-Kammer | 32 |
| Abb. 13 | Verwendetes Batterietestgerät des Herstellers BaSytec GmbH | 33 |
| Abb. 14 | Mögliche Batteriemodelle mit unterschiedlicher Komplexität | 37 |
| Abb. 15 | Anteile der vorkommenden Zelltemperaturen in Prozent bezüglich der Entladeschlussspannung jedes Zykluses im Intervall von 2°C für eine Sony US18650VTC6 Zelle | 40 |
| Abb. 16 | Typischer Verlauf der Testgrößen Spannung, Stromstärke und Temperatur einer Batteriezylisierung einer Sony US18650VTC6 Zelle mit CC-CV Ladeverfahren | 44 |
| Abb. 17 | Temperatureinfluss auf die Entladeschlussspannung einer Sony US18650VTC6 Zelle | 45 |
| Abb. 18 | Entladeschlussspannungen bezüglich ihrer Zelltemperatur der Sony US18650VTC6 Zelle 2 der Testgruppe „T1“ | 46 |
| Abb. 19 | Einfluss der Temperatur auf die CC- und CV-Ladekapazität einer Sony US18650VTC6 Zelle | 47 |
| Abb. 20 | Einfluss des Referenzzykluses (Kennzeichnung durch schwarze Markierung) auf die Entladeschlussspannung der folgenden Zyklen einer Sony US18650VTC6 Zelle | 48 |
| Abb. 21 | Einfluss des Referenzzykluses auf die Entladeschlussspannung der gesamten Zyklisierung einer Sanyo NCR18650B Zelle der Testgruppe T4 | 49 |
| Abb. 22 | Einfluss des DoD auf den Verlauf der Entladeschlussspannung der Zellart Sanyo NCR18650B | 50 |
| Abb. 23 | Einfluss der Entladerate auf den Verlauf der Entladeschlussspannung von drei Sanyo NCR18650B Zellen | 51 |

| | | |
|---------|--|-----|
| Abb. 24 | Einfluss der 2S-Konfiguration der Sony US18650VTC6 Zellen aus Testgruppe T1 auf den Verlauf der Entladeschlussspannung | 52 |
| Abb. 25 | Typischer Verlauf der Zellalterung bezüglich der Entladeschlussspannung mit drei charakteristischen Passagen | 54 |
| Abb. 26 | Mögliche Näherungsfunktionen der zyklischen Alterung im qualitativen Vergleich | 57 |
| Abb. 27 | Alterungsfunktion für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1 mit Optimierung der Parameter | 58 |
| Abb. 28 | Alterungsfunktionen der durchgeführten Tests der Testgruppen T1 und T2 | 59 |
| Abb. 29 | Alterungsfunktionen der durchgeführten Tests der Testgruppen T3 bis T7 | 60 |
| Abb. 30 | Näherungsfunktion zur Parameteradaption von a_1 in Abhängigkeit der Stressfaktoren und die entsprechenden Fehlerquadrate für die Zelle 2 der Testgruppe T1 | 63 |
| Abb. 31 | Näherungsfunktion zur Parameteradaption von a_2 in Abhängigkeit der Stressfaktoren und die entsprechenden Fehlerquadrate für die Zelle 2 der Testgruppe T1 | 64 |
| Abb. 32 | Schematischer Aufbau des Gesamtmodells | 67 |
| Abb. 33 | Schematischer Aufbau des Batteriemodells | 68 |
| Abb. 34 | Aufbau des Alterungsblocks der Simulation | 73 |
| Abb. 35 | Entladeschlussspannung der Messung und Simulation im Vergleich . . | 77 |
| Abb. 36 | Differenztemperatur am Ende der Entladung (EoD) zwischen Zelle und Umgebung der Messung und der Simulation im Vergleich | 78 |
| Abb. 37 | Experimentelle und simulative Messdaten der Abkühlkurve im Vergleich | 78 |
| Abb. 38 | Vergleich der experimentellen und simulativen Messdaten am Ende der Entladung (EoD) des Innenwiderstands und des SoH | 79 |
| Abb. 39 | Näherungsfunktion zur Parameteradaption von a_1 und a_2 in Abhängigkeit der Entladestromstärke für Sanyo NCR18650B Zellen | III |

IV Tabellenverzeichnis

| | | |
|---------|--|-----|
| Tab. 1 | Übersichtstabelle über mögliche Materialkombinationen einer LIB für Elektroden und Elektrolyt [Pop14] | 7 |
| Tab. 2 | Übersicht möglicher Alterungsvoränge an den einzelnen Batteriekomponenten | 20 |
| Tab. 3 | Übersicht der Ergebnisse einer experimentell ermittelten Abkühlkurve für drei Zellen der Art Sony US18650VTC6 | 30 |
| Tab. 4 | Kenndatenübersicht der getesteten Batterietypen | 35 |
| Tab. 5 | Versuchsbedingungen der Experimente in der TVC für Sony US18650VTC6 Zellen | 41 |
| Tab. 6 | Testmatrix der durchgeföhrten Experimente bezüglich ihrer Stressfaktoren | 42 |
| Tab. 7 | Übersicht der verwendeten Parameter für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1 | 59 |
| Tab. 8 | Übersicht der durch das „CurveFitting“ ermittelten Alterungsparameter und der zugehörigen Standardabweichung aller Versuche der Testmatrix | 60 |
| Tab. 9 | Übersicht der ermittelten Parameter zur Parameteradaption von a_1 in Abhängigkeit der Stressfaktoren für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1 | 64 |
| Tab. 10 | Übersicht der ermittelten Parameter zur Parameteradaption von a_2 in Abhängigkeit der Stressfaktoren für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1 | 65 |
| Tab. 11 | Parameter des thermischen Modells | 72 |
| Tab. 12 | Übersicht der Versuchsbedingungen aller durchgeföhrten Tests | III |

V Listing-Verzeichnis

| | | |
|--------|--|-----|
| Lst. 1 | Testplan für die Zyklisierung in der TVC für Batterien der Art Sony US18650VTC6 | III |
| Lst. 2 | Berechnung der Parameter a_1 und a_2 innerhalb des Alterungsmodells der Simulation | IV |

VI Abkürzungsverzeichnis

- LIB** Lithium-Ionen-Batterien bzw. Lithium-Ionen-Sekundärbatterien/Akkumulatoren
- EoDV** Entladeschlussspannung, engl. End of Discharge Voltage
- EoCV** Ladeschlussspannung, engl. End of Charge Voltage
- SoC** Ladezustand, engl. State of Charge
- DoD** Entladetiefe einer Batterie, engl. Depth of Discharge
- SoH** Gesundheitszustand einer Batterie, engl. State of Health
- OCV** Leerlaufspannung, engl. Open Circuit Voltage
- SEI** Passivierungsschicht an der Graphitanode, engl. Solid Electrolyte Interface
- LEO** niedrigen Erdorbit, engl. low earth orbit
- EIS** elektrochemische Impedanzspektroskopie
- TVC** Thermal-Vakuum-Kammer, engl. thermal vacuum chamber

1 Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien bzw. Lithium-Ionen-Sekundärbatterien/Akkumulatoren (LIB) gelten als eine der Energiespeicher der Zukunft. Sie besitzen eine hohe spezifische Energie von theoretisch ca. 240 Wh kg^{-1} [FW17], eine geringe Selbstentladung und je nach Elektrodenmaterial eine hohe Zyklenfestigkeit. Ihr Anteil am Batterieabsatzmarkt ist in den letzten Jahren immer weiter gestiegen und liegt derzeit weltweit bei ca. 40 Mrd. € Umsatz (2011) [Ber14]. Größtes Anwendungsgebiet liegt im Bereich der portablen Geräte wie Laptops oder Mobiltelefone. Allerdings ist die Nachfrage nach LIB in den letzten Jahren auch im Bereich Elektromobilität immer weiter gestiegen.

Viele Forschungsthemen beschäftigen sich aktuell und zukünftig mit der Weiterentwicklung von Batterien bezüglich neuer Materialkombinationen und der Verbesserung der Batterieperformance.

1.1 Anwendung

Das Anwendungsgebiet der vorliegenden Untersuchungen dieser Arbeit bezieht sich auf die Energieversorgung eines sogenannten „Kompaktsatelliten“ in der Größenordnung von 10 bis 100 kg. Dieser Satellit wird im Rahmen eines Projekts innerhalb des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt als kostengünstige, flexible Basis für zukünftige Technologieexperimente entwickelt [Jet17]. Für diese Anwendung spielen eine hohe Zyklenfestigkeit und eine hohe Energiedichte eine besonders große Rolle. Um das Volumen und die Masse der Energieversorgung zu minimieren, sollen die Zellen bis zu einer möglichst großen Entladetiefe genutzt werden.

Zusätzlich zu der Belastung durch eine tiefe Entladung kommen mechanische und thermische Belastungen durch das Vakuum hinzu.

1.2 Ziel der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedene LIB bezüglich ihrer Alterung zu untersuchen und ein entsprechendes, parametrisches Alterungsmodell zu entwickeln.

Grundlage für die Modellierung sind experimentelle Daten aus verschiedenen Versuchen unter atmosphärischen Bedingungen und im Vakuum. In einer Thermal-Vakuum-Kammer befinden sich eine einzelne Zelle und zwei Zellen in einer seriellen 2S-Konfiguration. Die atmosphärischen Tests werden bei unterschiedlichen Temperaturen und Entladetiefen durchgeführt. Die Lade- und Entladeprofile aller Tests sind dabei an diejenigen im niedrigen Erdorbit angepasst.

Das entwickelte Alterungsmodell soll Abschätzungen über den Alterungsverlauf der Zellen liefern und darauf aufbauend, Aussagen über eine realisierbare Missionsdauer ermöglichen. Angestrebt wird eine Missionsdauer von mindestens ein bis zwei Jahren [Jet17].

2 Grundlagen des Lithium-Ionen Akkumulators

Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind wiederaufladbare Sekundärbatterien, die Lithium-Verbindungen in den Elektroden und im Elektrolyten enthalten. Lithium besitzt das niedrigste Standardpotential der Spannungsreihe und ist das leichteste Metall im Periodensystem der Elemente. Daraus resultiert eine hohe spezifische Energie der LIB. In der Literatur sind hierfür Werte im Bereich von 90 bis 240 Whkg⁻¹ zu finden [FW17].

Abbildung 1 zeigt eine Gegenüberstellung von derzeit gängigen Batterietypen bezüglich verschiedener Bewertungskriterien. LIB besitzen demnach in den Bereichen Energiedichte, Leistungsdichte und Zyklusfestigkeit den besten Entwicklungsstand. Diese drei Kategorien sind für viele Anwendungsgebiete die wichtigsten Anforderungskriterien an die Batterien. Andererseits weisen sie bezüglich der Sicherheit und den Herstellkosten Defizite auf.

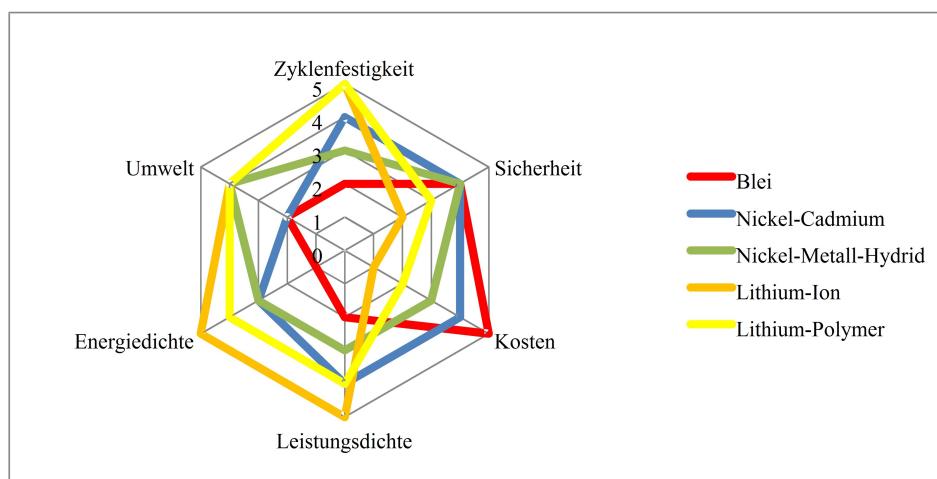


Abbildung 1: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Batterietechnologien [Reu12]

Aufgrund der genannten Vorteile, ist die Verwendung von Lithium-Ionen-Akkus in den letzten Jahrzehnten stark gestiegen. Die Anwendungsbereiche beinhalten heute portable Geräte, wie Handy und Laptop, Elektrofahrzeuge bis hin zu großen Energiespeicherkraftwerken.

2.1 Grundlegende Begriffe und Definitionen

- **Kapazität**

Die Nennkapazität C in As, Coulomb oder Ah entspricht der vom Hersteller angegebenen, entnehmbaren Ladungsmenge einer vollgeladenen Batterie und berechnet sich bei konstanter Stromstärke i als Produkt mit der Zeit t :

$$C = i \cdot t \quad (1)$$

Bei veränderlichem Strom berechnet sich die Kapazität nach:

$$C = \int_0^t i(t) \cdot dt \quad (2)$$

Die Kapazität einer Batterie hängt von der Entlade-/Ladestromstärke, Spannung, Temperatur und Alterungszustand ab [FW17].

- **C-Rate**

Die C-Rate gibt die Stromstärke i in A bezüglich der Nennkapazität an [FW17]:

$$xC = x \cdot \left(\frac{C_N}{1Ah} \right) A \quad (3)$$

- **Energiegehalt**

Der Energiegehalt gibt die nutzbare Energie unter Nennbedingungen an. Die Energiedichte bezieht sich auf das Batterievolumen V und die spezifische Energie auf das Batteriegewicht m :

$$E^V = \frac{U_N \cdot C_N}{V} \quad (4)$$

$$E^m = \frac{U_N \cdot C_N}{m} \quad (5)$$

- **Gesundheitszustand einer Batterie, engl. State of Health (SoH)**

Der SoH bezeichnet den „Gesundheitszustand“ einer Batterie und wird mit folgender Formel bestimmt:

$$SoH = \frac{C_{max}}{C_N} \quad (6)$$

mit C_{max} als maximal entnehmbarer Kapazität in Ah und C_N als Nennkapazität in Ah. Eine neue, nicht gealterte Zelle besitzt einen SoH von 100%. Der SoH ermöglicht eine Aussage über den irreversiblen Kapazitätsverlust [Ee12].

- **Ladezustand, engl. State of Charge (SoC)**

Der SoC beschreibt den aktuellen Ladezustand einer Batterie. Eine vollständig geladene Zelle hat einen SoC von 100%:

$$SoC = \frac{C}{C_{max}} \quad (7)$$

mit C als aktuell entnehmbarer Kapazität und C_{max} als maximal entnehmbarer Kapazität.

- **Entladetiefe einer Batterie, engl. Depth of Discharge (DoD)**

Die Entladetiefe DoD beschreibt die Energiemenge, die bisher entnommen wurde. Dabei kann sich der DoD auf die nominelle maximale Kapazität oder die aktuell verfügbare maximale Kapazität beziehen:

$$DoD = \frac{\Delta C}{C_N} \quad (8)$$

oder

$$DoD = \frac{\Delta C}{C_{max}} \quad (9)$$

mit ΔC als entnommener Kapazität, C_N als Nennkapazität und C_{max} als aktuell maximal entnehmbarer Kapazität.

- **Leerlaufspannung, engl. Open Circuit Voltage (OCV)**

Die Leerlaufspannung ist die an den Klemmen einer Batterie als Spannungsquelle gemessene elektrische Spannung, wenn kein Verbraucher angeschlossen ist. Es fließt kein elektrischer Strom, wodurch keine Spannung über dem Innenwiderstand der Batterie abfällt. Fließt ein Strom in Entladerichtung, kommt es zu einem Spannungsabfall am Innenwiderstand der Batterie. Dadurch stellt sich an den Klemmen die sogenannte Klemmenspannung ein, welche vom Betrag her immer kleiner als die Leerlaufspannung ist. Im Fall der Ladung gilt Gleiches in umgekehrter Richtung. Die Ladespannung an den Klemmen ist betragsmäßig größer als die Leerlaufspannung. Daraus resultiert eine Hysterese in der Lade- bzw. Entladekurve.

2.2 Aufbau und Funktionsprinzip

Im geladenen Lithium-Ionen-Akkumulator besteht eine elektrische Potentialdifferenz der Elektroden, die zur Energieerzeugung genutzt wird. Hauptkomponenten sind dabei die beweglichen Lithium-Ionen, die sich abwechselnd während der Ladung und Entladung in die Elektroden einlagern. Die Elektroden sind überlicherweise als sogenannte Interkalationsverbindungen ausgeführt.

Unter einer Interkalationsreaktion versteht man die reversible Einlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen in eine feste Wirtsmatrix. Diese sollte bei der Interkalation ihre strukturellen Eigenschaften nicht wesentlich ändern [Ben13]. Die Lithium-Ionen lagern sich hierbei abwechselnd in den Schichten der Elektroden während der Ladung und Entladung ein.

Die Bestandteile einer LIB gliedern sich hauptsächlich in folgende Komponenten: die zwei Elektroden Anode und Kathode, der Elektrolyt als Ionenleiter, der Separator als mechanische Trennung der Elektroden und Durchlass der Ionen und positiver sowohl negativer Stromableiter für die Elektronen.

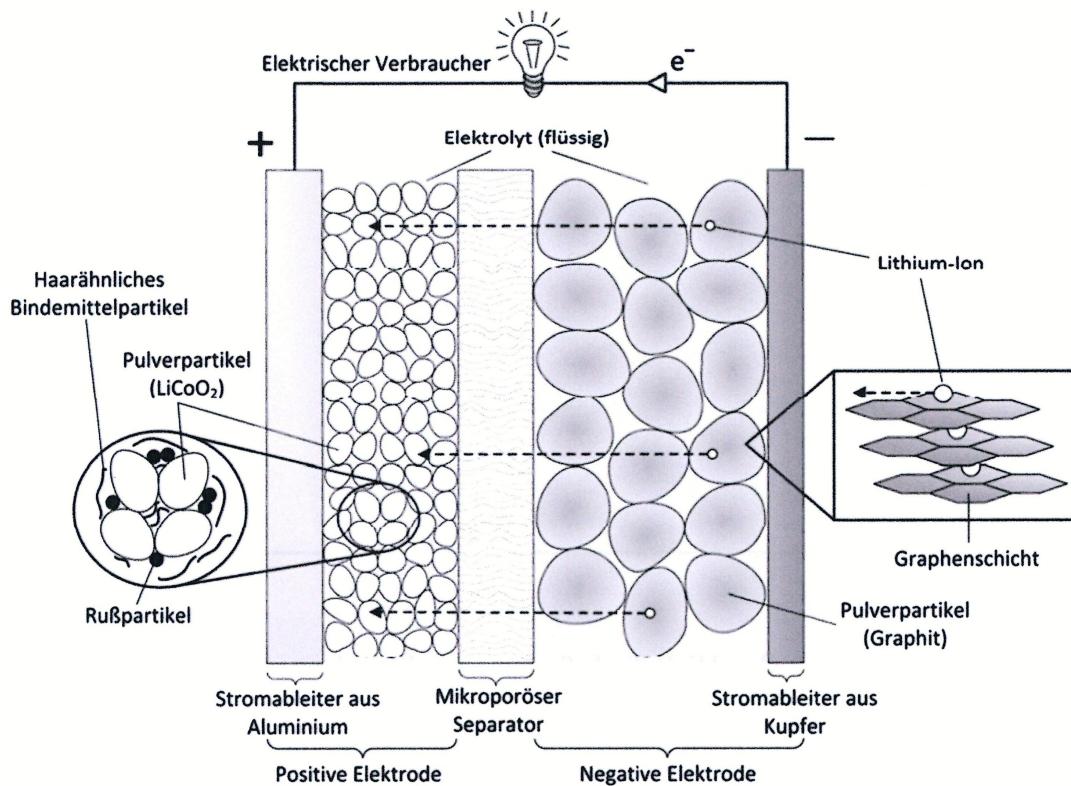


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Komponenten einer LIB [Kor13]

Es findet folgende chemische Gesamtreaktion zwischen den Elektroden während des Entladungsvorgangs statt:



Es existieren eine Reihe von möglichen Materialien für die einzelnen Komponenten der LIB. Je nach Anforderungen können unterschiedliche Materialkombinationen von Vorteil sein. Alle möglichen Stoffe haben jedoch Vor- und Nachteile bezüglich Preis, Sicherheit, Lebensdauer und Leistung, welche abzuwegen sind. Um die Materialien für LIB noch sicherer und effizienter zu gestalten, wird weiterhin viel Forschungsarbeit investiert.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht einiger möglicher Materialien für Anode, Kathode und Elektrolyt:

| Kathode | Anode | Elektrolyt |
|--|--|------------|
| Lithium-Cobalt-Oxid ($LiCoO_2$) | Graphit (C_6) | Salze |
| Lithium-Nickel-Oxid ($LiNiO_2$) | Silizium (Si) | Polymere |
| Lithium-Nickel-Cobalt-Oxid ($LiNi_{1-x}Co_xO_2$) | Lithium-Metall (Li) | |
| Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid ($LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$) | Lithium-Titan-Spinell ($Li_4Ti_5O_{12}$) | |
| Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ($LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$) | | |
| Lithium-Mangan-Spinell ($LiMn_2O_4$) | | |
| Lithium-Eisen-Phosphat ($LiFePO_4$) | | |

Tabelle 1: Übersichtstabelle über mögliche Materialkombinationen einer LIB für Elektroden und Elektrolyt [Pop14]

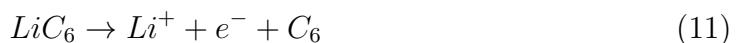
2.2.1 Komponenten

Folgend sollen grundlegende Eigenschaften und Aufgaben der einzelnen Komponenten der LIB beschrieben werden:

- **Anode**

An der Anode finden während des Entladungsprozesses Oxidationsreaktionen statt. Die frei werdenden Elektronen werden mithilfe des elektronenleitenden Kollektors über einen äußeren Stromkreis an die Kathode abgegeben.

Das bei weitem gebräuchlichste Anodenmaterial stellt graphitischer Kohlenstoff dar. Hierbei lautet die chemische Reaktion während eines vollständigen Entladevorgangs:



Im Graphit sind die Kohlenstoffatome zu parallelen Schichten angeordnet, zwischen die sich die Lithium-Ionen ein- und auslagern.

Ein Vorteil der Graphitelektrode ist, dass sie ihre Stabilität auch in Abwesenheit des Lithiums behält und somit eine annähernd vollständige Entladung zulässt [Kor13]. Außerdem ist es ein recht günstiger Werkstoff und es können hohe Zellspannungen erreicht werden.

Problematisch ist jedoch, dass bei Graphit die Potentiale der Reaktionen für die Lithium-Einlagerung und für die Abscheidung von metallischem Lithium recht nah beieinander liegen. Somit kann sich durch kleine Ladefehler metallisches Lithium auf der Elektrodenoberfläche abscheiden, was die Reaktivität der Elektrode erhöht und den Elektrolyt durch Nebenreaktionen aufzehrt. Im schlimmsten Fall können sich lange Nadeln (Dendrite) aus Lithiummetall ausbilden, was zum Kurzschluss der Zelle führen kann [Kor13].

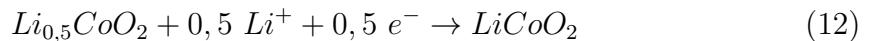
Ein vielversprechendes alternatives Anodenmaterial (siehe Tabelle 1) stellt Silizium dar. Vorteile dieses Materials sind dessen hohe gravimetrische Kapazität, ökologische Unbedenklichkeit und gute Verfügbarkeit. Jedoch findet bei diesem Material eine große Volumenausdehnung während der Zyklisierung statt, was die Stabilität beeinträchtigt. Forschungsanstrengungen, die dieses Problem beheben sollen, beinhalten z.B. die Herstellung von Silizium als amorphe Struktur in Form von Nanodrähten. Diese können ggf. mit anderen Stoffen dotiert werden [CPL⁺⁰⁸].

- **Kathode**

Die Kathode fungiert beim Entladungsprozess als positive Elektrode, an der die Reduktionsreaktionen, also die Elektronenaufnahme, ablaufen.

Das konventionelle Material für die positive Elektrode besteht aus Lithium-Cobalt-Oxid ($LiCoO_2$). Auch dieses weist eine Schichtstruktur auf, in der sich Lagen aus Kobalt-, Sauerstoff- und Lithium-Ionen abwechseln.

Die Reaktion für einen vollständigen Entladevorgang lautet [Kor13]:



Die Verwendung von Kobaltoxid ist nicht unbedenklich, da seine Struktur instabil wird, sobald das Lithium den Kristall verlässt. Dadurch kann nur etwa die Hälfte des vorhandenen Lithiums verwendet werden, um noch die nötige Stabilität der positiven Elektrode zu gewährleisten. In vollständig geladener Form reagiert Kobaltoxid langsam mit dem Elektrolyten und büßt deshalb an Leistungsfähigkeit ein. Bei einer starken Überladung bricht der Kobaltoxid-Kristall zusammen und es kann Sauerstoff aus der Struktur frei werden, was zu einer heftigen Oxidation des Elektrolyten und ein thermisches Durchgehen (thermal Runaway) zur Folge haben kann. Die Materialien $LiCoO_2$ und $LiNiO_2$ sind ähnlich aufgebaut und haben ein ähnliches Spannungs- und Kapazitätsniveau. Die Lithiummischoxide (siehe Tabelle 1) sind Weiterentwicklungen aus diesen beiden, um die genannten Stabilitätsprobleme zu beheben, haben aber den Nachteil einer stärker abfallenden Entladespennung. Lithiummanganspinelle ($LiMnO_4$) sind sicher und preisgünstig, jedoch von begrenzter Lebensdauer. Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$) zeichnet sich durch ein gutes Langzeitverhalten aus, besitzt jedoch eine niedrigere Spannung als Kobaltoxid [Kor13].

Folgende Abbildung 3 veranschaulicht die Halbzellenpotentiale möglicher Elektrodenmaterialien bezüglich ihrer spezifischen Kapazität:

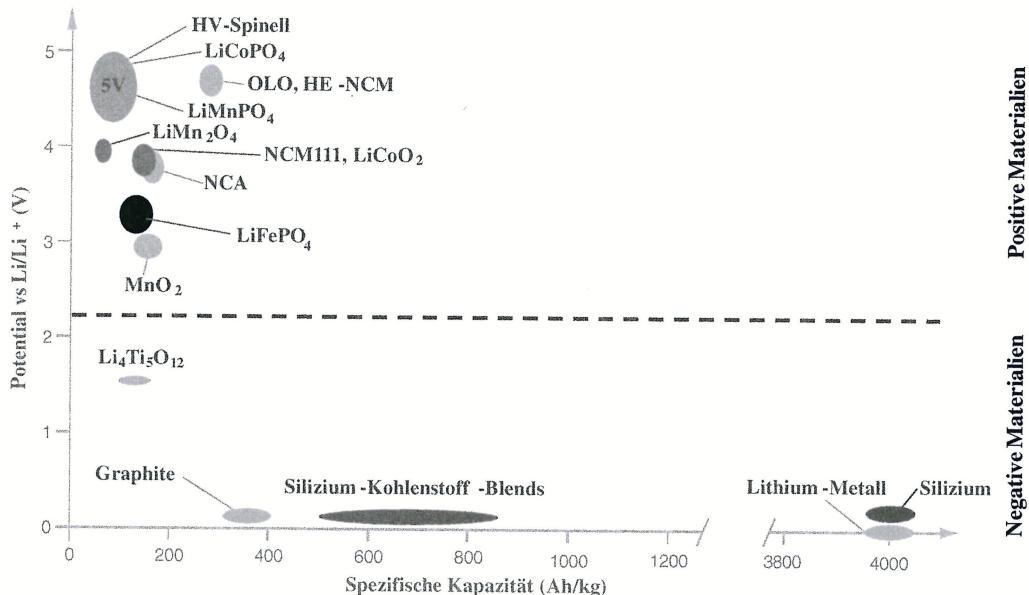


Abbildung 3: Potentiale verschiedener Elektrodenmaterialien bezüglich ihrer spezifischen Kapazität [Kor13]

- **Elektrolyt**

Der Elektrolyt ist ionisch leitend und elektrisch isolierend und ermöglicht somit einen Transfer von Lithium-Ionen zwischen den Elektroden. Der Leerraum zwischen den Elektroden sowie dessen Poren sind mit Elektrolyt aufgefüllt. Der Elektrolyt besteht aus einer Lithiumsalzlösung in einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln. Überlicherweise wird als Lösungsmittel Lithium-Hexafluorophosphat $LiPF_6$ verwendet [Kor13]. Das Lösungsmittel soll das Lithium-Ion dissoziieren und das Leitsalz die Leitung des Lithium-Ions verbessern. Ferner darf sich der Elektrolyt unter der Potentialdifferenz der Elektroden nicht zersetzen.

- **Separator**

Batterieseparatoren sind zwischen der positiven und negativen Elektrode einer Zelle angeordnet, um physikalischen Kontakt und damit einen elektrischen Kurzschluss zu verhindern. Sie müssen gleichzeitig einen möglichst freien Ionentransport innerhalb des Elektrolyten gewährleisten, so dass der Ladungsaustausch funktionieren kann. Separatoren sind daher i.d.R. als poröse Fläche aus Polymeren aufgebaut [Kor13].

2.2.2 Die „18650“-Zelle

Die sogenannte 18650-Zelle ist eine weit verbreitete Rundzelle, die einen Marktanteil von weltweit ca. 500 Mio. Zellen pro Jahr besitzt [FW17]. Das größte Anwendungsgebiet dieser Zellenart bilden Laptopakkus, jedoch ist sie auch immer mehr für die Elektromobilität bezüglich Autos und Fahrrädern interessant.

Der Name „18650“ spezifiziert die Dimensionen der Zelle: „18“ entspricht einem Durchmesser von 18 mm und „650“ steht für eine Höhe von 65 mm.

Bei Lithium-Ionen-Flüssig-Systemen werden die porösen Schichten der Elektroden auf den Stromableiter aufgebracht. Die Grundeinheit, bestehend aus Elektroden mitsamt Stromableitern und Separator, wird gewickelt in ein festes Gehäuse aus Stahl eingebracht und die Schichten mit Elektrolyt getränkt. Der Stromableiter der positiven Elektrode besteht überlicherweise aus Aluminium, der Stromableiter der negativen Elektrode aus Kupfer und der Separator aus Polymeren, wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Alle drei haben eine Schichtdicke von 10 bis 15 μm . Die Anodenschicht beträgt ca. 60 μm und die der Kathode ca. doppelt so viel mit 150 μm .

Eine typische Nennspannung für Lithium-Ionen „18650“ Zellen beträgt 3,6 bis 3,7 V und eine Kapazität von 2,5 bis 3 A h.

Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau einer Rundzelle:

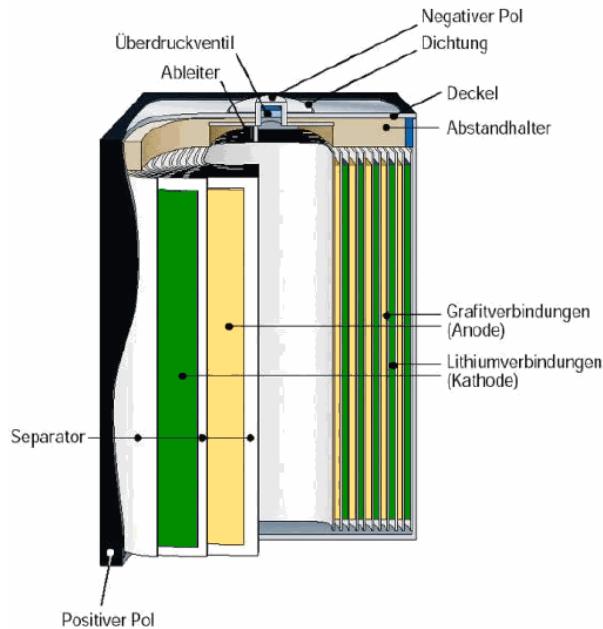


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Rundzelle [Pop14][Hel12]

2.2.3 Überspannungen

Der Begriff Überspannungen bezeichnet die Spannungsverluste unter Last gegenüber der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung der Batterie. Die Verluste entstehen durch die einzelnen Reaktionen, die innerhalb der Zelle ablaufen und ergeben in der Summe den gesamten Innenwiderstand der Zelle [Sch15]:

- **Durchtrittsüberspannungen**

An der Aktivmaterialoberfläche laufen reversible Redoxreaktionen ab. Die Elektronenaufnahme bzw. -abgabe zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten ist kinetisch gehemmt und benötigt deshalb Aktivierungsenergie.

- **Widerstandsüberspannungen**

Die Widerstandsüberspannungen setzen sich aus den ohmschen Widerständen des Elektrolyten, des Aktivmaterials, ggf. der Korrosionsschichten, des Ableiter und der Zellverbinder zusammen. Laut dem Ohmschen Gesetz $U = R \cdot I$, verändert sich die Spannung proportional zum Widerstand bei Änderung der Stromstärke.

- **Diffusionsüberspannungen**

Diese Verluste entstehen durch Konzentrationsänderung des Elektrolyten in den Po-

ren der Aktivmasse unter Stromfluss. Der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede geschieht durch Diffusion, die bei hoher Last langsamer sein kann, als der Ladungstransfer selbst. Dadurch entsteht eine Limitierung der freien Ionen im Elektrolyten.

- **Kristallisierungsüberspannungen**

Die Oberfläche des Aktivmaterials kann sich durch Alterung verändern und neue Kristalle bilden, was ebenfalls zu Spannungsverlusten führen kann.

Diese Überspannungen sind zeitlich unterschiedlich stark ausgeprägt. Anhand eines Lastsprungs in Form eines Stromstoßes sind die Effekte der einzelnen Überspannungen in der Spannungsantwort zu erkennen.

Zu Beginn des Stromstoßes sind die ohmschen Widerstände dominierend und bewirken damit eine große Änderung der Spannung. Anschließend haben Ladungsdurchtritts- und Doppelschicht-Effekte einen größeren Einfluss. Danach ist eine lineare Abhängigkeit des Spannungsabfalls von Diffusionsüberspannungen zu sehen. Der nichtlineare Transient bei einem Stropmpuls dauert nur wenige Sekunden und geht in eine lineare Abhängigkeit über. Abbildung 5 veranschaulicht die beschriebene Spannungsantwort auf einen Lastsprung:

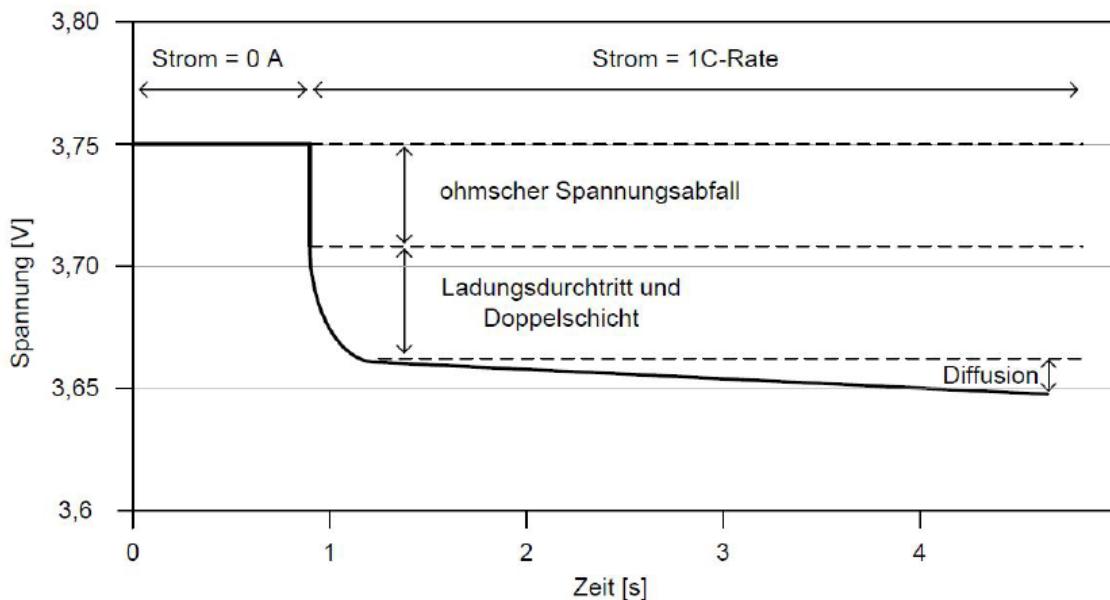


Abbildung 5: Zeitliche Ausprägung der einzelnen Überspannungen anhand der Spannungsantwort auf einen Stromsprung [JW06][Pop14]

2.2.4 Elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Zellvorgänge

Die Vorgänge und Reaktionen, die während der Zellzyklisierung stattfinden, können mit einer Ersatzschaltung aus elektrischen Komponenten dargestellt werden. Diese Ersatzschaltbilder können in der Komplexität variieren, je nachdem wie genau die einzelnen Vorgänge beschrieben werden sollen.

Das Ersatzschaltbild in Abbildung 6 beinhaltet folgende Prozesse [Waga][BaS17]:

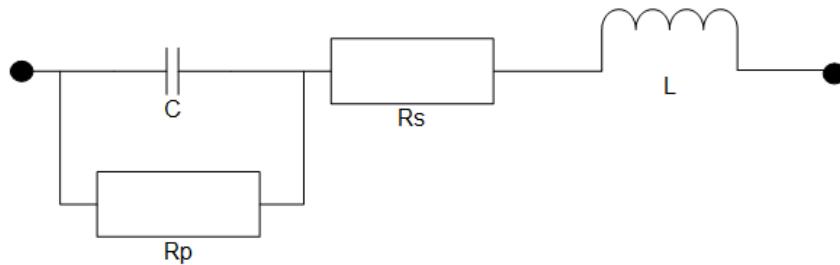


Abbildung 6: Elektrisches Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Zellvorgänge während der Zyklisierung mit einem Kondensator (1), einem Polarisationswiderstand (2), einem seriellen, ohmschen Widerstand (3) und einer Spule (4)

- In der Doppelschicht an den Elektrodenoberflächen reichern sich Ionen an bzw. ab. Diese Schicht kann durch einen Plattenkondensator (1) beschrieben werden.
- Die Redoxreaktionen an den Aktivmaterialoberflächen benötigen eine Aktivierungsenergie (Durchtrittsreaktion). Außerdem sind Diffusionsvorgänge vor- und nachgeschaltet. Diese Überspannungen werden in Summe durch einen Polarisationswiderstand (2) dargestellt.
- Die Ionen werden im Elektrolyten transportiert, der ebenfalls einen Widerstand besitzt. Dieser wird im Ersatzschaltbild durch einen ohmschen Widerstand (3) wiedergespiegelt.
- Mögliche induktive Überspannungen, die durch Serieninduktivität verursacht werden können, sind im Ersatzschaltbild durch eine Spule (4) dargestellt.

2.2.5 Bestimmung des Innenwiderstands durch EIS

Der Innenwiderstand einer Batterie kann mithilfe der EIS ermittelt werden. Hierbei wird der Arbeitselektrode eine sinusförmige Wechselspannung aufgeprägt, während das Antwortsignal des Stroms gemessen wird [Waga].

$$\text{Anregungssignal : } U(t) = U_{ac} \cdot \sin(\omega t) \quad (13)$$

$$\text{Antwortsignal : } I(t) = I_{ac} \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (14)$$

mit

U_{ac} als Amplitude des Spannungssignals,

I_{ac} als Amplitude der Stromantwort und

φ als Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom.

Handelt es sich um einen rein ohmschen Widerstand, haben Spannung und Stromstärke denselben Phasenwinkel. Widerstände, die jedoch ein frequenzabhängiges Verhalten aufweisen, wie es bei elektrochemischen Zellen der Fall ist, werden durch eine Kombination aus elektrischen Komponenten beschrieben. Diese reagieren verzögert auf eine Strom- bzw. Spannungsänderung und werden als komplexe Impedanz Z bezeichnet [Fun02].

Zur Darstellung der Impedanz in einem Nyquist-Diagramm wird die Eulersche Formel genutzt:

$$e^{i\varphi} = |Z| \cos(\varphi) + i \cdot |Z| \sin(\varphi) \quad (15)$$

mit

$$|Z| = \frac{U_{ac}}{I_{ac}}.$$

Dabei wird der Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz aufgetragen, wie Abbildung 7 am Beispiel einer Impedanzmessung zeigt. Der ohmsche Widerstand ist im Diagramm im Schnittpunkt der Impedanz mit der x-Achse abzulesen.

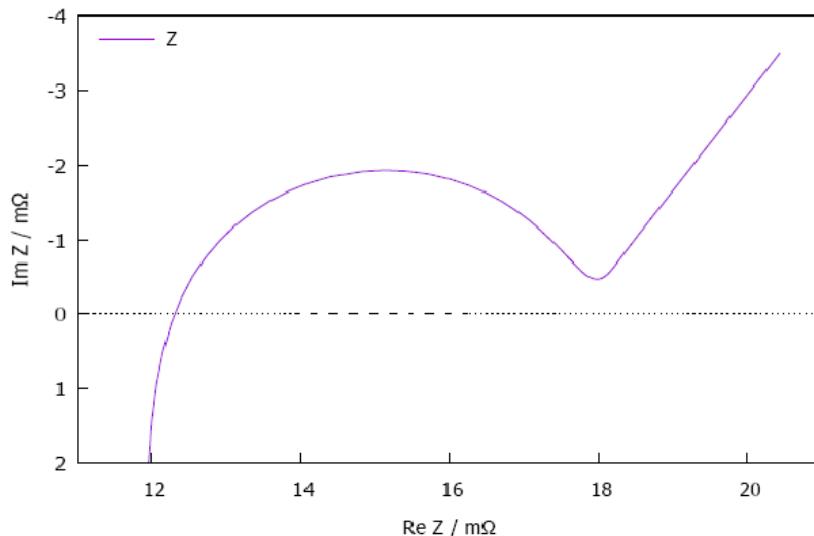


Abbildung 7: Nyquist-Diagramm zur Auftragung der Impedanz

Um die Messdaten einer EIS auszuwerten und den einzelnen Vorgängen einer Zelle zu zuordnen, wird ein elektrisches Ersatzschaltbild verwendet (siehe Kapitel 2.2.4).

Ist nur der ohmsche Widerstand von Interesse, wird nur die Komponente (3) aus Kapitel 2.2.4 berücksichtigt. Der gesamte Innenwiderstand bildet sich aus den Werten der Komponenten (2) und (3).

2.3 Betriebsweise

Die Betriebsweise ist bei LIB besonders wichtig, da diese empfindlich auf Überladung reagieren. Bei einer ungeeigneten Betriebsweise kann es zu schnellerer Alterung, Kapazitätsverlust und im schlimmsten Fall sogar zum Thermal Runaway (siehe Kapitel 2.2.1) kommen. Andererseits kann mit einem geeigneten Ladeverfahren eine hohe Zykluslebensdauer und ein möglichst geringer Kapazitätsverlust erzielt werden.

2.3.1 Ladeverfahren

Klassische Ladeverfahren setzen sich aus verschiedenen Ladephassen zusammen. Diese sind in DIN 41 772 definiert [NDI]. Hauptsächlich werden zwei Ladephassen unterschieden, die im Folgenden erläutert werden [BaS17].

Für LIB ist das CC-CV-Ladeverfahren geeignet. Dabei wird zuerst mit konstantem Strom bis zur Ladeschlussspannung, engl. End of Charge Voltage (EoCV) geladen und anschließend mit dieser konstanten Spannung weitergeladen.

- **Konstantstromladung (CC=Constant Current)**

Bei dieser Ladephase wird mit einer konstanten Stromstärke bis zum Erreichen einer bestimmten EoCV, geladen.

Vorteilhaft ist, dass die geladene Ladungsmenge direkt aus der Ladezeit ermittelt werden kann. Mit größerem Ladestrom kann demnach die Ladezeit reduziert werden. Wird ein Ladeverfahren ohne Abschaltkriterium verwendet, dann kommt es mit dem Erreichen des Vollladezustandes zum Überladen der Batterie. Der gesamte Ladestrom geht dann in die Nebenreaktionen und bei verschlossenen Batterien kommt es zur Erwärmung der Zelle.

- **Konstantspannungsladung (CV=Constant Voltage)**

Hierbei wird mit einer konstanten Spannung geladen. Währenddessen sinkt die Stromstärke kontinuierlich ab, bis sie annähernd 0 A erreicht hat, sobald die LIB komplett vollgeladen ist. Ursache für den Stromabfall ist der Anstieg der Ruhespannung mit zunehmendem Ladezustand. Als Abbruchkriterium für diese Ladephase kann eine bestimmte Zeit oder das Unterschreiten einer bestimmten Stromstärke dienen.

Problematisch kann der kurzzeitig hohe Ladestrom zu Beginn der Ladung sein, wes-

halb Ladeverfahren mit ausschließlicher CV-Ladung i.d.R. nicht verwendet werden. Vorteilhaft bei der CV-Ladung ist, dass Batterien problemlos parallel geschaltet werden können und dass die Überladung gering ist. Dem gegenüber stehen deutlich längere Ladezeiten bis zum Erreichen des Vollladezustandes.

2.3.2 Einflussgrößen auf die Kapazität

Einfluss der Temperatur auf die Kapazität

Der Temperatureinfluss auf die entnehmbare Kapazität einer Batterie kann näherungsweise mithilfe folgender Formel beschrieben werden [Sch15]:

$$C(T) = C(T_N) \cdot (1 + \alpha_T \cdot (T - T_N)) \quad (16)$$

Hierbei ist T die Batterietemperatur während der Entladung, T_N die Normtemperatur und α_T der Temperaturkoeffizient, der vom Batterietyp abhängt. Laut der Untersuchungen aus [Sch15] gilt dieser lineare Zusammenhang nur zwischen 0 °C und ca. 35 °C. Ein typischer Temperaturkoeffizient α_T von LIB liegt im Bereich von 0,0004 K⁻¹.

Dieser lineare Ansatz nach Formel (16) entsteht durch eine Annäherung an die Arrhenius-Gleichung im Bereich niedriger Steigungen der Exponentialfunktion. In diesem Temperaturbereich kann ein linearer Ansatz verwendet werden. Für eine Temperatur unter 0 °C, kann dieser Ansatz nicht verwendet werden, da hier der Innenwiderstand stark ansteigt und dadurch eine starke exponentielle Kapazitätsabnahme verursacht wird.

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Temperatur T :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (17)$$

mit A als Frequenzfaktor, E_A als Aktivierungsenergie und R als allgemeine Gaskonstante. Laut der Arrhenius-Gleichung laufen chemische Reaktionen bei höherer Temperatur schneller ab.

Bei hohen Temperaturen ab 60 °C werden nicht nur die Hauptreaktionen der LIB, sondern auch die unerwünschten Alterungsreaktionen begünstigt, was sich negativ auf die Kapazitätsentnahme auswirkt. Aus diesen Zusammenhängen sind LIB bezüglich ihrer entnehmbaren Kapazität im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 60 °C am besten für

den Betrieb geeignet. Die Temperaturempfindlichkeit ist bei LIB jedoch allgemein niedrig in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 60 °C, was einen großen Vorteil dieser Zelltechnologie in vielen Anwendungen darstellt.

Abbildung 8 zeigt einen Auszug aus dem Datenblatt einer getesteten LIB und verdeutlicht die geringe Abnahme der Kapazität mit sinkender Temperatur:

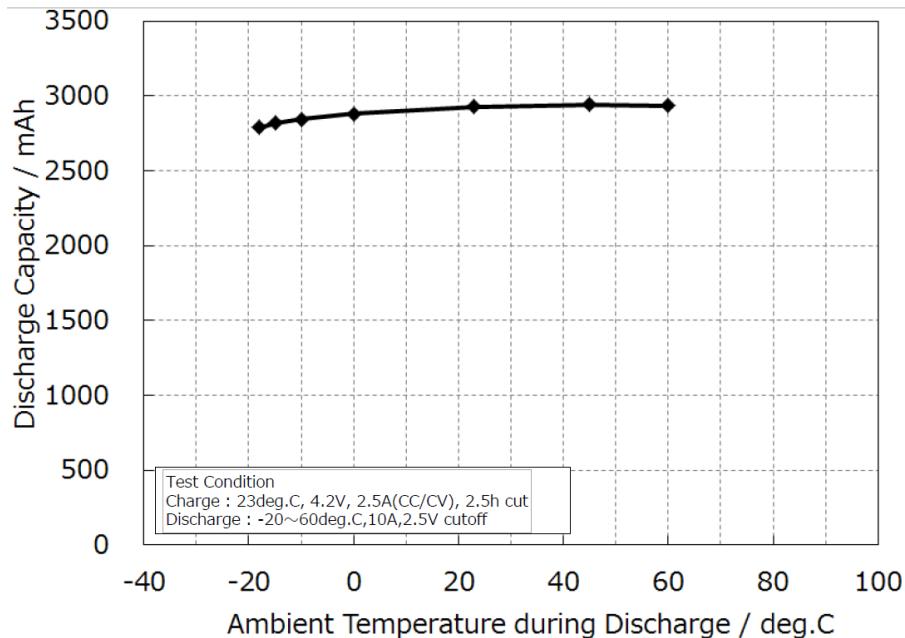


Abbildung 8: Entnehmbare Kapazität einer LIB der Zellart Sony US18650VTC6 in Abhängigkeit der Temperatur [Son15]

Einfluss der Entladestromstärke auf die Kapazität

Das sogenannte Peukert-Gesetz beschreibt empirisch den Zusammenhang zwischen entnehmbarer Kapazität und Entladestromstärke.

$$I^n \cdot t = \text{konst.} \quad (18)$$

I stellt den Entladestrom, t die Entladezeit und n den Peukert-Koeffizienten dar, der ein Kennwert des Batterietyps ist. Ein idealer Akkumulator hätte einen Peukert-Koeffizient von $n = 1$ und würde somit keine Stromabhängigkeit der Kapazität voraussetzen. Umgeformt nach der Kapazität im Zustand j und in Abhängigkeit von Normbedingungen (Index N) gilt die Formel [Sch15]:

$$I_N^n \cdot t_N = I_j^n \cdot t_j \quad (19)$$

$$I_N \cdot I_N^{n-1} \cdot t_N = I_j \cdot I_j^{n-1} \cdot t_j \quad (20)$$

$$C_j = C_N \cdot \left(\frac{I_N}{I_j} \right)^{n-1} \quad (21)$$

Anhand der Näherung ist zu sehen, dass die verfügbare Kapazität mit zunehmender Entladestromstärke bezüglich der Normbedingung abnimmt. Als Grund hierfür ist der höhere Spannungsabfall laut dem ohmschen Gesetz $\Delta U = R \cdot \Delta I$ und die Entstehung von Überspannungen zu nennen.

2.3.3 Einflussgrößen auf den Innenwiderstand

Der Innenwiderstand einer Batterie setzt sich zusammen aus verschiedenen ohmschen Anteilen der einzelnen Komponenten. Dies sind ohmsche Widerstände des Elektrolyten, des Aktivmaterials, ggf. der Korrosionsschichten, des Ableiter und der Zellverbinder [Sch15]. Einflussgrößen auf den Innenwiderstand sind größtenteils die Temperatur und der SoC:

Temperatureinfluss auf den Innenwiderstand

Die Aussagen, die im vorherigen Kapitel 2.3.2 für den Temperatureinfluss auf die Kapazität getroffen wurden, gelten analog für den Innenwiderstand [Sch15].

Laut der Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichung (17)) begünstigt eine hohe Temperatur grundsätzlich chemische Reaktionen. Dies betrifft beispielsweise den Ladungstransport im Elektrolyten. Andererseits steigt der ohmsche Widerstand in Metallen mit der Temperatur, was damit den Elektronentransport in den Elektroden verlangsamt.

Die Abhängigkeit des Innenwiderstands von der Temperatur ist also ein Zusammenspiel von mehreren Komponenten.

Insgesamt betrachtet hat der Innenwiderstand eine exponentielle Abnahme laut der Arrhenius-Gleichung. In einem Temperaturbereich von 0 °C und ca. 35 °C kann ebenfalls der lineare Ansatz nach Formel (16) angewandt werden:

$$R(T) = R(T_N) \cdot (1 + \alpha_T \cdot (T - T_N)) \quad (22)$$

Abhängigkeit des Innenwiderstands vom Ladezustand

Der Innenwiderstand nimmt mit sinkendem SoC zu. Grund hierfür ist die niedrigere Konzentration an freien Lithiumionen im Elektrolyten.

2.4 Alterungsvorgänge

Unter Alterung einer Batterie versteht man die Verschlechterung ihrer Kenndaten, wie entnehmbarer Kapazität, Spannungs niveau oder Innenwiderstand. Batteriealterung kann in zwei Kategorien eingeteilt werden: kalendarische Alterung und zyklische Alterung. Die kalendarische Alterung geschieht aufgrund der Lagerung oder Nicht-Nutzung der Batterie. Wogegen die zyklische Alterung durch Nutzung, also ständige Lade- und Entladevorgänge hervorgerufen wird. Zusätzlich können Degradationsprozesse chemische und mechanische Ursachen besitzen [Pop14].

Tabelle 2 zeigt Alterungsmöglichkeiten an den einzelnen Komponenten einer LIB [Her10]:

| Komponente | Alterungsvorgänge |
|--------------------|---|
| negative Elektrode | Anoden Elektroden Änderung der Morphologie |
| | Anoden Reduzierung aktiver Elektrodenoberfläche |
| | Anoden Bindemittelabbau |
| | Irreversible Interkalation (Li-Ablagerung im Graphit) |
| positive Elektrode | Kathoden Elektroden Änderung der Morphologie |
| | Kathoden Reduzierung aktiver Elektrodenoberfläche |
| | Kathoden Bindemittelabbau |
| Elektrolyt | Leitsalzabbau |
| | Elektrolytverunreinigung |
| SEI-Schicht | Anoden Elektrolyt-Schichtwachstum (SEI) |
| Stromkollektor | Anoden Metall-(Kupfer)-Korrosion und Kupferdendritenbildung |
| Separator | Separatorabrieb |
| | Verminderung der Porosität (Separator) |

Tabelle 2: Übersicht möglicher Alterungsvorläufe an den einzelnen Batteriekomponenten

Mechanische Alterungsmechanismen kann es an der positiven und negativen Elektrode gleichermaßen geben. Veränderungen in der Morphologie sind z.B. Volumenausdehnung, Änderung der Kristallstruktur, Abblätterung an der Graphitanode oder Rissbildung. Diese Vorgänge werden durch die Einlagerung von Lithium-Ionen oder Temperaturzyklen verursacht.

Dieser mechanische Stress hat zur Folge, dass Teile der Aktivmasse nicht mehr funktionell verfügbar sind und/oder ein Kontaktverlust zum Stromkollektor und zum Elektrolyten hervorgerufen wird.

Zusätzlich kann durch Volumenausdehnung die Porosität der Elektroden verschlechtert werden, was folglich die aktive Elektrodenoberfläche reduziert.

Das leitfähige Bindemittel in den Elektroden sorgt für die elektrische Kontaktierung der Partikel und trägt zur mechanischen Stabilität bei. Der Bindemittelabbau wird durch Agglomeration, Korrosion und höhere Temperaturen beschleunigt. Folglich steigt der Innenwiderstand und die Anzahl an Lithium-Ionen, die irreversibel interkalieren, da diese den elektrischen Kontakt zur Elektrode verlieren und keine Elektronenabgabe oder -aufnahme möglich ist.

Ein Abbau des Leitsalzes hat eine schlechtere Leitung der Lithium-Ionen zur Folge und mehr Lithium-Ionen werden in der SEI-Schicht gebunden. Fehlende Lithium-Ionen im Elektrolyten führen zu einem Kapazitätsverlust.

Durch vorhandene Restfeuchte aus der Produktion kann der Elektrolyt verunreinigt werden. Das Lösungsmittel $LiPF_6$ verbindet sich mit Feuchtigkeit zu Fluss-Säure, die schon in geringen Mengen die Zelle auflösen kann [Her10].

Eine erste Alterungsform von LIB findet während den ersten Zyklisierungsvorgängen an der Graphit-Anode statt. Da Graphit gegenüber den gängig verwendeten Elektrolyten nicht stabil ist, bildet sich während den ersten Zyklen eine Passivierungsschicht an der Oberfläche der Anode. Diese sogenannte Passivierungsschicht an der Graphitanode, engl. Solid Electrolyte Interface (SEI) schützt das Aktivmaterial vor direktem Kontakt mit dem Elektrolyten, welcher sich ansonsten zersetzen würde und ist durchlässig für Lithium-Ionen. Die SEI-Bildung verbraucht zu Beginn eine kleine Anzahl an Li^+ Ionen, verlangsamt anschließend jedoch die weitere Zersetzung des Elektrolyten. Über die Lebensdauer einer LIB bauen sich immer weitere Schichten auf die SEI auf.

Zusammenfassend trägt die SEI-Schicht wesentlich zur Anodenalterung bei, ist aber auch ein wichtiger Funktionsträger und hängt stark von der Anodenoberfläche und den Materialien ab.

Während des Ladeprozesses kommt es vor, dass Lithium-Ionen metallisches Lithium

bilden, anstatt sich wie erwünscht in die Anode einzulagern. Dies geschieht unter bestimmten Umständen, wie tiefen Temperaturen oder hohen Strömen. Sinkende Temperaturen bewirken eine Abnahme der Reaktionskinetik und damit eine Verringerung der Einlagerungsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen in die Graphitschichten. Außerdem bedeutet ein hoher Strom eine große Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten. Das sogenannte „Lithium-Plating“ resultiert aus einer Ansammlung von Lithium-Ionen im Fall einer höheren Geschwindigkeit der Diffusion als der Einlagerung in die Graphitanode. Diese Lithium-Ionen an der Anodenoberfläche werden mit je einem Elektron, das beim Laden über den äußeren Stromkreis von der Kathode zugeführt wird, zu metallischem Lithium reduziert [Gri14].

Das Lithium Plating verringert die Kapazität, da ein Teil der Lithium-Ionen im Elektrolyten nicht mehr für elektrochemische Reaktionen zur Verfügung steht. In extremen Fällen kann es sogar zu einem Kurzschluss durch Ausbildung langer kristalliner Dendrite kommen. Metallisches Lithium ist außerdem schnell entflammbar. Zusätzlich erhöht sich der Stofftransportwiderstand durch das Lithium Plating, da die Ionen durch eine dicke Schicht wandern müssen. Allerdings ist auch ein Teil des Lithium-Platings reversibel. In einer Pause nach einem schnellen Ladevorgang kann ein Teil des metallischen Lithiums wieder mit dem Graphit reagieren und Lithium-Ionen lagern sich in die Graphit-Schicht ein [ZLHH].

Durch falsche Betriebsweise der Batterie, wie Überladung, Laden bei niedrigen Temperaturen, Umpolung und Tiefentladung, kann es zu einer Korrosion und Dendritenbildung am Stromkollektors der Anode kommen, der i.d.R. aus Kupfer besteht.

Weiterhin kann der Separator Alterungsprozesse aufweisen, wie Abrieb, Zerstörung durch Dendriten oder Verminderung der Porosität durch Oxidation [Her10].

Die Auswirkungen der beschriebenen Alterungsprozesse äußern sich in einer verringerten Anzahl an Li-Ionen, weniger verfügbarem Aktivmaterial, schlechterer Zugang zum Aktivmaterial und einem erhöhten ohmschen Widerstand.

3 Energiespeicherung in Satelliten im LEO

Die Energieversorgung im Satelliten muss hohen Anforderungen gerecht werden und soll in der Regel über einen langen Missionszeitraum zuverlässig funktionieren. Zu den Anforderungen zählen [MF11]:

- Raumflugtauglichkeit, möglichst kompakt und integrierbar
- hohe Zyklenfestigkeit, also eine der Missionszeit entsprechende Lebensdauer
- Zuverlässigkeit, Wartungsfreiheit und Betriebssicherheit
- Temperaturunempfindlichkeit
- geringe Alterung bezüglich verfügbarer Kapazität und Entladeschlussspannung, engl. End of Discharge Voltage (EoDV)
- Lieferung von in den letzten Jahrzehnten stark gestiegenem Leistungsbedarf von ca. 1 bis einigen 10 kW und gleichzeitig geringem Gewicht

Die gesamte Energieversorgung von Satelliten besteht aus mehreren Systemen: Energieerzeugung, Energieumwandlung bzw. -aufbereitung, Energiespeicherung und Energieverteilung [MF11].

Zur Energiespeicherung eignen sich Akkumulatoren oder Brennstoffzellen als chemische Energieträger. Akkumulatoren besitzen den Vorteil, dass sie durch Photovoltaikanlagen unter Nutzung der Sonnenenergie geladen werden können. Diese gespeicherte Energie wird primär für die Schattenphasen des Orbits benötigt.

Für Missionen, bei denen die solare Energie keine verlässliche Energiequelle darstellt, muss auf andere Quellen, wie z.B. Radioisotopengeneratoren zurückgegriffen werden. Hierbei müssen jedoch große Sicherheitsaspekte erfüllt werden.

Der Einsatzzweck, in dessen Kontext diese Arbeit angefertigt wurde, stellt einen Kompaktsatelliten mit 10 bis 100 kg dar. Dieser Satellit wird im Rahmen eines Projekts innerhalb des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt als kostengünstige, flexible Basis für zukünftige Technologieexperimente entwickelt.

Der Leistungsbedarf eines solchen Satelliten liegt bei etwa 50 bis 150 W [DLR16]. Energieverbraucher im Satelliten sind die Steuerung, Lageregelung, Kommunikation sowie die Nutzlast [DLR16].

Die Umlaufbahn dieses Satelliten um die Erde beträgt ca. 500 km und befindet sich damit

im niedrigen Erdorbit, engl. low earth orbit (LEO). Eine Umlaufbahn im LEO beträgt ca. 90 min. Damit durchläuft der Satellit etwa 55 min eine Sonnenphase und befindet sich 35 min im Erdschatten.

Während der Sonnenphase werden die Lithium-Ionen-Batterien des genannten Satelliten durch Photovoltaikanlagen aufgeladen. In der Schattenphase jedoch müssen die LIB die benötigte Energie liefern. Dieser Vorgang entspricht einem Zyklisieren von 55 min Laden und 35 min Entladen der LIB.

In einem Jahr, in dem sich der Satellit im LEO befindet, müssen die LIB also 5840 solcher Zyklen durchlaufen.

Angestrebgt wird eine mindestens ein bis zwei-jährige Lebensdauer des Satelliten im LEO, was eine Zyklenzahl zwischen 5840 und fast 12 000 Zyklen für die Batterien bedeutet.

Zusätzlich muss eine mögliche Temperaturspanne von ca. 0 bis 50 °C von Schatten- zu Sonnenphase überwunden werden.

Um die Anzahl der LIB und damit die Masse möglichst zu minimieren, sollen die LIB bis zu 50% DoD entladen werden. Eine Entladetiefe von 50% ist allerdings nicht bei allen Temperaturen und Alterungszuständen der LIB möglich. Daher soll nach Möglichkeit im ersten Missionsjahr nur in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 40 °C eine Entladetiefe von 50% durchgeführt werden. Unter 20 °C oder über 40 °C soll ein reduzierter Wert von 40% verwendet werden.

Im Falle eines zweiten Missionsjahres, wird hier bei Temperaturen zwischen 20 °C und 40 °C ein DoD von 40% angesetzt. Außerhalb dieses Bereichs werden die LIB dann aufgrund der bereits gestiegenen Alterung nur noch um 30% entladen.

Für die Energieversorgung im Satelliten werden eine Anzahl von 8 oder 16 Zellen in einer Kombination aus Parallel-und Serienverschaltungen verbunden.

Abbildung 9 verdeutlicht die beschriebene Betriebsweise der Batterien des Kompaktsatelliten im LEO. Diese ist innerhalb des Projekts als Designziel für die Batterien geplant, bildet jedoch noch kein verifiziertes Ergebnis.

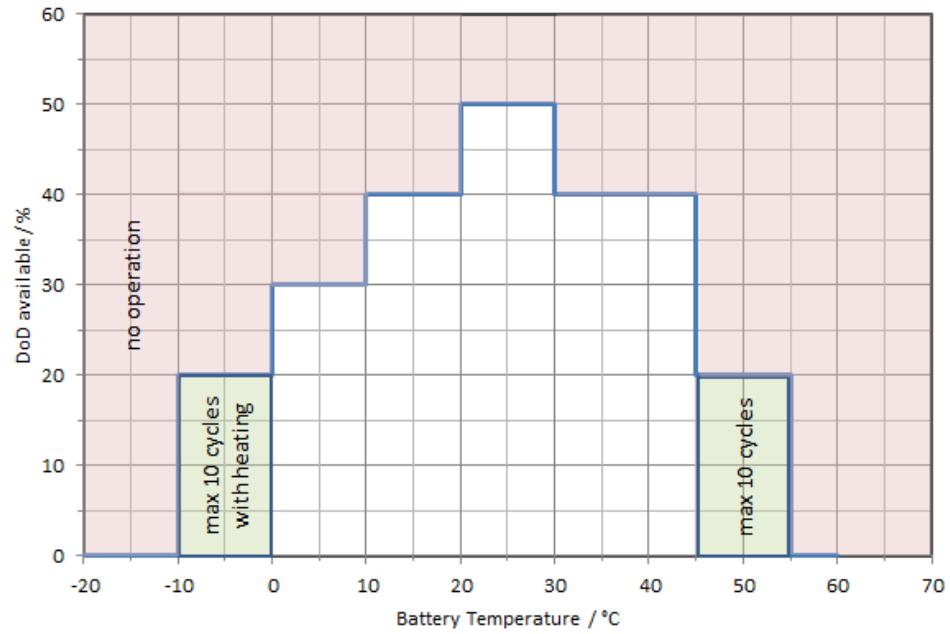


Abbildung 9: Mögliche Betriebsweise der Batterien während der Missionszeit des Kom-paktsatelliten im LEO [Sch16]

4 Wärmeentstehung und -übertragung in einer Batterie

Während der Zyklisierung einer Batterie steigt deren Temperatur aufgrund interner Verluste, die in Wärme umgewandelt werden. Dieser interne Verlust wird auch Stromwärmeverlust oder ohmscher Verlust genannt, da der Spannungsabfall U durch den ohmschen Widerstand R der Batterie dem ohmschen Gesetz folgt [Hah].

Für den Leistungsverlust P in W folgt:

$$P = U \cdot I = I^2 \cdot R = \frac{Q}{t} \quad (23)$$

Und es ergibt sich für den Wärmeverlust Q in J:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t \quad (24)$$

Die Batterie besitzt eine Wärmekapazität C_B mit der Einheit $\frac{J}{K}$, die angibt welche Temperaturerhöhung ein bestimmter Wärmestrom für eine Zeit t im Material auslöst:

$$\Delta T_B = \frac{Q}{C_B} \quad (25)$$

Die spezifische Wärmekapazität $C_{B,s}$ von Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid Zellen beträgt ca. $950 \frac{J}{kgK}$ [RS17].

Übersteigt die Zelltemperatur die Außentemperatur wird Wärme über die Oberfläche der Batterie an die Umgebung abgegeben.

Innerhalb der Batterie selbst, also im Feststoff, herrscht Wärmeleitung abgeleitet aus dem Fourierschen Gesetz:

$$\dot{Q}_L = G_{th} \cdot (T_1 - T_2) \quad (26)$$

mit $G_{th} = \frac{\lambda A}{l}$ als thermischer Wärmeleitwert in $\frac{W}{K}$,

λ als Wärmewiderstand der Batterie in $\frac{W}{mK}$,

A als Querschnittsfläche der Batterie in m^2 ,

l als Länge des Leiters in m und

$(T_1 - T_2)$ als Temperaturdifferenz zwischen Batterie und Umgebung in K.

Der thermische Leitwert G_{th} kann durch Messung einer Abkühlkurve bestimmt werden. Wärme fließt dabei – gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik – immer nur in Richtung geringerer Temperatur und es ist für die Wärmeleitung kein makroskopischer Materialstrom notwendig [Hah].

Andererseits kann sich eine Zelle auch von außen erwärmen, wenn die Außentemperatur die Zelltemperatur übersteigt. Wie groß die Wärmeübertragung ist, hängt von der Betriebsweise der Batterie und den Umgebungsbedingungen ab.

4.1 Wärmeübertragung unter atmosphärischen Bedingungen

In atmosphärischer Umgebung kommt Wärmeabgabe in Form von freier oder erzwungener Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung in Frage. Bei der Konvektion werden stets Teilchen durch unterschiedliche Kräfte, wie z. B. Kräfte, die von Druck-, Dichte-, Temperatur- oder Konzentrationsunterschieden herrühren, befördert. Im Vakuum kann somit keine Konvektion auftreten.

4.2 Wärmeübertragung im Weltall

Im Vakuum, wie es im Weltraum vorherrscht, sind nur Wärmeleitung und Wärmestrahlung in kondensierter Materie relevant.

Wärmestrahlung ist elektromagnetische Strahlung und kann nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben werden. Ist ein Körper mit der Oberfläche A_1 , der homogenen Temperatur T_1 und dem Emissionsgrad ϵ_1 umgeben von einer viel größeren emissionsfähigen Fläche A_2 , so berechnet sich der ausgetauschte Wärmestrom nach [Hah]:

$$\dot{Q}_S = \epsilon_1 \cdot \sigma \cdot A_1 \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (27)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$.

4.3 Experimentelle Bestimmung einer Abkühlkurve einer Batterie

In diesem Kapitel soll der thermische Leitwert G_{th} der getesteten Zellen bestimmt werden. Dazu werden experimentell ermittelte Abkühlkurven der Zellen ausgewertet. Grundlage sind die in Kapitel 4 erläuterten Formeln.

Diese Messungen wurden für drei Zellen der Art Sony US18650VTC6 im Vakuum durchgeführt.

Nimmt man an, dass für die Wärmeabgabe von Wärmequelle zu Wärmesenke Wärmeleitung verantwortlich ist, wird folgende Berechnung verwendet:

Eine Batterie als Wärmequelle besitzt eine endliche Wärmekapazität und es wird angenommen, dass diese umgeben ist von einem Wärmereservoir mit einer theoretisch unendlich großen Wärmekapazität. Dies bedeutet, dass die Umgebung sich nicht erwärmt durch den von der Batterie abgegebenen Wärmestrom.

Bei Wegnahme der Last kühlt sich die Batterie ab und gibt einen Wärmestrom $\dot{Q}_{>\rightarrow<}$ an die Umgebung ab (siehe Kapitel 4):

$$\dot{Q}_{>\rightarrow<} = G_{th,L} \cdot (T_> - T_<) \quad (28)$$

mit

$(T_> - T_<)$ als Temperaturdifferenz zwischen Batterie und Umgebung in K und $G_{th,L}$ als thermischer Leitwert der Wärmeleitung in $\frac{W}{K}$.

Durch Ersetzen des Wärmestroms $\dot{Q}_{>\rightarrow<}$ folgt:

$$\dot{Q}_{>\rightarrow<} = -C_{Quelle} \frac{dT_>}{dt} \quad (29)$$

$$-C_{Quelle} \frac{dT_>}{dt} = G_{th,L} \cdot (T_> - T_<) \quad (30)$$

Durch Trennung der Variablen und Integration erhält man die Funktion:

$$T_>(t) - T_< = (T_>(0) - T_<) e^{\left(-\frac{t}{R_{th,L} C_{Quelle}}\right)} \quad (31)$$

mit

$$G_{th,L} = \frac{1}{R_{th,L}}$$

und $R_{th,L} C_{Quelle}$ als Zeitkonstante in sec .

Die Funktion (31) wird auch „Abkühlkurve“ genannt. Diese Abkühlkurve einer Batterie wird aufgenommen, indem unmittelbar nach Wegnahme der Last, die Zelltemperatur und die Umgebungstemperatur in kurzen Zeitabständen gemessen werden. Trägt man die gemessene Zelltemperatur über der Zeit auf, erhält man einen Verlauf mit exponentiellem Abfall.

Nun wird eine Funktion der Form (31) an den Temperaturverlauf „gefittet“ und man erhält

einen Wert für die Zeitkonstante $R_{th,L}C_{Quelle}$. Bei bekannter Wärmekapazität C_{Quelle} kann nun der thermische Leitwert $G_{th,L}$ berechnet werden.

Unter der Annahme, dass keine Wärmeleitung sondern lediglich Wärmestrahlung für die Wärmeabgabe der Batterie an die Umgebung verantwortlich ist, verändert sich die Berechnung folgendermaßen:

$$- C_{Quelle} \frac{dT_>}{dt} = G_{th,S} \cdot (T_>^4 - T_<^4) \quad (32)$$

Für die Messung einer Abkühlkurve unter der Annahme, dass nur Wärmestrahlung existiert, wird ein genauer Messaufbau und eine sehr gute Messgenauigkeit benötigt.

In diesem Fall jedoch kann der Anteil an Wärmeleitung und Wärmestrahlung nicht exakt geklärt werden, da kein ideales Vakuum herrscht und Wärmeleitung über die Kontakte an den Batterietestplätzen möglich ist.

Aus diesen Gründen wird für $G_{th,S}$ der rein rechnerische Wert nach (27) verwendet:

$$G_{th,S} = \epsilon \cdot \sigma \cdot A \quad (33)$$

$$G_{th,S} = 0,2 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \cdot \pi \cdot 0,018m \cdot 0,065m = 4,17 \cdot 10^{-11} \frac{W}{K} \quad (34)$$

mit

$\epsilon=0,2$ als Emissionsgrad von poliertem Stahl [MB14], im Falle der Zelle 2 und Zelle 3 wird ein ϵ von 0,6 verwendet, da diese mit einer Polyimid-Folie umwickelt sind,

der Stefan-Boltzmann-Kostante $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ und

A als Oberfläche der Batterie in m^2 .

Abbildung 10 zeigt beispielhaft die gemessene Abkühlkurve einer Zelle Sony US18650VTC6 mitsamt Näherungsfunktion für die Wärmeleitung:

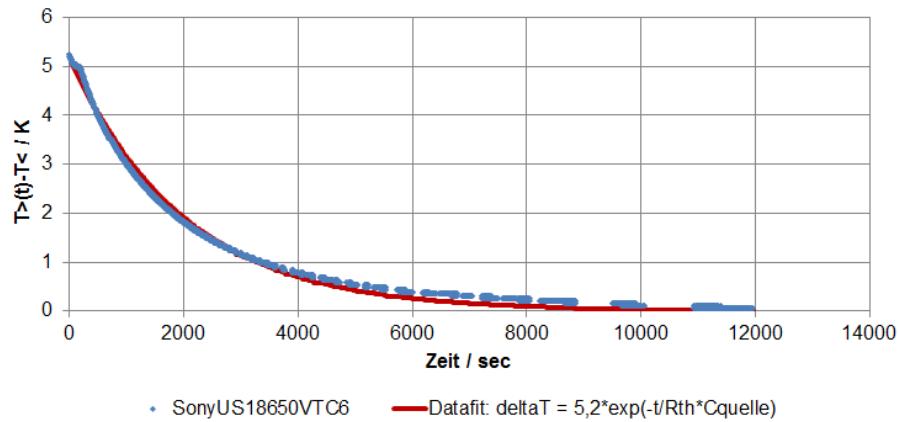


Abbildung 10: Experimentell gemessene Abkühlkurve einer Sony US18650VTC6 Zelle mit angenäherter Exponentialfunktion zur Bestimmung des thermischen Leitwerts $G_{th,L}$ bezüglich der Wärmeleitung

Die Ergebnisse der Abkühlmessungen der drei Zellen sind in folgender Tabelle aufgelistet [RS17]:

| SonyUS18650VTC6 | | | | |
|--|--|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Zelle | $R_{th}C_{quelle}/sec$ | $C_{quelle}/J/K$ | $G_{th,L}/W/K$ | $G_{th,S}/W/K$ |
| Zelle 1 (ohne Polyimid-Folie) | 2000 | 44,175 | 0,022 | $4,17 \times 10^{-11}$ |
| Zelle 2 (mit Polyimid-Folie umwickelt, mittig zwischen Zelle 1 und 3 angeordnet) | 1886,79 | 40 | 0,021 | $1,25 \times 10^{-10}$ |
| Zelle 3 (mit Polyimid-Folie umwickelt) | 1428,57 | 40 | 0,028 | $1,25 \times 10^{-10}$ |

Tabelle 3: Übersicht der Ergebnisse einer experimentell ermittelten Abkühlkurve für drei Zellen der Art Sony US18650VTC6

5 Aufbau des Teststandes

Zu den Hauptkomponenten des Teststandes zählen eine Thermal-Vakuum-Kammer, ein Testgerät für Akkumulatoren, drei seriell verbundene Pumpen für die Luftabsaugung, Testplätze für drei Akkumulatoren innerhalb der Kammer, sowie die Mess- und Regelungstechnik. Die Messtechnik umfasst einen Feldbuskoppler und Analogeingangsmodulen zur Erfassung der Spannung und Temperatur jeder Zelle.

Ein Labor-Rechner dient zur Steuerung des Testgeräts und zur Kommunikation mit dem CAN-Bus.

Folgende Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage:

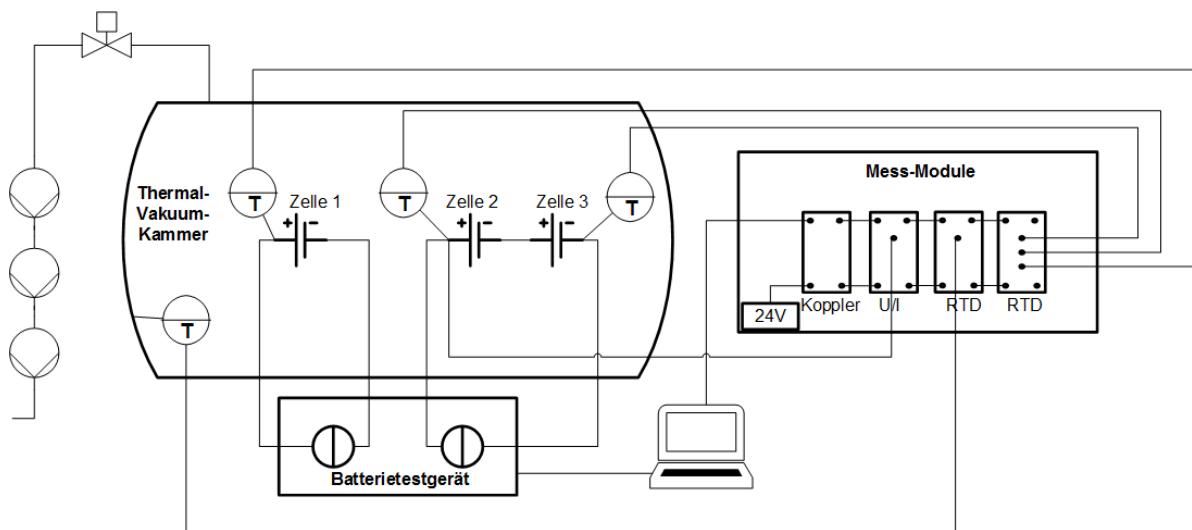


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Teststands

5.1 Komponenten

Thermal-Vakuum-Kammer

Die Thermal-Vakuum-Kammer, engl. thermal vacuum chamber (TVC) hat eine Länge von 1,86 m und einen Innendurchmesser von 1,0 m. Sie besteht aus massivem Stahl und ist doppelwandig ausgeführt. Das Innenvolumen beträgt damit ca. 1,46 m³. Die Kammer besteht aus einem mittleren zylindrischen Teil und zwei beweglichen Hälften, die jeweils mithilfe eines Elektromotors geöffnet und geschlossen werden können.

Die Luftabsaugung wird durch drei seriell verschalteten Pumpen vollzogen. Mit dieser Konstellation wird ein Druck von ca. 0,5 mbar bis 1 Torr in der Kammer erreicht, was im Bereich des Hochvakuums liegt. Dieses Druckniveau entspricht demjenigen in 60 bis 70 km Höhe über der Erde. Um auch größere Höhen bezüglich des Drucks zu simulieren, wird zukünftig auf ein anderes Pumpensystem umgebaut. Aktuell besitzt die Kammer kein Heiz- und Kühlungssystem. Die TVC soll jedoch zukünftig um diese Komponente erweitert werden.

Zur Verlegung der Messleitungen zum Batterietestgerät und zu den Messmodulen besitzt die Kammer einen Durchbruch mit zwei D-Sub 25poligen Steckersystemen.



Abbildung 12: Versuchsstand mit Thermal-Vakuum-Kammer

Batterietestplätze

Im Inneren der Kammer sind aktuell drei Plätze zur Batteriezyklisierung vorhanden. Diese bestehen aus zwei Kontakten aus Kupfer als Minus- und Pluspol. Zwischen diese Kontakte kann eine Batterie der Größe 18650 eingespannt werden. Die Testplätze befinden sich auf einem Aluminiumgestell und sind durch Kunststoffteile vom Gestell und der Kammer elektrisch isoliert.

Batterietestgerät

Das verwendete Batterietestgerät stammt vom Hersteller „BaSyTec GmbH“ und gehört

zum Typ der „Low Power Testgeräte“. Der Spannungsbereich des Geräts beträgt 3 bis 60 V und es kann mit Strömen bis 100 A betrieben werden [BaS17].

Aktuell sind zwei Testkanäle am Gerät vorhanden. Die Verkabelung besteht aus einer Messleitung vom Minuskontakt und vom Pluskontakt des Testgeräts über den Durchbruch der Kammer zum Minuspol bzw. Pluspol des Batterietestplatzes innerhalb der Kammer. Es wurden jeweils Stecker der Art 4 mm-Federstecker verwendet.

Die entsprechende Software des Herstellers BaSyTec zur Steuerung des Testgeräts ist auf einem Labor-Rechner installiert. Mithilfe der Software wird festgelegt, nach welchen Versuchsbedingungen die Batterien zyklisiert werden. Die Messdaten Zeit, Spannung und Stromstärke werden mit 1Hz aufgenommen und gespeichert. Aus diesen Messgrößen werden weitere Größen, wie z.B. die ge- und entladene Kapazität oder Energie berechnet.



Abbildung 13: Verwendetes Batterietestgerät des Herstellers BaSytec GmbH

Messmodule

Zur Erfassung der Spannung und der Temperatur der Zellen innerhalb der TVC wird ein „modulares WAGO-I/O-System“ der Schutzart IP67 und der Serie 767 verwendet [Wagb]. Dazu zählen ein Feldbuskoppler, ein U/I-Analogeingangsmodul zur Spannungsbestimmung und zwei RTD-Analogeingangsmodule zur Temperaturbestimmung. Das Feldbussystem benötigt eine Versorgungsspannung von 24 V DC. Diese liefert ein Netzteil der Serie „EA-PS 800 SM“ des Herstellers „dataTec“.

Der Feldbuskoppler wird mit dem Netzteil über dessen Anschluss für die 24 V-Versorgung

der Art M12 verbunden. Anschließend erhalten die Module seriell über die vorherige Komponente ihre Spannungsversorgung. Auch die Systembus-Anschlüsse der Art M12 zur Weitergabe der Daten der einzelnen Module an den Feldbuskoppler werden seriell verbunden.

Die Analogeingangsmodule sind jeweils mit dem Plus- und Minuskontakt des Thermoelements bzw. des Batterietestplatzes über den Durchbruch innerhalb der TVC verkabelt. Über den Feldbuskoppler werden die Daten in hexadezimaler Form an den Labor-Rechner gesendet.

Thermoelemente

Zur Temperaturbestimmung der drei Zellen wird jeweils ein Widerstandsthermometer Pt1000 mithilfe Wärmeleitepoxidharz an die Zellen angebracht.

Weiterhin ist ein Pt1000-Thermoelement mit Kaptonband an die Innenseite der Kammerwand befestigt. Dieses soll die Kammerinnentemperatur während der Batteriezyklisierung messen.

5.2 Getestete Batterietypen

In der TVC wurden drei Akkumulatoren der Art „Sony US18650VTC6“ im Vakuum zyklisiert.

Weiterhin wurden eine Reihe von Akkumulatoren der Marke „Sanyo NCR18650B“ bzw. „Panasonic NCR18650B“ in Klimakammern bei 0 °C und 20 °C unter Atmosphärendruck zyklisiert.

Die nachfolgende Tabelle 4 gibt eine Übersicht der Kenndaten der verwendeten Zellen [Ene12][Son15]:

| | Sony US18650VTC6 | Sanyo NCR18650B | Panasonic NCR18650B |
|---|--|--|--|
| Nennspannung / V | 3,6 | 3,6 | 3,6 |
| Nennkapazität / Ah | 3,0 | 3,2 | 3,2 |
| durchschn. Masse / g | 46,5 | 48,5 | 48,5 |
| gravim. Energiedichte / $\frac{Wh}{kg}$ | 233 | 243 | 243 |
| Standardbedingungen Ladung | CC-CV; 4,2V; 3,0A(1C); cut- off 2,5h; 23°C | CC-CV; 4,2V; 1,6A(0,5C); cut-off 65mA; 25°C | CC-CV; 4,2V; 1,6A(0,5C); cut-off 65mA; 25°C |
| Standardbedingungen Entladung | CC; 600mA(0,2C); cut-off 2,0V; 23°C | CC; 1,6A(0,5C); cut-off 2,5V; 25°C | CC; 1,6A(0,5C); cut-off 2,5V; 25°C |

Tabelle 4: Kenndatenübersicht der getesteten Batterietypen

6 Batterie-Modellierung

6.1 Verschiedene Arten der Batterie-Modellierung

Das reale Verhalten einer Batterie kann mithilfe von elektrischen Batteriemodellen nachgebildet werden.

In der Literatur sind verschiedene Ansätze für diese Modelle zu finden und diese können in folgende Kategorien eingeteilt werden [KJ]:

- **Mehrdimensionale physikalisch-chemisch motivierte Modelle**

Diese Modellierung basiert auf der Materialebene der Batterie und versucht mithilfe von Differentialgleichungen Potential- und Diffusionsgradienten zu berechnen. Nachteilig sind jedoch die Komplexität des Modells, lange Rechenzeiten und eine aufwändige Parametrierung.

- **Elektrische Ersatzschaltkreise**

Diese Modellart besteht aus einzelnen Komponenten, die das reale Verhalten einer Batterie in der Gesamtheit nachbilden. Diese Komponenten sind Bauteile, wie Spannungsquellen, serielle Widerstände und Kondensatoren. Diese Modellierung bietet viele Vorteile, da die Modellkomplexität anpassbar ist, die Parametrierung sich einfacher gestaltet und die Rechenzeiten relativ kurz gehalten werden können.

Die Modellabbildung des Verhaltens einer Batterie kann durch Anpassung der Widerstandskomponenten verbessert werden [Pop14]. Ein einfacher ohmscher Widerstand stellt die einfachste Form dar, der den ohmschen Spannungsabfall unter Last abbildet. Dieses Ersatzschaltbild ist in (1) in Abbildung 14 dargestellt. Eine serielle Erweiterung um eine Parallelschaltung aus einem Kondensator und einem ohmschen Widerstand (ein sogenanntes RC-Glied), kann zusätzlich zum ohmschen Verhalten auch die Zeitkonstante durch den Auf- oder Abbau der Doppelschicht, sowie durch den Ladungsdurchtritt nachbilden (siehe Abbildung 14 (2)). Durch weiteres Hinzufügen eines RC-Glieds, können außerdem die zeitabhängigen Effekte der Diffusion widergespiegelt werden (siehe Abbildung 14 (3)).

Das letzte genannte Modell befindet sich am nächsten am realen Verhalten einer Batterie, besitzt allerdings eine höhere Komplexität und somit höhere Anforderun-

gen an die Parametrierung [Dvo13].

Die nachfolgende Abbildung 14 zeigt die drei genannten Batteriemodelle mit den verschiedenen Widerstandskomponenten [Dvo13][Pop14]:

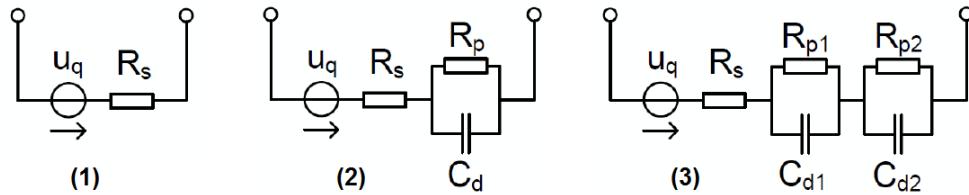


Abbildung 14: Mögliche Batteriemodelle mit unterschiedlicher Komplexität

Welches der genannten Modell verwendet wird, muss vom Anwendungsfall und den Anforderungen abhängig gemacht werden.

- **Mathematische/empirische Modelle**

Zu dieser Kategorie zählen Modelle, die das Batterieverhalten mittels mathematischer Ansätze und empirischer Zusammenhänge nachbilden. Dazu werden aus den experimentellen Daten Näherungsformeln entwickelt.

Physikalisch-chemische Vorgänge werden bei dieser Modellart nicht berücksichtigt. Viele Modelle sind jedoch halbempirisch, d.h. ein Teil der mathematischen Beschreibung ist physikalisch begründet und ein weiterer Teil empirisch durch Versuche ermittelt [Her10].

6.2 Vorgehen der empirischen Modellierung

Laut den Untersuchungen von Frieder Herb in dessen Dissertation [Her10] beinhaltet die Vorgehensweise der empirischen Alterungsmodellierung von Batterien folgende Punkte:

- **Ermittlung der Stressfaktoren**

Die Stressfaktoren oder Belastungsfaktoren beschreiben Betriebszustände, die eine erhöhte Batteriealterung auslösen. Herb erstellt dazu eine „Alterungseffektmatrix“, die Stressfaktoren beinhaltet und gewichtet.

Zusammenfassend sind laut seinen Ausführungen die folgenden Stressfaktoren dominierend für die kalendarische Alterung:

- Temperatur und
- Ladezustand.

Weiterhin haben die folgenden Stressfaktoren den größten Einfluss auf die zyklische Alterung:

- Zyklentiefe und
- Stromstärke.

- **Aufstellung einer Testmatrix**

Um den Einfluss der relevanten Stressfaktoren auf die Alterung bestimmen und quantifizieren zu können, müssen entsprechende Experimente durchgeführt werden. Dazu wird eine Testmatrix erstellt und damit die Versuchsbedingungen festgelegt. Das Ziel ist es, mit möglichst wenig Testpunkten die Alterung zu simulieren.

- **Bestimmung eines Alterungsmodells**

Mithilfe der Testmatrix werden Alterungstests mit den Zellen durchgeführt. Anschließend müssen die Messgrößen, die eine Alterung über der Zeit aufweisen und die zur Modellierung verwendet werden sollen, festgelegt werden.

In diesem Fall wurden als Alterungsgrößen die Entladeschlussspannung jedes Zyklusses und die verfügbare Kapazität während der Referenzzyklen verwendet.

Die Alterungskurven werden durch „Fitting“, d. h. Anpassung einer mathematischen Funktion an Messreihen, ermittelt. Die Parameterschätzung der Kurven wurde mit

Matlab unter Benutzung der „CurveFitting“ Toolbox durchgeführt. Hinter dem Verfahren steht die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (eng. Least Squares Method). Dabei wird folgendes Problem gelöst:

$$\min \|F(x, x_{data}) - y_{data}\|_2 = \sqrt{\min \sum_{i=1}^n (F(x, x_{data,i}) - y_{data,i})^2} \quad (35)$$

mit $\|\cdot\|_2$ als euklidische Norm,
 x_{data} und y_{data} als Messdaten,
 x als zu optimierende Parameter,
 $F(x, x_{data})$ als Modellfunktion und
 i Messwerten.

In einem letzten Schritt werden die erhaltenen Parameter der mathematischen Funktion über den Stressfaktoren aufgetragen und ebenfalls eine Kurve hindurchgelegt. Falls die Alterungsgröße, z.B. die Entladeschlussspannung von mehreren Stressfaktoren abhängig ist, z.B. vom DoD und von der Stromstärke, geht dieser Alterungsansatz davon aus, dass die Stressfaktoren sich unabhängig voneinander überlagern. Mathematisch wird dies durch die Summierung der einzelnen Altungskurven erreicht.

Im nachfolgenden Kapitel 7 wird dieses Verfahren zur Modellentwicklung angewandt.

7 Entwicklung des Alterungsmodells für Lithium-Ionen-Batterien

7.1 Testmatrix, Versuchsbedingungen

Thermal-Vakuum-Kammer:

In der TVC findet die Zyklisierung im Vakuum statt. Damit sind die Zellen zusätzlich zu der Zyklisierung einer mechanischen Belastung ausgesetzt.

Die Temperatur in der Kammer ist dabei nicht geregelt und ergibt sich durch die Umgebungstemperatur und durch die Wärmeabgabe der Zellen. Die Umgebungstemperatur beträgt zwischen 20 °C und 23 °C, während die Zelltemperatur beim Zyklisieren i.d.R. zwischen 26 °C und 30 °C liegt.

Da jedoch die meiste Zeit während der Entladung eine Temperatur von 28 °C herrscht, wird für die weitere Betrachtung der Alterung diese Temperatur als Mittelwert angenommen.

Abbildung 15 zeigt beispielhaft an einem Experiment der Testgruppe „T1“, die in der TVC durchgeführt wurden, anteilig die Zelltemperaturen, die am Ende jedes Zykluses herrschen:

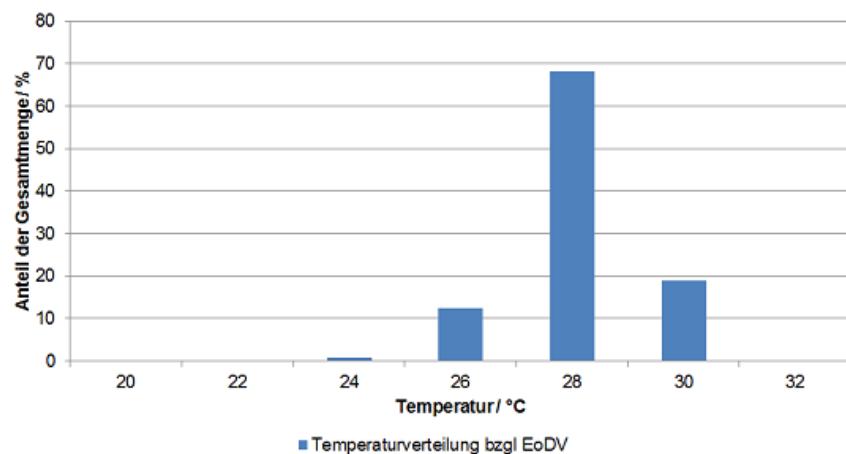


Abbildung 15: Anteile der vorkommenden Zelltemperaturen in Prozent bezüglich der Entladeschlussspannung jedes Zykluses im Intervall von 2 °C für eine Sony US18650VTC6 Zelle

Die Zyklisierung erfolgt nach folgendem Testplan (siehe Listing 1 im Anhang):

| | Strom- stärke/ A | Dauer / min | Schluss- spannung/ V | Anzahl / - |
|------------------------|------------------------|-------------|----------------------------|------------|
| Alterungszyklus | | | | |
| Ladung CC-CV | 1,8 (=0,6C) | 55 | 4,0 | 200 |
| Entladung CC | 2,68 (=0,89C) | 35 | - | |
| Referenzzyklus | | | | |
| Ladung CC-CV | 3,0 (=1C) | 150 | 4,2 | 10 |
| Entladung CC | 0,6 (=0,2C) | - | 2,0 | |

Tabelle 5: Versuchsbedingungen der Experimente in der TVC für Sony US18650VTC6 Zellen

Die Ladedauer von 55 min und die Entladedauer von 35 min werden gewählt, da diese etwa der Umlaufbahn eines Satelliten im LEO entsprechen (siehe Kap. 3).

Während der Entladephase soll den Zellen 50% ihrer Kapazität entnommen werden, woraus sich die Stromstärke für die Lade- und Entladephase ergeben. Dies stellt eine sehr tiefe Entladung für Weltraumanwendungen dar und kann nur vollzogen werden, da moderate Temperaturen in der TVC herrschen und keine hohen Entladeströme verwendet werden.

Nach 200 Alterungszyklen wird jeweils eine Referenzmessung unter den Standardbedingungen des Herstellers durchgeführt, um die aktuell vorhandene Kapazität zu bestimmen und mögliche Alterungsanzeichen zu identifizieren.

Die drei Testplätze in der TVC sind folgendermaßen belegt:

- 1. Testplatz als einzelne Zelle: Zelle 1 Sony US18650VTC6
- 2. Testplatz als serielle 2S-Konfiguration mit 3. Testplatz: Zelle 2 Sony US18650 VTC6
- 3. Testplatz: Zelle 3 Sony US18650VTC6

Durch die 2S-Konfiguration addieren sich die Spannungen der beiden Zellen 2 und 3.

Klimakammer:

Weiterhin werden insgesamt 20 Zellen in zwei Klimakammern bei 0 °C und 20 °C mit verschiedenen Entladetiefen und Ladungszuständen getestet. In den Klimakammern herrschen atmosphärische Bedingungen und alle Zellen befinden sich hier als Einzel-Zellen. Hier wird ebenfalls nach 200 Alterungszyklen jeweils ein Referenzzyklus unter Standardbedingungen durchgeführt.

Dem Vorgehen der empirischen Modellierung folgend, wird eine Testmatrix mit unterschiedlichen Stressfaktoren aufgestellt. Diese ist in folgender Tabelle 6 aufgeführt. Außerdem ist in Tabelle 12 im Anhang eine ausführliche Version mit allen Versuchsbedingungen zu finden.

| | | Stressfaktoren | | | | |
|----------------------------|------------|----------------|-------|-----------------|------------|-----------------|
| Zelle | Testgruppe | Anz. Zellen | DoD/% | Entladestrom /A | Temp. / °C | mech. Belastung |
| Sony US18650VTC6 | T1 | 3 | 50 | 2,68 | variabel | TVC |
| Sony US18650VTC6 | T2 | 3 | 40 | 2,125 | 20 | nein |
| Sanyo/ Panasonic NCR18650B | T3 | 4 | 20 | 1,165 | 20 | nein |
| Sanyo/ Panasonic NCR18650B | T4 | 4 | 30 | 1,787 | 20 | nein |
| Sanyo NCR18650B | T5 | 3 | 40 | 2,125 | 20 | nein |
| Sanyo NCR18650B | T6 | 3 | 20 | 1,7 | 0 | nein |
| Sanyo NCR18650B | T7 | 3 | 40 | 1,7 | 0 | nein |

Tabelle 6: Testmatrix der durchgeführten Experimente bezüglich ihrer Stressfaktoren

7.2 Bestimmung der Stressfaktoren

Die Stressfaktoren für die durchgeführten Tests dieser Arbeit sind analog zu denjenigen aus den Untersuchungen von Herb [Her10] gewählt, die im vorherigen Kapitel 6.2 beschrieben wurden:

- Die Stressfaktoren, die die kalendarische Alterung dominieren, sind die Temperatur und der Ladezustand (SoC).
- Die zyklische Alterung wird am meisten beeinflusst durch die Stressfaktoren Entladetiefe (DoD) und Entladestromstärke.

7.3 Experimentelle Untersuchung der Alterung

In diesem Kapitel sollen Ergebnisse auf Grundlage der Messdaten aufgezeigt und erläutert werden. Im Fokus stehen dabei Faktoren, die die Alterung der Zellen betreffen.

Allgemeine Betrachtung der Messgrößen Spannung, Stromstärke und Temperatur

In Abbildung 16 sind typische Verläufe der Messgrößen Spannung, Stromstärke und Temperatur unter den verwendeten Testbedingungen und mit der Messfrequenz von 1Hz aufgetragen:

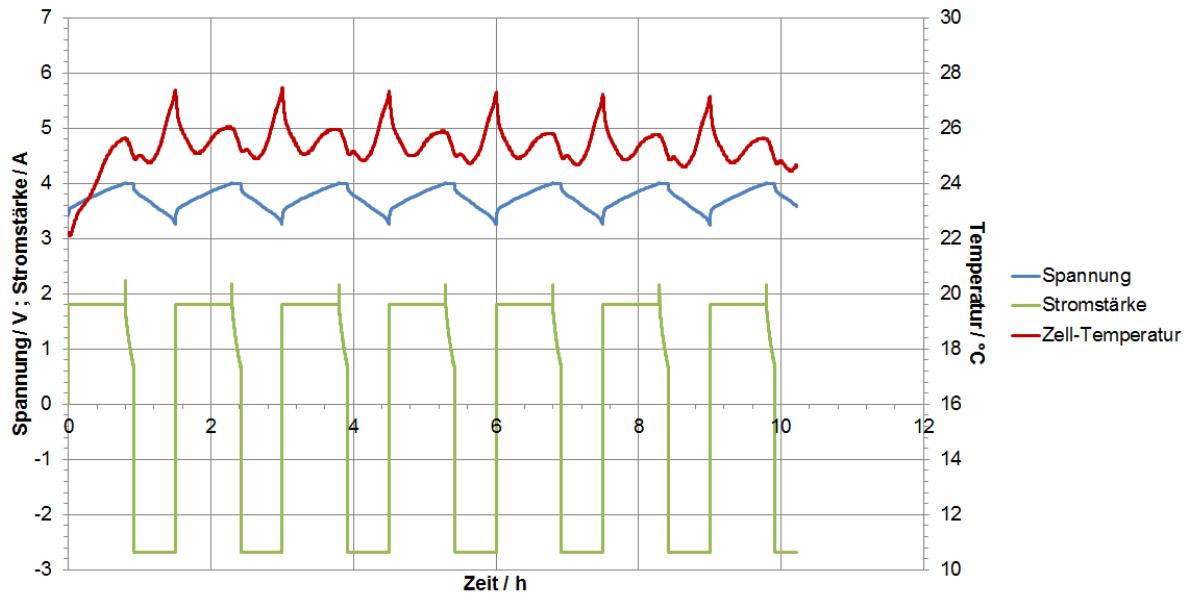


Abbildung 16: Typischer Verlauf der Testgrößen Spannung, Stromstärke und Temperatur einer Batteriezylkisierung einer Sony US18650VTC6 Zelle mit CC-CV Ladeverfahren

Der Verlauf der Stromstärke ist durch das CC-CV Lade- und CC-Entladeverfahren vorgegeben und bleibt über den zeitlichen Verlauf des Experiments konstant.

Die Spannung im Ladeprozess weist einen charakteristischen Verlauf auf, der ein Steigungsmaximum zu Beginn der CC-Ladung beinhaltet, gefolgt von einer kleineren, nahezu linearen Steigung. Gleiches gilt für den Spannungsabfall während des Entladeprozesses in umgekehrter Richtung.

Dieser Verlauf ergibt sich aus der Bildung diverser Überspannungen, die zeitlich unterschiedlich stark ausgeprägt sind (siehe Kapitel 2.2.3).

Für eine Langzeitbetrachtung spielen diese Einflüsse jedoch eine untergeordnete Rolle, da nicht der fein aufgelöste Spannungsverlauf, sondern eher die Entwicklung der Entladeschlussspannung von Interesse ist.

Die Zelltemperatur verändert sich entsprechend der Stromstärke während des Lade- und Entladeprozesses. Grundsätzlich gilt, je höher die Stromstärke ist, desto stärker wird die Zelle belastet und desto größer sind die Verluste in Form von Wärmeabgabe.

Laut der Arrhenius-Gleichung begünstigt eine hohe Temperatur die Geschwindigkeit einer Reaktion. Einerseits werden laut dieser Aussage die gewünschten Hauptreaktionen begünstigt, andererseits jedoch auch die unerwünschten Neben- und Alterungsreaktionen (siehe Kapitel 2.3.2).

Im Diagramm ist zu sehen, dass die Temperatur während der Entladung stetig ansteigt

und am Ende der Entladung damit ein Maximum besitzt. Anschließend kühlt die Zelle beim anfänglichen Laden ab und erwärmt sich bis zum Ende der CV-Phase wieder. Der Temperaturunterschied durch die Zyklisierung zwischen minimaler und maximaler Temperatur beträgt ca. 2 °C und bleibt nach einer anfänglichen Aufwärmphase über die Zeit konstant.

Temperatureinfluss auf die Entladeschlussspannung

Bei der Betrachtung der Entladesschlussspannung ist eine geringe Temperaturabhängigkeit zu beobachten. In einem Temperaturbereich von 26 °C bis 31 °C, in dem der Versuch stattfindet, sinkt die Spannung um ca. 0,01 V bei Steigerung der Temperatur um 1 °C. Diese Vorgänge sind offensichtlich reversibel und führen zu keiner bleibenden Schädigung.

Folgende Abbildung 17 zeigt einen zeitlichen Verlauf der Entladeschlussspannung einer Zelle der Testgruppe „T1“ aus der Testmatrix bezüglich der Zelltemperatur:

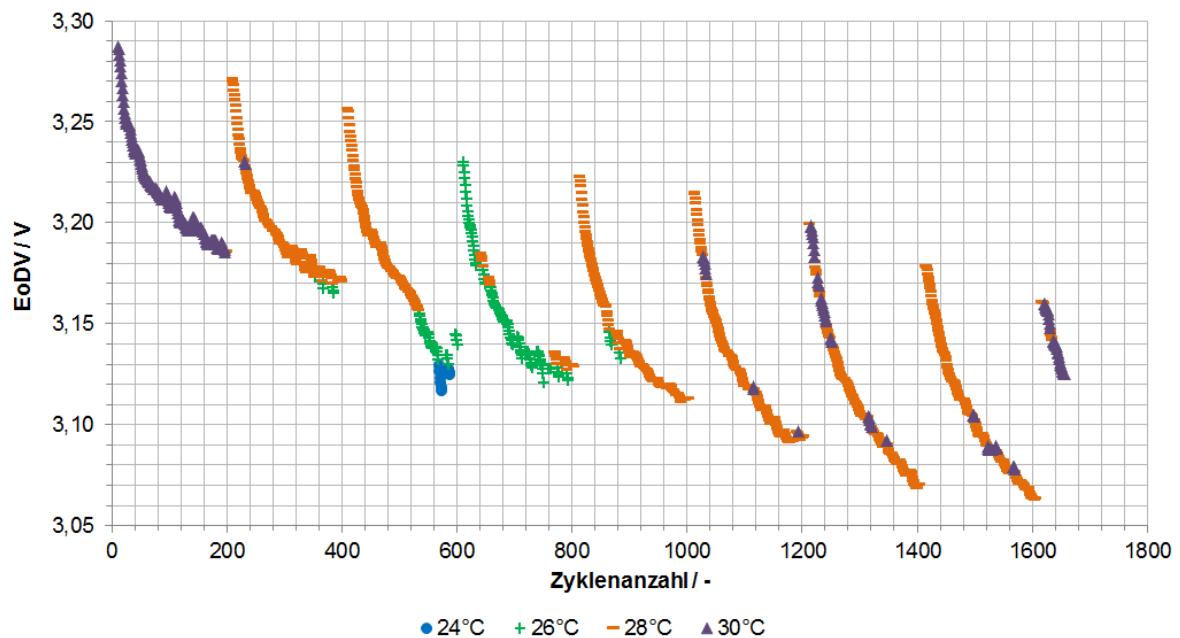


Abbildung 17: Temperatureinfluss auf die Entladeschlussspannung einer Sony US18650VTC6 Zelle

Es ist deutlich eine Reduktion der EoDV zu sehen, aufgrund eines Absinkens der Zelltemperatur auf 24 °C. Daraus ist zu schließen, dass die Betriebstemperatur der Zelle über 24 °C gehalten werden sollte, um ein möglichst hohes Spannungsniveau zu gewährleisten. Da jedoch bisher eine sehr begrenzte Anzahl an Messpunkten vorhanden ist, muss der Temperatureinfluss auf die EoDV durch weitere Messpunkte bei verschiedenen Tempe-

raturen untersucht werden. Auf Grundlage weiterer Messpunkte könnte eine Funktion approximiert werden.

In Abbildung 18 ist die Entladeschlussspannung über der entsprechenden Zelltemperatur, die zu diesem Zeitpunkt herrscht, aufgetragen.

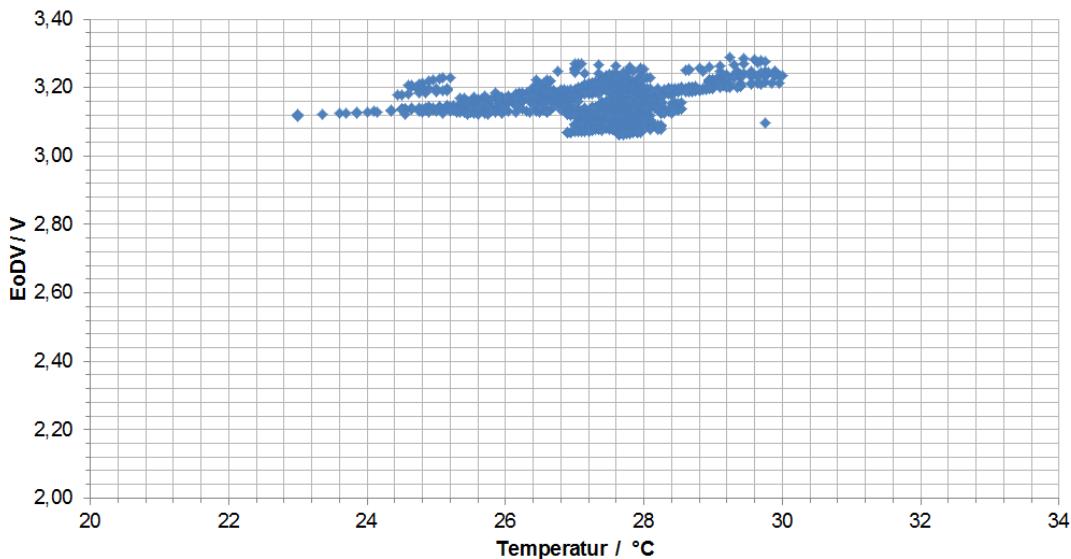


Abbildung 18: Entladeschlussspannungen bezüglich ihrer Zelltemperatur der Sony US18650VTC6 Zelle 2 der Testgruppe „T1“

Temperatureinfluss auf die Kapazitätsverläufe

Die Entladekapazität ist konstant und festgelegt durch die Entladedauer und die Entladestromstärke, da mit CC entladen wird. Weiterhin unterteilt sich der Ladeprozess in eine CC- und eine CV-Phase. Die gesamte Ladedauer ist vorgegeben, die Zeitspannen der zwei Phasen jedoch ergeben sich aus dem Zeitpunkt des Erreichens der Ladeschlussspannung, z.B. 4,0 V. Es ist anhand der durchgeföhrten Experimente eine Temperaturabhängigkeit der CC- und CV-Ladedauern zu erkennen.

Bei höherer Temperatur wird dieser Zeitpunkt des Erreichens der Ladeschlussspannung (EoCV) später erreicht. Folglich ist die CC-Ladedauer etwas länger und die CV-Ladedauer etwas kürzer, als bei leicht geringerer Temperatur. Demnach ist auch die Ladekapazität der CC- und CV-Phase entsprechend unterschiedlich.

Diese Beobachtungen gelten nur für den Temperaturbereich dieses Experiments und geben keine Aussage über die Gültigkeit für andere Temperaturbereiche.

Außerdem sind die Einflüsse der beschriebenen Beobachtungen sehr gering. Eine Änderung der Temperatur um 1 °C bewirkt eine Änderung der CC bzw. CV-Ladedauer um nur etwa 6 Sekunden. Das bewirkt bei einer CC-Ladekapazität von ca. 1,435 A h eine Änderung um

weniger als 0,5% und bei der CV-Ladekapazität von 0,13 A h eine Änderung um ca. 1,5%. Weiterhin ist die geladene Kapazität insgesamt konstant, da eine größere CC- Ladekapazität eine entsprechend kleiner CV-Ladekapazität bedeutet.

Abbildung 19 zeigt den Temperatureinfluss auf die CC- und CV-Ladephasen.

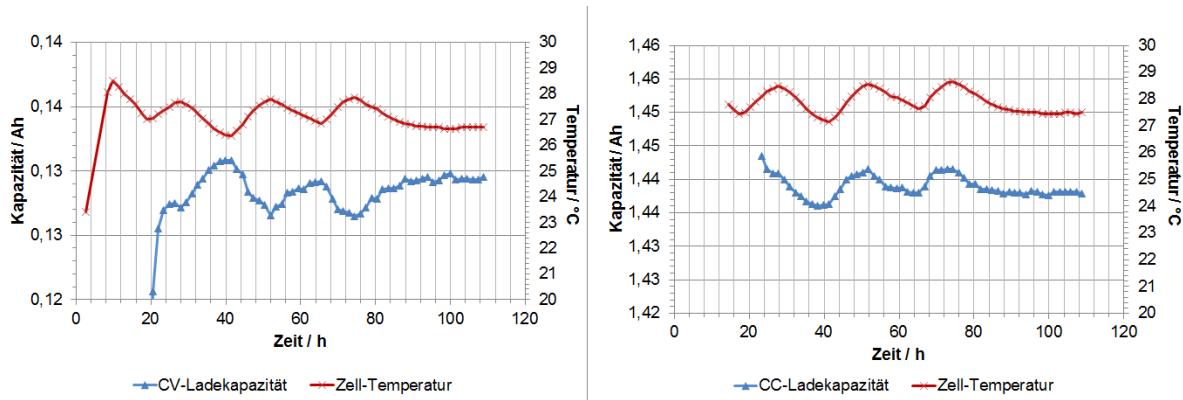


Abbildung 19: Einfluss der Temperatur auf die CC- und CV-Ladekapazität einer Sony US18650VTC6 Zelle

Aufgrund des geringen Einflusses der Temperatur auf die Kapazitätsverläufe wird dieser weiterhin nicht berücksichtigt.

Referenzzyklen

Nach einer Anzahl von 200 Alterungszyklen wurde in den Experimenten jeweils ein Referenzzyklus durchgeführt. Dieser ermittelt die aktuell maximal verfügbare Kapazität der Zelle bei einer Vollladung und anschließenden Vollentladung mit einem DoD von 100%. Folglich kann aus diesen Messgrößen der SoH berechnet werden. Der SoH dient als Größe zur Beurteilung des Alterungsprozesses.

Ein weiterer zu beobachtender Effekt stellt der Fakt dar, dass nach einem Referenzzyklus die Zelle einige wenige Zyklen benötigt, um sich bezüglich der EoDV zu regenerieren, anschließend steigt die EoDV jedoch deutlich über das Niveau der vorherigen Zyklen an. Dieses höhere Niveau der EoDV bleibt über eine große Anzahl an folgenden Zyklen bestehen bis der Betrag der EoDV des letzten Zykluses vor dem Referenzzyklus wieder erreicht wird.

Es ist zu vermuten, dass bestehende Alterungsanzeichen teilweise reversibel sind und mithilfe eines Vollzykluses verringert werden können. Der Grund hierfür könnte eine kurzzeitig hohe Temperatur, der lange, langsame Ladevorgang bis 4,2 V oder die Entladung um 100% DoD bis 2,0 V darstellen. Zusätzlich befindet sich die Zelle während des Refe-

renzzykluses in einer sehr langen CV-Phase, in der der Strom nahezu 0 A beträgt. Dies kommt einer Ruhephase der Zelle gleich, in der sich reversible Alterungsanzeichen, wie z.B. Lithium-Plating, rückbilden können. Laut [Gri14] kann sich das Lithium-Plating verringern, wenn in der CV-Phase der Strom soweit abgesunken ist, dass mehr Ionen in die Graphitschichten interkalieren als durch den Ladestrom neu hinzukommen. Diese Beobachtung kann jedoch nicht innerhalb dieser Arbeit geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

In Abbildung 20 ist der Einfluss eines Referenzzyklus auf die nachfolgenden Zyklen bezüglich der EoDV aufgetragen:

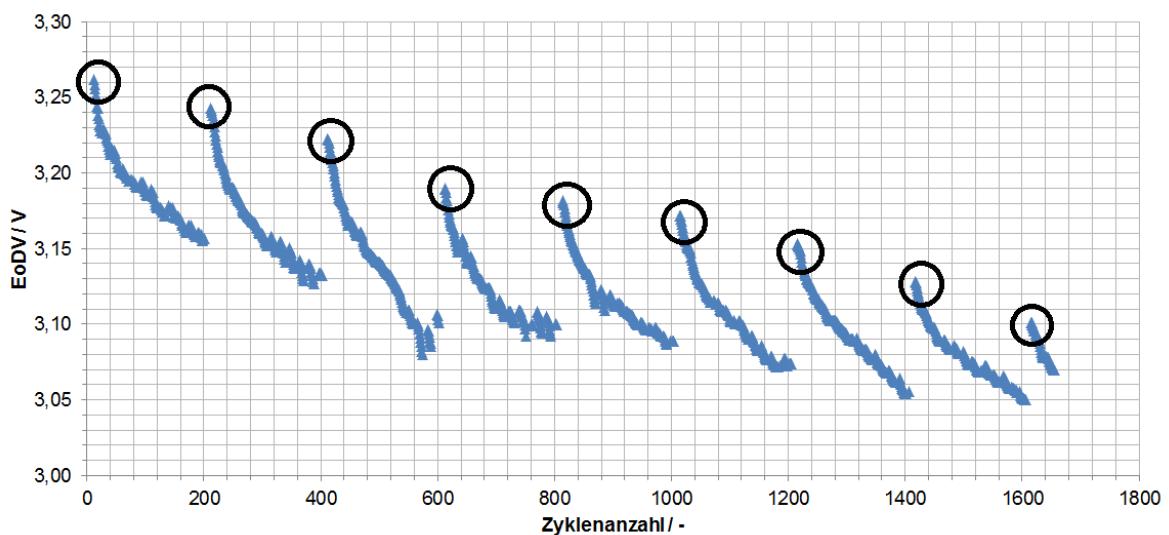


Abbildung 20: Einfluss des Referenzzyklus (Kennzeichnung durch schwarze Markierung) auf die Entladeschlussspannung der folgenden Zyklen einer Sony US18650VTC6 Zelle

Eine weitere Erkenntnis bezüglich der Referenzzyklen ist, dass die Anzahl der bisherig durchgeführten Referenzzyklen keine beschleunigte Alterung auf eine Zelle im linearen Bereich der Alterung ausübt. Der Verlauf der Entladeschlussspannung zwischen den Referenzzyklen ist über eine weite Zyklanzahl beinahe konstant. Erst im Endstadium der Alterung einer Zelle führt ein Vollzyklus zu einer verstärkten Alterung im Vergleich zu moderaten Lade- und Entladebedingungen.

Insgesamt ist eine Alterung zu erkennen, die jedoch durch die große Anzahl an Alterungszyklen hervorgerufen wird. Diese Art von Zyklisierung ist für die Anwendung relevant. Die Zyklisierung unter Referenzbedingungen könnte allerdings gelegentlich durchgeführt werden, um das Niveau der EoDV für eine gewisse Zyklanzahl zu steigern, solange bis diese wieder auf das vorherigen Niveau abgefallen ist. Daher liegt das Augenmerk auf dem unteren Bereich des Verlaufs der EoDV und dieser wird als Grundlage für die Modellie-

rung genutzt.

Abbildung 21 zeigt den Verlauf der EoDV einer Zelle während jeweils 200 durchgeföhrten Zyklen nach einem Referenzzyklus, die zeitlich übereinandergelegt betrachtet werden.

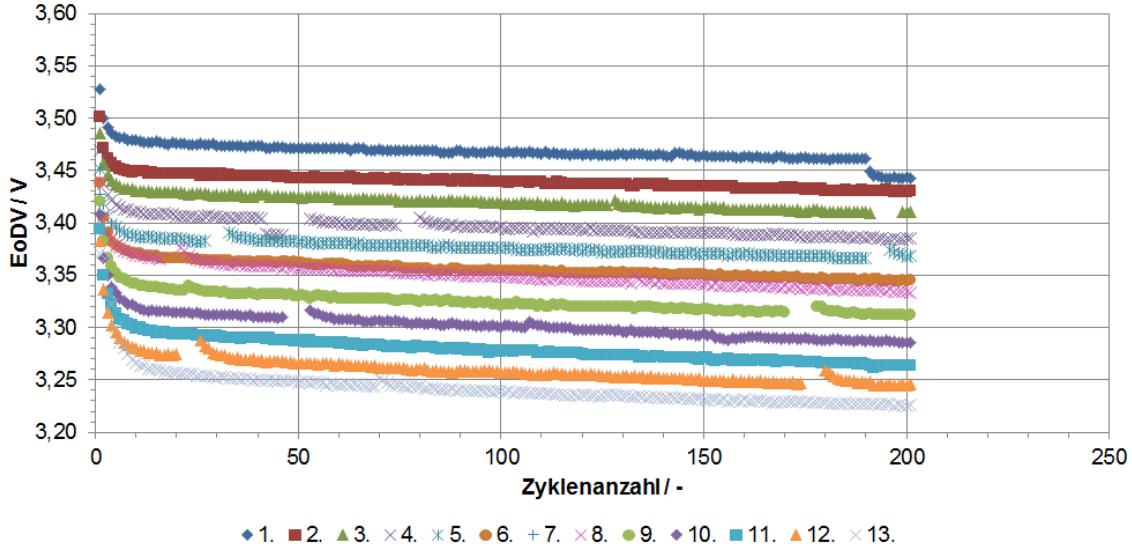


Abbildung 21: Einfluss des Referenzzykluses auf die Entladeschlussspannung der gesamten Zyklisierung einer Sanyo NCR18650B Zelle der Testgruppe T4

Einfluss des DoD auf die Entladeschlussspannung

Eine tiefe Entladung, also ein großer DoD, ist für die Zelle belastend und führt zu einer kleineren Anzahl an möglichen Zyklen.

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 22 dargestellt.

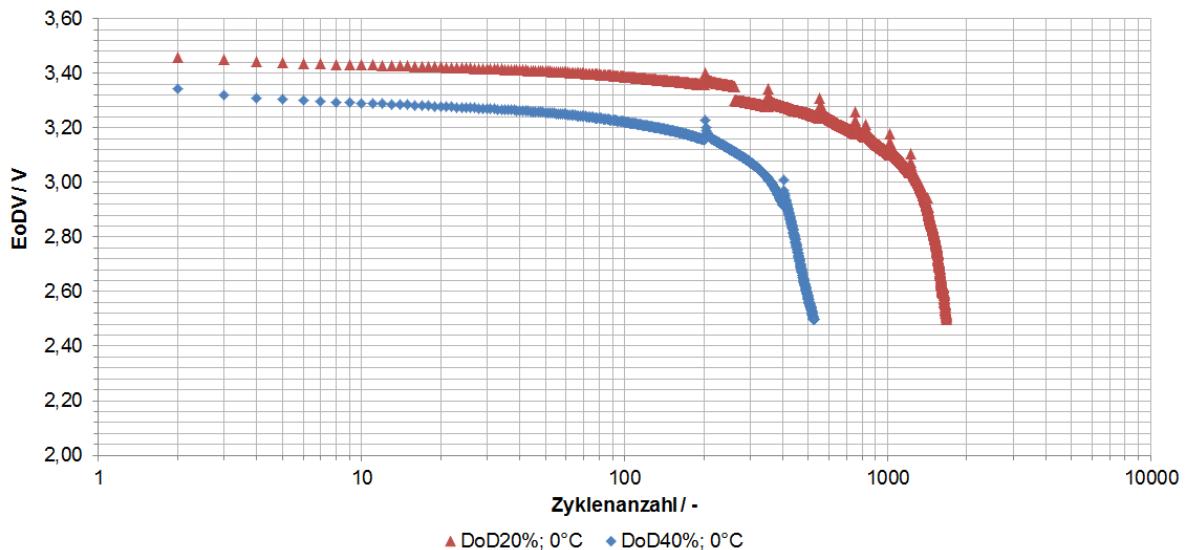


Abbildung 22: Einfluss des DoD auf den Verlauf der Entladeschlussspannung der Zellart Sanyo NCR18650B

Die Kurven stammen von jeweils einer Zelle der gleichen Zellart und beide Zellen wurden unter gleichen Betriebsbedingungen zyklisiert (Gruppe T6 und T7 der Testmatrix 6). Jedoch ist anzumerken, dass diese Versuche bei einer Temperatur von 0 °C durchgeführt wurden und sie weisen daher allgemein eine relativ kleine Zyklenfestigkeit auf. Die Zelle, die mit einer Entladetiefe von 40% zyklisiert wurde, weist eine Zyklenanzahl von 500 bis zum Erreichen der unteren Spannungsgrenze von 2,5 V auf. Eine Zyklisierung mit 20% DoD zeigt eine mögliche Zyklenanzahl von ca. 1700 unter den verwendeten Testbedingungen. Demnach würde eine Halbierung der Entladetiefe eine mehr als dreifach größere Zyklenanzahl bedeuten.

Das niedrigere Niveau des Verlaufs der Kurve, die mit einem höheren DoD entladen wurde, ist lediglich auf die tiefere Entladung zurückzuführen und ist daher kein Anzeichen auf mögliche Alterung.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf im mittleren Bereich der Zyklenanzahl besitzen. Der Punkt, an dem die exponentielle Alterung einsetzt, wird allerdings bei einem höheren DoD deutlich schneller erreicht.

Aufgrund der ähnlichen, negativen Steigungen der zwei gezeigten Kurven, ist anzunehmen, dass die Entladetiefe im mittleren Bereich des Alterungszustands der Zelle nicht dominierend ist. Eine tiefere Entladung führt demnach nicht zu einer stärker abfallenden EoDV-Kurve. Allerdings beeinflusst der DoD maßgeblich das Erreichen des Zeitpunktes, an dem die Alterung exponentiell zunimmt. Demnach ist eine Zelle, die mit einem größeren DoD zyklisiert wird, für deutlich weniger Zyklen nutzbar.

Einfluss der Entladerate auf die Entladeschlussspannung

Die Entladerate oder C-Rate wird durch Formel (3) definiert. Der Einfluss auf die Entladeschlussspannung ist ähnlich zu dem Einfluss des DoD. Eine höhere Entladerate treibt die Alterung schneller voran. Als Grund hierfür ist eine höhere Belastung der Zelle durch schnellere Einlagerung der Lithium-Ionen in die Kathodenschichten zu nennen. Mögliche Folgen der schnellen Einlagerung können Volumenausdehnung, Änderung der Kristallstruktur oder Rissbildung sein.

Abbildung 23 zeigt die Entladekurven von drei Zellen der Art Sanyo NCR18650B.

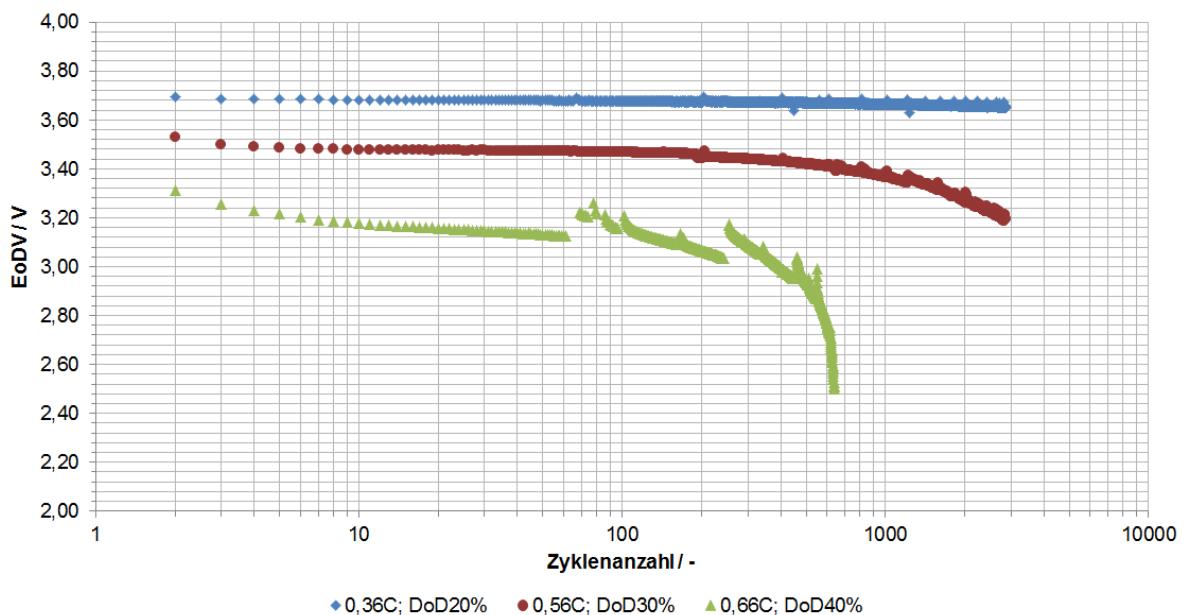


Abbildung 23: Einfluss der Entladerate auf den Verlauf der Entladeschlussspannung von drei Sanyo NCR18650B Zellen

Das Diagramm verdeutlicht die schnellere Alterung, die durch eine höhere Entladestromstärke hervorgerufen wird. Ähnlich zum Einfluss des DoD wird auch durch eine höhere C-Rate der Punkt des exponentiellen Abfalls der EoDV bei weitaus niedrigeren Zyklenzahlen erreicht, als bei niedrigerer C-Rate.

Jedoch ist zu betonen, dass bei dieser Auftragung neben der C-Rate auch der DoD variiert. Es liegen bisher noch keine Experimente vor, welche nur die C-Rate als Variationsmöglichkeit unter sonst gleichen Versuchsbedingungen beinhalten.

Um den Einfluss auf die Alterung der C-Rate und des DoD eindeutig zu identifizieren sind daher weitere Experimente notwendig, die nur in einer Größe variieren.

Außerdem wird in dieser Arbeit das Augenmerk auf den Entladeprozess gelegt, um dessen Einfluss auf die Alterung zu untersuchen. Ob der Ladeprozess und die Ladestromstärke

ebenfalls Einfluss auf die Zellalterung nehmen, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Einfluss der 2S-Konfiguration auf die Entladeschlussspannung

In der TVC werden die Experimente mit einer Einzelzelle und zwei Zellen, die seriell miteinander verbunden sind, durchgeführt. Es soll untersucht werden, ob sich die 2S-Konfiguration auf das Zellverhalten auswirkt. Die Ergebnisse der Zellalterung können auch auf das Gesamtsystem übertragen werden. Denn das Gesamtsystem muss nach der schwächsten Zelle beurteilt werden, da diese ihre Spannungsgrenze am schnellsten erreicht hat [Pop14].

In Abbildung 24 ist die Entladeschlussspannung der Einzelzelle und der 2S-Zellen der Testgruppe „T1“ der Testmatrix über der Zyklanzahl aufgetragen:

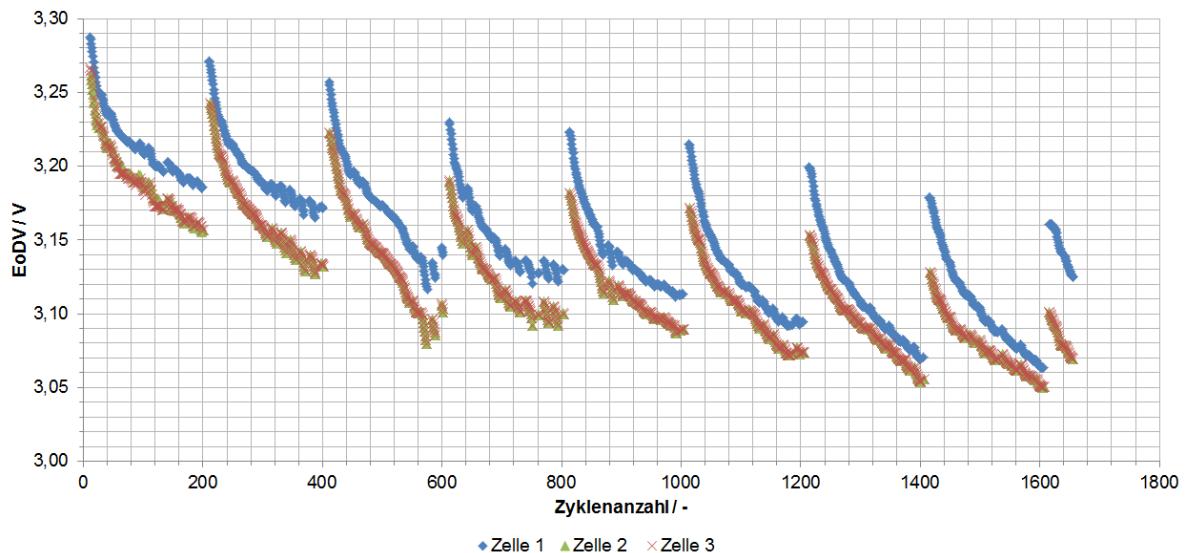


Abbildung 24: Einfluss der 2S-Konfiguration der Sony US18650VTC6 Zellen aus Testgruppe T1 auf den Verlauf der Entladeschlussspannung

Es ist eine kontinuierliche Differenz der EoDV der Einzelzelle und der 2S-Zellen von maximal 0,04V zu erkennen. Diese scheint sich über die Zyklanzahl jedoch nicht zu vergrößern.

Zur Beurteilung der Alterung wird aus diesem Grund im Folgenden die Zelle 2 aus der 2S-Konfiguration verwendet.

7.4 Beschreibung der Batteriealterung durch mathematische Funktionen

Das Alterungsmodell besteht aus mathematischen Ansätzen, die an die experimentellen Messergebnisse angenähert werden. Die Vorgehensweise zur Modellfindung wurde im vorherigen Kapitel 6.2 erläutert. Der letzte der drei Schritte beschäftigt sich nun mit der Suche einer geeigneten Alterungsfunktion inklusive der Parameter, die von den Stressfaktoren abhängig sind.

Dabei werden die beiden Messgrößen

- Entladeschlussspannung und
- SoH

als Grundlage für die Näherungsfunktion der Alterung verwendet.

Es werden die Messpunkte am Ende jedes Zykluses verwendet, da diese eine Aussage über eine mögliche Alterung erlauben.

7.4.1 Approximation einer Alterungsfunktion

Der zeitliche Verlauf der Entladeschlussspannung der Experimente wird nun untersucht und eine mathematische Näherungsfunktion an diesen „gefittet“. Als Optimierungsgrundlage dient die Summe der kleinsten Fehlerquadrate zwischen Funktions- und Messpunkten nach Formel (35). Weiterhin wird die Matlab ToolBox „CurveFitting“ verwendet.

Die zu untersuchende Zellarterung wird größtenteils durch zyklische Alterung hervorgerufen. Für den Anwendungsfall im Satelliten sind die Zellen ständig in Benutzung und die Temperatur wird auf einem Niveau gehalten, auf dem die kalendarische Alterung möglichst gering ausfällt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die kalendarische Alterung für diese Anwendung im Gegensatz zu der zyklischen Alterung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Aus diesen Gründen wird für die kalendarische Alterung zwar ein Modellansatz diskutiert, deren Parameter in der Simulation jedoch auf Null gesetzt und diese somit nicht berücksichtigt.

In zukünftigen Experimenten könnte diese Komponente noch untersucht und vervollständigt werden.

Zyklische Alterung

Die zyklische Alterung ist im betrachteten Anwendungsfall die dominierende Alterungsart. Durch die ständige Ladung und Entladung treten Alterungsercheinungen auf, wie z.B. Rissbildung im Aktivmaterial, geringere Konnektivität zwischen Aktivmaterial, Elektrolyt und Stromableiter oder Degradation des Elektrolyten.

Der Verlauf der zyklischen Alterung ist grundsätzlich stark steigend zu Beginn der Zyklisierung (siehe Abbildung 25 (1)). Anschließend folgt bei moderaten Lade- bzw. Entladebedingungen i.d.R ein langer relativ linearer Verlauf (siehe Abbildung 25 (2)). In der Endphase der Zellzyklisierung kommt es zu einer beschleunigten Alterung (siehe Abbildung 25 (3)).

Ein typischer, qualitativer Verlauf der Alterung bezüglich der Entladeschlussspannung ist in Abbildung 25 logarithmisch über der Zyklanzahl aufgetragen.

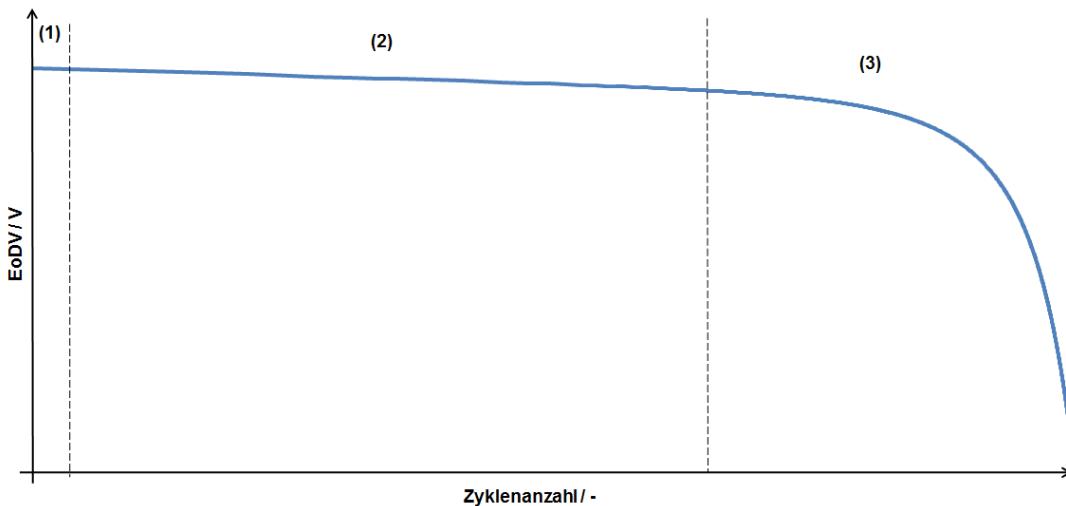


Abbildung 25: Typischer Verlauf der Zellalterung bezüglich der Entladeschlussspannung mit drei charakteristischen Passagen

Die stärkere Alterung zu Beginn der Zyklisierung ist zu erklären, da eine neue Zelle einige Zyklen zum Aufbau der SEI Schicht und zur stabilen Funktionalität benötigt. Diese Phase ist in Abbildung 25 aufgrund der logarithmischen Auftragung nicht zu sehen. Folgend verläuft die Zyklisierung über längere Zeit mit geringer, beinahe linearer Alterung. Zum Ende des Zelllebens verstärken sich die Alterungsmechanismen der bereits gealterten Zelle gegenseitig und die Alterung nimmt überproportional zu.

Zusätzlich ist eine produktionsbedingte Streuung der Nennkapazität und der Nennspannung zwischen einzelnen Zellen des gleichen Typs vorhanden. Daher können die Stressfaktoren, wie Temperatur oder Stromstärke, unterschiedlich starken Einfluss auf die Alterung dieser Zellen nehmen. Um dies zu berücksichtigen, wurden die minimalen Werte, die vom

Hersteller garantiert werden, angenommen.

Um diesen beschriebenen Verlauf zu modellieren, wird eine mathematische Funktion gesucht, die diesen möglichst genau nachbilden kann. Dazu eignen sich u.a. Polynome 3. Grades, Wurzelfunktionen, logarithmische und exponentielle Funktionen.

In der Literatur sind einige mathematische Ansätze zur Beschreibung der zyklischen Alterung von LIB zu finden.

Hartmut Popp [Pop14] verwendet für die zyklische Alterung von LIB ein Polynom 3. Grades:

$$A_n = a_0 + a_1 \cdot n + a_2 \cdot n^2 + a_3 \cdot n^3 \quad (36)$$

mit

A_n als Alterungsfaktor der zyklischen Alterung,

n als Anzahl der Zyklen und

a_0 bis a_3 als Alterungsfaktoren.

Der Verlauf im positiven Bereich der Abszissenachse wird durch diese Funktion relativ gut angenähert. Allerdings ist es schwierig, die Parameter zu bestimmen und auf vorhandene Messdaten anzupassen, da die Funktion insgesamt durch alle Parameter bestimmt wird. Aus diesem Grund entsteht ein größerer Aufwand für die Anpassung einzelner Passagen der Funktion, da dadurch alle Parameter variiert werden müssen.

In Kombination mit einer logarithmischen Funktion, kann die genannte Funktion verbessert werden:

$$A_n = b_0 \cdot \log(n) + a_0 + a_1 \cdot n + a_2 \cdot n^2 + a_3 \cdot n^3 \quad (37)$$

Hierbei ist vorteilhaft, dass die Steigung im mittleren Bereich mit relativ geringer Alterung durch die logarithmische Funktion besser angepasst werden kann. Im Bereich starker Alterung am Ende des Zelllebens dominiert dann die Funktion 3. Grades.

In den Untersuchungen der „Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V.“ in München [Ee12] wird eine Kombination aus der Arrhenius-Gleichung und einer Wurzelfunktion als Ansatz für die zyklische Alterung gewählt:

$$A_n = a_0 \cdot e^{(\frac{-a_1}{RT})} \cdot (n \cdot Ah_{cyc})^Z \quad (38)$$

mit

R als allgemeine Gaskonstante $R=8,314 \frac{J}{molK}$,

Ah_{cyc} als ge- und entladene Kapazität innerhalb eines Zykluses und

Z als Exponent im Bereich um 0,5.

Hierbei wird der Temperatureinfluss und die „durchflossene“ Ladung der Zelle in der zyklischen Alterung berücksichtigt. Bei hohen Zylenzahlen zeigt die Alterung überproportional an. Dies bildet die Wurzelfunktion zwar ab, jedoch ist ihr Anstieg zu flach.

Innerhalb dieser Arbeit wurde folgender Ansatz zur Beschreibung der zyklischen Alterung der LIB entwickelt:

$$A_n = e^{\left(\frac{-a_0}{T}\right)} \cdot \log(n) + a_1 \cdot e^{(a_2 \cdot n)} \quad (39)$$

mit

A_n als Alterungsfaktor,

n als Zyklenzahl,

T als Zelltemperatur in K und

a_0 bis a_2 als Parameter.

Dieser Ansatz bildet die Alterung im anfänglichen und mittleren Bereich durch den dekadischen Logarithmus gut ab. Die Steigung in diesem Bereich wird durch die Arrhenius-Gleichung als Faktor festgelegt. Demnach führt eine höhere Temperatur zu einer größeren Steigung des Alterungsfaktors in diesem Bereich.

Am Ende der Zyklisierung dominiert die exponentielle Funktion in Abhängigkeit der Zyklenzahl mit einem stark überproportionalen Anstieg. Dieser wird durch die Funktion gut angenähert und kann über den Faktor a_2 zeitlich zu kleinerer oder größerer Zyklenzahl verlagert werden. Durch das Einteilen des mathematischen Ansatzes in Bereiche, in denen einzelne Funktionsteile dominieren, gestaltet sich die Parameterabschätzung und -anpassung vorteilhafter.

Aus genannten Gründen wurde die Funktion (39) zur Beschreibung der zyklischen Alterung gewählt.

In Abbildung 26 sind die möglichen Alterungsfunktionen (37), (38) und (39) dargestellt:

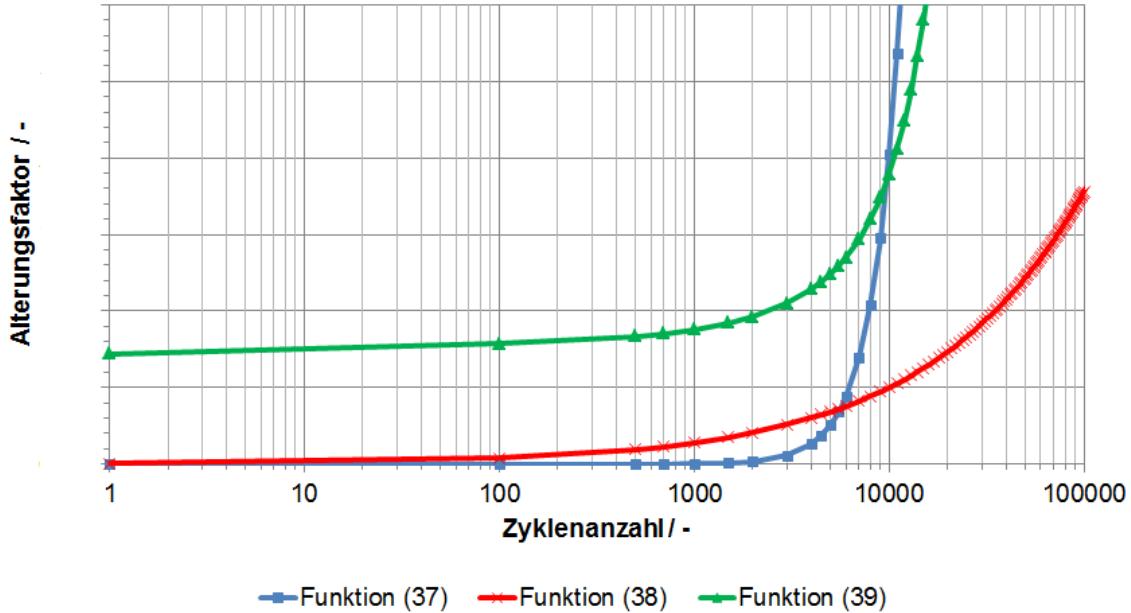


Abbildung 26: Mögliche Näherungsfunktionen der zyklischen Alterung im qualitativen Vergleich

Weiterhin soll die entwickelte Näherungsfunktion (39) für die verschiedenen untersuchten Zelltypen angepasst werden. Dazu wird diese an die Messdaten der EoDV für die verschiedenen Versuchsbedingungen „gefittet“.

Aufgrund des y-Achsenabschnitts des Verlaufs der Entladeschlussspannung, ist nun ein zusätzlicher Parameter a_3 in der Formel (39) vorhanden:

$$EoDV_{Modell} = a_3 - e^{\left(\frac{-a_0}{T}\right)} \cdot \log(n) - a_1 \cdot e^{(a_2 \cdot n)} \quad (40)$$

Es wird nun anhand der Zelle 2 der Testgruppe T1 der Testmatrix, welche sich in der 2S-Konfiguration befindet, beispielhaft die Annäherung der Alterungsfunktion an die Messwerte mithilfe der Matlab „CurveFitting“ Toolbox beschrieben.

Das obere Diagramm in Abbildung 27 zeigt die Messwerte der EoDV und die Alterungsfunktion $EoDV_{Modell}$. Im unteren Diagramm sind die einzelnen Fehlerquadrate zwischen Messwerten und Funktionswerten zu sehen:

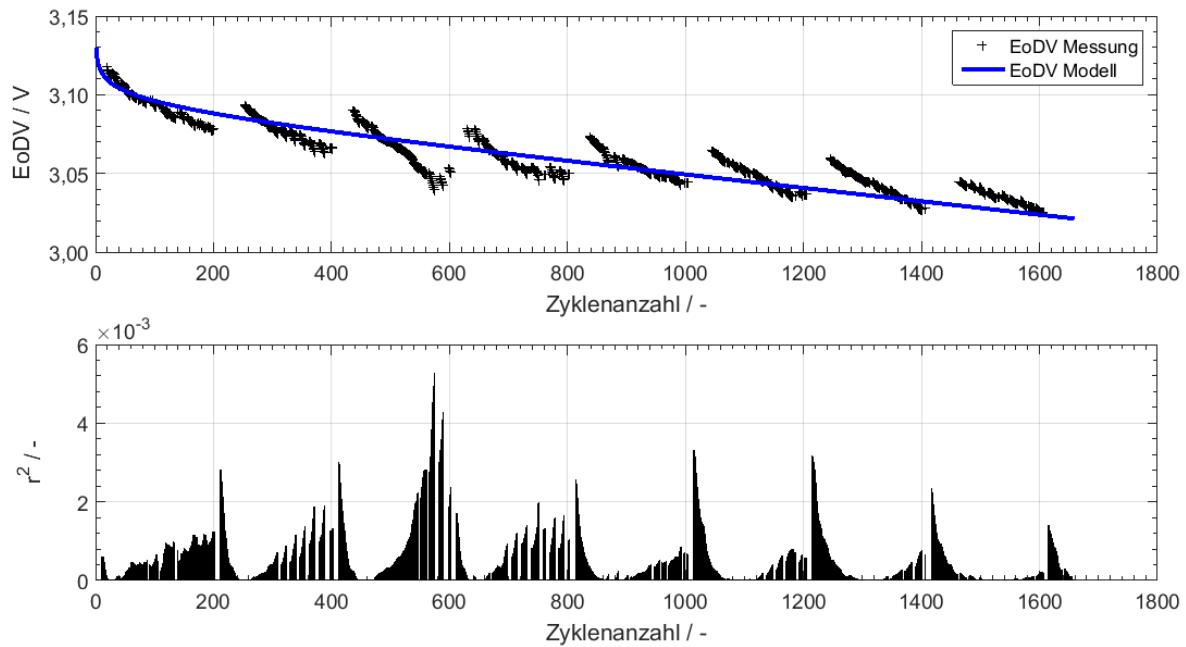


Abbildung 27: Alterungsfunktion für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1 mit Optimierung der Parameter

Die Fehlerquadrate sind über alle Bereiche der Zyklisierung sehr klein und in einem Bereich von 10^{-3} und 10^{-7} . Die größten Fehlerquadrate treten aufgrund des Anstiegs der EoDV durch den Referenzzyklus auf. Diese Werte wurden zum Zweck der Suche nach einer Näherungsfunktion größtenteils herausgefiltert. In diesem Fall sind die unteren Entladeschlussspannungen von Interesse, da diese Folge der durchgeföhrten Alterungszyklen sind. Die gesuchte Funktion soll daher möglichst gut diese unteren Messpunkte beschreiben.

Die Summe der Fehlerquadrate wird minimiert durch Anpassung der Parameter a_0 bis a_3 . Für dieses Experiment ergeben sich demnach folgende Ergebnisse:

$$\min \|EoDV_{Modell}(a_0, a_1, a_2, a_3, n_{data}) - EoDV_{data}\|_2^2 = 0,704 \quad (41)$$

$$S = 0,0245 \quad (42)$$

mit

n_{data} und $EoDV_{data}$ als Messdaten,
 $EoDV_{Modell}(a_0, a_1, a_2, a_3, n_{data})$ als Alterungsfunktion,
 S als Standardabweichung der Grundgesamtheit und
 a_0, a_1, a_2 und a_3 als zu optimierende Parameter.

Folgende Parameter wurden ermittelt:

| Testgruppe, Zelle | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 |
|----------------------|-------|-------|----------|-------|
| T1, Zelle 2 | 1050 | 0,74 | 0,000 09 | 4,0 |

Tabelle 7: Übersicht der verwendeten Parameter für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1

Für alle Tests der Testmatrix 6 wird dieses „Fitting“ durchgeführt und die entsprechenden Parameter ermittelt.

Zusammengefasst sind nun die EoDV-Messwerte aller Experimente und die entsprechenden gefitteten Alterungsfunktionen dargestellt. Die Zellen werden dabei nach dem Hersteller unterteilt:

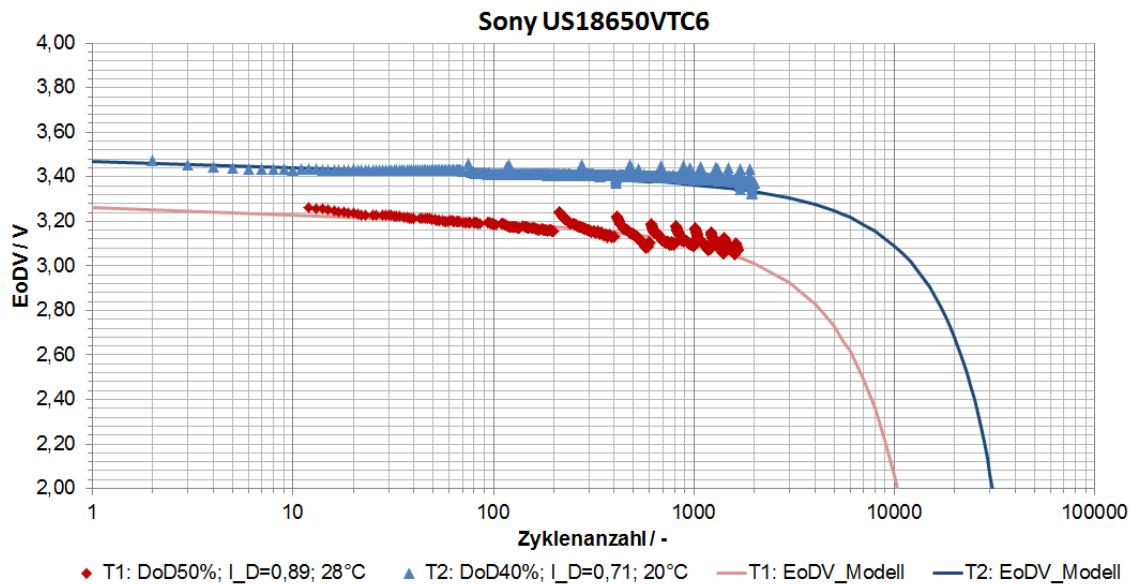


Abbildung 28: Alterungsfunktionen der durchgeführten Tests der Testgruppen T1 und T2

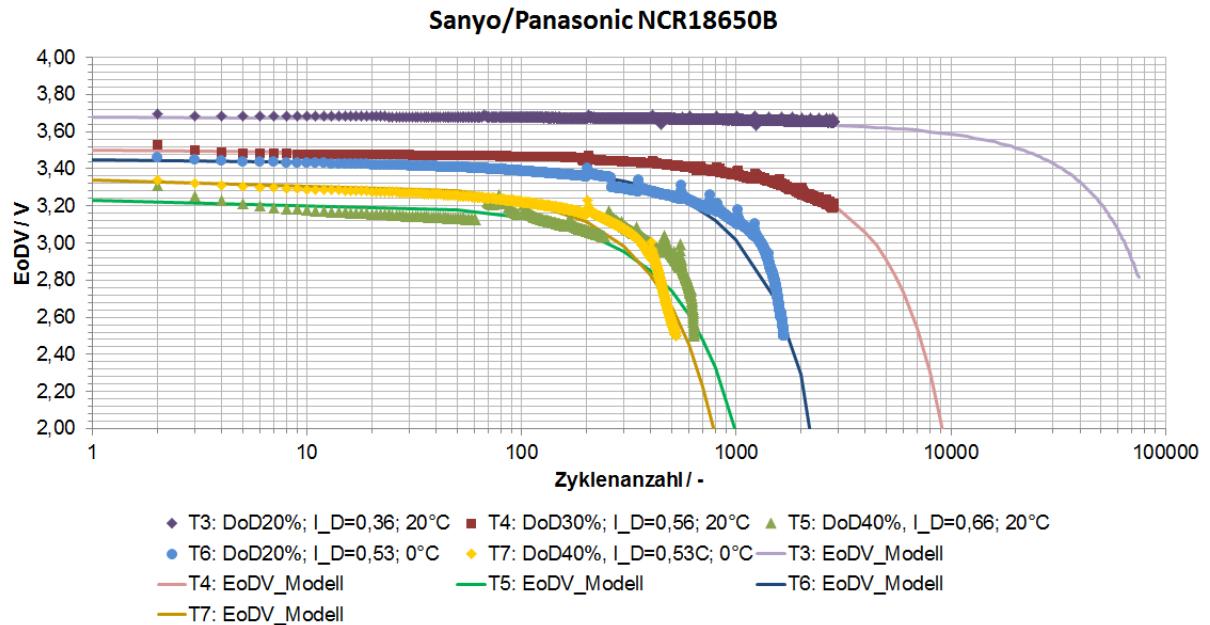


Abbildung 29: Alterungsfunktionen der durchgeführten Tests der Testgruppen T3 bis T7

Die ermittelten Parameter der Alterungsfunktion $EoDV_{Modell}$ sind in der nachfolgenden Tabelle für alle Testgruppen der Testmatrix aufgelistet:

| Alterungsparameter | | | | | |
|--------------------|-------|-------|----------|-------|--------|
| Testgruppe | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | S |
| T1 | 1050 | 0,74 | 0,00009 | 4,0 | 0,025 |
| T2 | 1050 | 0,53 | 0,000041 | 4,0 | 0,0583 |
| T3 | 1400 | 0,32 | 0,000017 | 4,0 | 0,009 |
| T4 | 1400 | 0,5 | 0,00015 | 4,0 | 0,052 |
| T5 | 1400 | 0,77 | 0,00095 | 4,0 | 0,13 |
| T6 | 1400 | 0,55 | 0,00056 | 4,0 | 0,083 |
| T7 | 1400 | 0,66 | 0,0014 | 4,0 | 0,0665 |

Tabelle 8: Übersicht der durch das „CurveFitting“ ermittelten Alterungsparameter und der zugehörigen Standardabweichung aller Versuche der Testmatrix

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Standardabweichung für die ermittelte Alterungsfunktion $EoDV_{Modell}$ und deren Parameter a_0 bis a_3 für alle Testgruppen unter einen Wert von ca. 0,08 liegt und sie damit eine gute Näherung des experimentellen Verlaufs der Entladeschlussspannung darstellt.

Vor allem die Temperaturbereiche 20 °C und 28 °C, die auch für den Einsatzzweck relevant sind, sind durch die Alterungsfunktion gut abbildbar. Eine Aufnahme bildet dabei das Experiment der Testgruppe „T5“. Hier wurde im Alterungszyklus nur bis zu einer Ladeschlussspannung von 3,9 V geladen, im Gegensatz zu allen anderen Tests mit einer Ladeschlussspannung von 4,0 V (siehe Abbildung 12 des Anhangs). Bei diesem Test traten neben einigen fehlerhaften Zyklen zusätzlich einige längere Unterbrechungen auf, was den Zellen eine gewisse Ruhezeit bereitete und das EoDV-Niveau der anschließenden Zyklen wieder anhob. Aus diesem Grund ist hierbei die Beschreibung der Alterung im Endstadium der Zyklisierung pessimistischer als im Experiment.

Ebenfalls zeigt das Alterungsmodell einen pessimistischeren Verlauf bezüglich der Experimente, die bei 0 °C durchgeführt wurden. Der exponentielle Abfall der $EoDV_{Modell}$ -Funktion ist im Endstadium der Alterung stärker, als in den Experimenten. Der Verlauf im Bereich, in dem der dekadische Logarithmus dominiert, und der Endpunkt bei Erreichen der Spannungsuntergrenze, wird jedoch auch bei dieser Temperatur gut durch die Alterungsfunktion abgebildet. Bei einer Temperatur von 0 °C ist die Alterungsfunktion daher als konservative Schätzung zu werten.

Kalendarische Alterung

Die kalendarische Alterung wird durch Lagerung hervorgerufen. Ursachen sind die Bildung von Passivierungsschichten und die Zersetzung und Degradation von Materialien [Pop14].

Laut [Pop14] stellen die Zelltemperatur und der SoC die wesentlichen Einflussgrößen mit einem exponentiellen Verlauf auf die kalendarische Alterung dar. Dies deckt sich mit der Aussage aus [Her10].

Die Arrhenius-Gleichung ist somit geeignet, den exponentiellen Einfluss dieser beiden Größen auf die Alterung zu beschreiben.

Weiterhin nimmt die Geschwindigkeit der kalendarischen Alterung aufgrund von Sättigungserscheinungen oder verringriger Reaktivität ab. Daher kann die Zeitabhängigkeit der kalendarischen Alterung mit einer Quadratwurzel der Zeit dargestellt werden.

Die nachfolgende Formel zur Berechnung der kalendarischen Alterung stammt aus den Untersuchungen von Hartmut Popp [Pop14]:

$$A_t = A_0 \cdot e^{\frac{T_B - T_0}{b}} \cdot e^{\frac{SOC - SOC_0}{c}} \cdot \sqrt{t} \quad (43)$$

$$A_t = A_0 \cdot \sqrt{\int_0^t e^{2 \cdot \left(\frac{T_B - T_0}{b} + \frac{SOC - SOC_0}{c} \right) dt}} \quad (44)$$

mit

A_t als kalendarischer Alterungsfaktor,

A_0 als Alterung unter Referenzbedingungen,

T_B als Batterie-Temperatur in K ,

T_0 als Referenztemperatur in K ,

SOC als momentaner Ladezustand,

SOC_0 als Ladezustand unter Referenzbedingungen,

t als Zeit seit Beginn des Versuchs und

b und c als Faktoren abhängig vom Zelltyp.

Die Formel (44) ist um ein Integral erweitert, um die vorherigen Zustände zu berücksichtigen. Allerdings sind die Parameter A_0 , b und c für die verwendete Zellart momentan noch unbekannt.

Die kalendarische Alterung nach [Pop14] ist zwar im Simulationsmodell implementiert, deren Parameter werden jedoch auf Null gesetzt und diese aus den oben genannten Gründen nicht berücksichtigt.

7.4.2 Parameteradaption

In einem letzten Schritt werden nun die Einflüsse der festgelegten Stressfaktoren aus Kapitel 7.2 auf die Parameter der gefundenen Näherungsfunktion $EoDV_{Modell}$ überprüft und quantifiziert.

Auch hierbei wird die Summe der kleinsten Fehlerquadrate als Optimierungsgrundlage verwendet.

Als Stressfaktoren für die zyklische Alterung wurden die Entladestromstärke und die Entladetiefe DoD festgelegt.

Im Folgenden werden die ermittelten Parameter a_1 und a_2 über den Stressfaktoren Stromstärke und DoD aufgetragen und ebenfalls eine mathematische Funktion angenähert.

Dies wird ebenfalls beispielhaft anhand der Zelle 2 der Testgruppe T1 erläutert.

Links in Abbildung 30 befindet sich eine Auftragung des Parameters a_1 über der entsprechenden Entladestromstärke und rechts ist der gleiche Parameter aufgetragen über der Entladetiefe inklusive der jeweiligen Näherungsfunktion.

Die unteren beiden Diagramme zeigen die zugehörigen Fehlerquadrate:

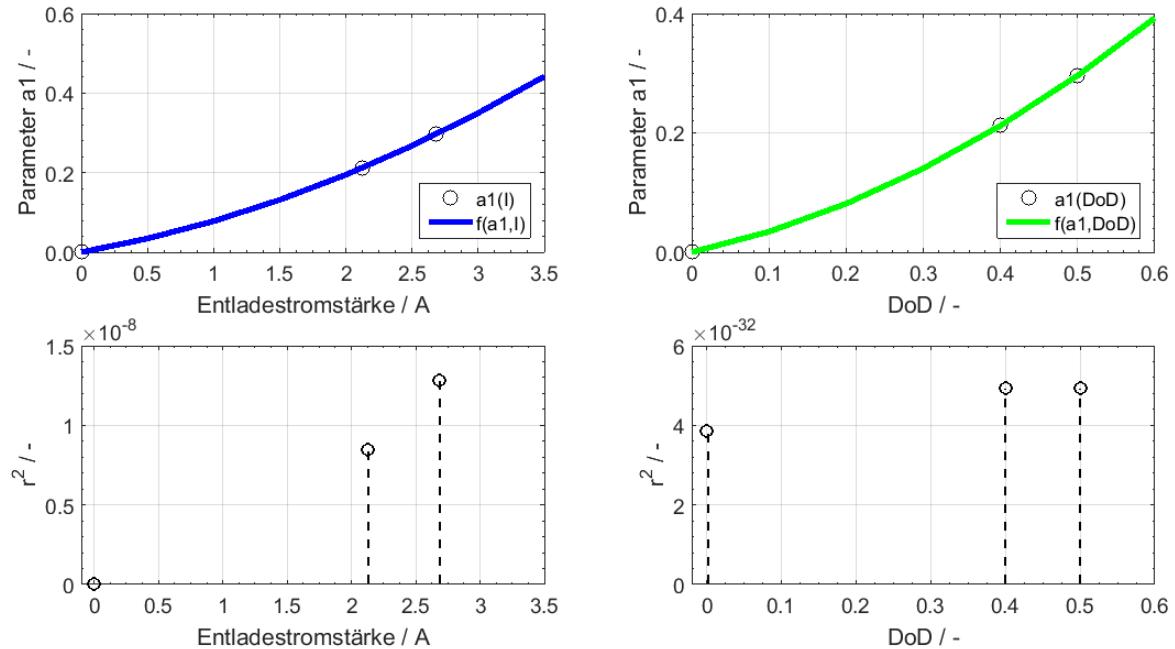


Abbildung 30: Näherungsfunktion zur Parameteradaption von a_1 in Abhängigkeit der Stressfaktoren und die entsprechenden Fehlerquadrate für die Zelle 2 der Testgruppe T1

Die beiden Näherungsfunktionen lauten:

$$a_1(I) = c_0 \cdot I^2 + c_1 \cdot I + c_2 \quad (45)$$

$$a_1(DoD) = d_0 \cdot DoD^2 + d_1 \cdot DoD + d_2 \quad (46)$$

mit folgenden Parametern:

| c_0 | c_1 | c_2 | d_0 | d_1 | d_2 |
|----------|--------|-------------------------|-------|-------|-------------------------|
| 0,048 12 | 0,1472 | $4,663 \times 10^{-17}$ | 1,55 | 0,705 | $1,965 \times 10^{-16}$ |

Tabelle 9: Übersicht der ermittelten Parameter zur Parameteradaption von a_1 in Abhängigkeit der Stressfaktoren für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1

Gleicher Vorgehen wird nun für den Parameter a_2 gezeigt:

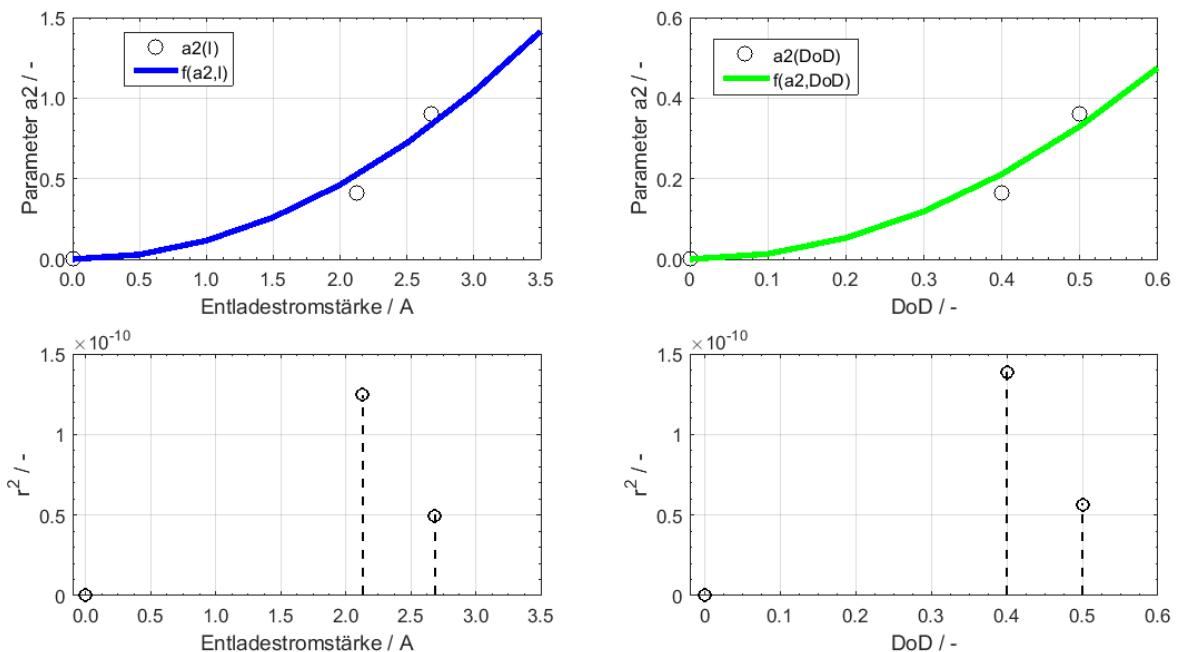


Abbildung 31: Näherungsfunktion zur Parameteradaption von a_2 in Abhängigkeit der Stressfaktoren und die entsprechenden Fehlerquadrate für die Zelle 2 der Testgruppe T1

Für a_2 lauten die Näherungsfunktionen:

$$a_2(I) = e_0 \cdot I^2 \quad (47)$$

$$a_2(DoD) = f_0 \cdot DoD^2 \quad (48)$$

mit folgenden Parametern:

| e_0 | f_0 |
|--------------|-------------|
| 0,000 011 55 | 0,000 329 9 |

Tabelle 10: Übersicht der ermittelten Parameter zur Parameteradaption von a_2 in Abhängigkeit der Stressfaktoren für eine Sony US18650VTC6 Zelle der Testgruppe T1

Die Nullpunkte der Näherungsfunktionen wurden manuell eingefügt, da physikalisch bei keinem Stromfluss keine zyklische Alterung stattfinden kann und die Parameter an diesem Punkt somit Null betragen. Weiterhin ist der Anstieg eines Polynom 2. Grades sinnvoll, da mit steigender Entladestromstärke oder steigendem DoD die Alterung überproportional zunimmt.

Allerdings sind für die Parameteradaption nur zwei experimentelle Werte des gleichen Zelltyps der Testgruppe T1 vorhanden. Daher ist die Näherungsfunktion durch drei Punkte als eine Schätzung einzustufen.

Die Validierung dieser Näherungskurven durch experimentelle Variation der Stressfaktoren sollte Teil zukünftiger Untersuchungen sein.

Außerdem korrelieren grundsätzlich die Entladestromstärke und die Entladetiefe. Eine Erhöhung der Entladestromstärke impliziert gleichzeitig eine tiefere Entladung, wenn die Entladedauer konstant bleibt. In diesem Fall soll die Entladedauer die Schattenphase des LEO simulieren und ist damit konstant.

Aus den genannten Gründen wird die Entladestromstärke als alleiniger Stressfaktor innerhalb dieser Arbeit festgelegt und nur dieser im Simulationsmodell implementiert.

Laut [Her10] beeinflussen sich die einzelnen Stressfaktoren untereinander nicht und gehen als Summe in die Alterungsfunktion ein. Dieser Zusammenhang kann zukünftig in weiteren Untersuchungen überprüft werden.

Der Parameter a_0 wurde als Konstante innerhalb eines Zelltyps interpretiert, der die Temperaturrempfindlichkeit bezüglich der Alterung angibt. Er wurde aus den vorliegenden Experimenten eines Zelltyps bei gleicher Temperatur gemittelt.

Außerdem wird der Parameter a_3 durch das Niveau der Entladeschlussspannung zu Beginn der Zyklisierung bestimmt.

8 Simulationsmodell

Das Simulationsmodell hat die Aufgabe das reale Verhalten der Zellen möglichst genau abzubilden. Es soll die Testbedingungen beinhalten und die physikalischen Auswirkungen daraus darstellen. Auf Grundlage der Simulationsergebnisse soll es möglich sein, Vorhersagen bezüglich der Zellalterung bei hohen Zyklenzahlen zu treffen.

Bei der Modell- und Parameterfindung dienen die experimentellen Ergebnisse als Grundlage. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Experimente bislang teilweise im Vergleich zum tatsächlichen Anwendungsbereich eine relativ kurze Zeitspanne abdecken. Die Modellparameter auf dieser Grundlage müssen im Langzeit-Test überprüft und validiert werden.

8.1 Modellaufbau

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Modellierung die zweite und dritte Modellkategorie, die in Kapitel 6.1 beschrieben wurden, verwendet. Das Batterie-Modell besteht aus einem elektrischen Ersatzschaltbild. Um die Batteriealterung darzustellen wurde jedoch ein mathematischer Ansatz eingesetzt.

Bei dem verwendeten Simulationsprogramm handelt es sich um „Dymola“ von „Dassault Systemes“ auf Grundlage der Modelica-Programmiersprache.

Der Modellaufbau soll nun erläutert werden:

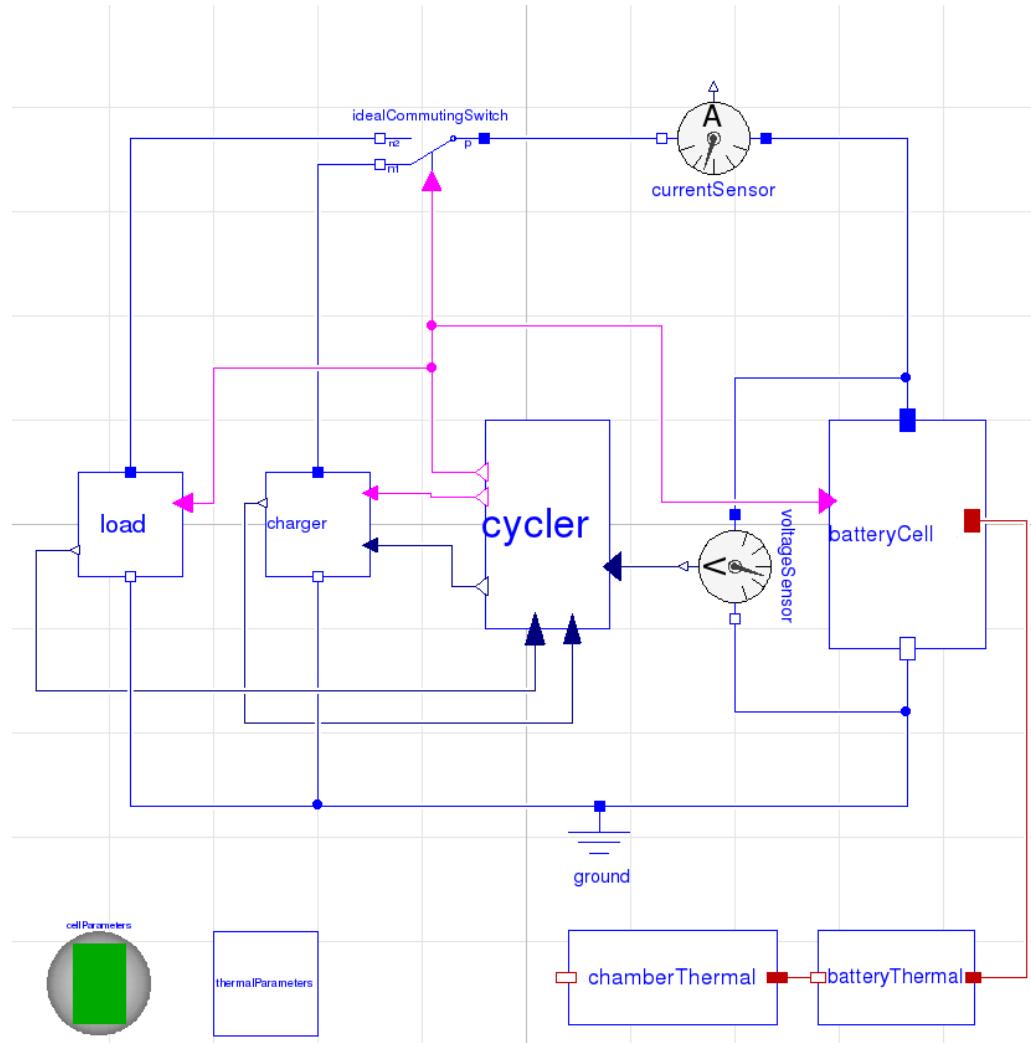


Abbildung 32: Schematischer Aufbau des Gesamtmodells

• Batterie-Modell

Die Hauptkomponenten des Batterie-Modell sind eine Spannungsquelle und ein ohmscher Widerstand.

Für den Anwendungsfall in einem Satelliten spielen Langzeiteffekte die größte Rolle und weniger der Verlauf in fein aufgelösten Zeitintervallen. Daher wurde auf die Verwendung zusätzlicher RC-Glieder verzichtet, um das Modell möglichst einfach zu halten.

Weiterhin enthält das Batterie-Modell eine Komponente, die abhängig vom Ladezustand SOC die Leerlaufspannung OCV an die Spannungsquelle übergibt. Dieser Zusammenhang zwischen SOC und OCV ist durch eine einfache Interpolationstabelle festgelegt und kann dem Datenblatt der verwendeten Zelle entnommen werden.

Außerdem befindet sich ein Block „CellCalculator“ im Batterie-Modell, in dem verschiedene Kenngrößen berechnet werden.

Des Weiteren ist hier das Alterungsmodell und die Parameteradaption zu finden. Auf diese beiden Komponenten wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

Das folgende Schema verdeutlicht den Aufbau des Batteriemodells und die Ein- und Ausgangsgrößen des Berechnungsblocks „CellCalculator“:

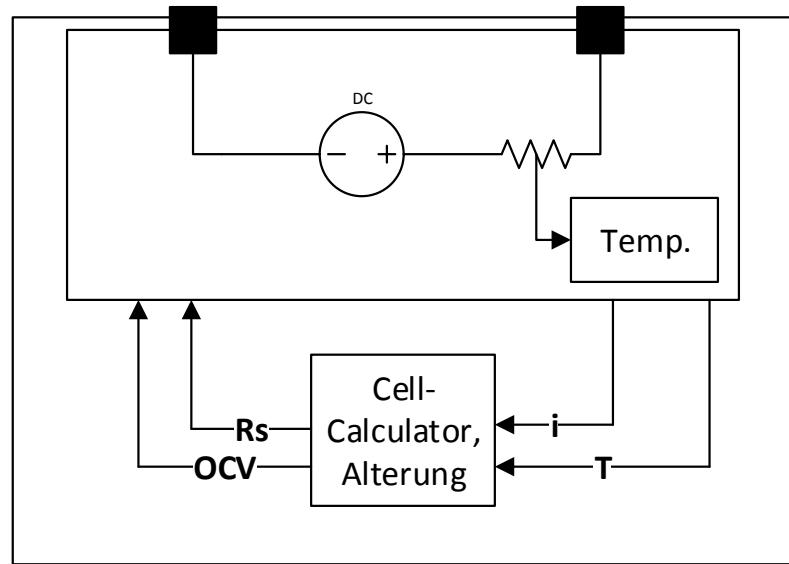


Abbildung 33: Schematischer Aufbau des Batteriemodells

Der ohmsche Widerstand ist mit dem thermischen Modell gekoppelt. Im Modell wird dies realisiert mithilfe des *Heat – ports*, der den Wärmestrom an das thermische Modell übermittelt.

Der Wärmeverlust durch den ohmschen Widerstand wird folgendermaßen berechnet:

$$R_{aktuell} = R \cdot (1 + \alpha_T \cdot (T_{Batterie} - T_{Referenz})) \quad (49)$$

$$U = R_{aktuell} \cdot i \quad (50)$$

$$P_{loss} = U \cdot i \quad (51)$$

mit

$R_{aktuell}$ als Widerstandserhöhung aufgrund einer Temperatursteigerung von der Anfangstemperatur auf die Batterietemperatur in Ω ;

R als momentaner Widerstand in Ω ;

α_T als Temperaturkoeffizient in $\frac{1}{K}$;

i als momentane Stromstärke in A ;

U als Spannungsabfall in V und

P_{loss} als Leistungsverlust in W .

Die relevanten Eingangsgrößen des „CellCalculators“ stellen die Stromstärke i und die Batterietemperatur T_B dar. Beide werden mit jeweils einem Sensor detektiert.

Die Ausgangsgrößen sind SOH , SOC , die Zyklanzahl n , die aktuelle Kapazität $C(t)$ und der aktuelle Widerstand $Rs(t)$.

Die Größen $C(t)$ und $Rs(t)$ werden mittels des Alterungsmodells bestimmt und werden im Kaptiel 8.2 näher erläutert.

Die Größen SOH , SOC und n werden folgendermaßen berechnet:

$$SOH = \frac{C(t)}{C_N} \quad (52)$$

mit

$C(t)$ als momentan verfügbare Kapazität in C und

C_N als Nennkapazität einer nicht gealterten Zelle in C .

$$SOC = \int \frac{i}{C(t)} dt \quad (53)$$

mit

i als momentane Stromstärke in A und

$C(t)$ als momentan verfügbare Kapazität in C .

$$Q_{abs} = \int |i| dt \quad (54)$$

$$n = \frac{Q_{abs}}{Ah_{cyc}} \quad (55)$$

mit

n als Zyklanzahl seit Simulationsstart,

Q_{abs} als insgesamt transferierte Ladung seit Simulationsstart in C und

Ah_{cyc} als gesamte Ladung innerhalb eines Zykluses in C .

- **Ladungskomponente**

Die Ladungskomponente besteht aus einem CC-CV-Block, angelehnt an die Komponente „CCCV“ aus der „Modelica EnergieStorage“ [ECK11].

Diese besteht aus einer Stromquelle, die zuerst mit einer konstanten Stromstärke lädt bis eine bestimmte Spannung erreicht ist. Anschließend wird der Strom entsprechend geregelt, damit die Spannung konstant bleibt.

- **Entladungskomponente**

Die Entladungskomponente stellt ebenfalls eine Stromquelle dar, die die Richtung des Stromflusses umkehrt und damit eine Last mit konstanter Stromstärke simuliert.

- **Cycler**

Die Umschaltung zwischen Ladung und Entladung passiert durch die Komponente „Cycler“, die mittels eines „RSFlipFlop“ Schalters die zwei Eingänge auf wahr oder falsch prüft und anhand dessen zwischen den beiden Signalausgängen wechselt.

Die Prüfbedingung ist jeweils die gewünschte Lade- bzw. Entladedauer, die mit der momentanen Dauer verglichen wird.

Weiterhin schließt ein Schalter je nach Ladung oder Entladung den Stromkreis zwischen Batteriemodell und der Ladungskomponente oder zwischen Batteriemodell und der Last.

- **thermisches Modell**

Das thermische Modell soll die Wärmeentwicklung in der Zelle und dessen Wärmeabgabe an die Umgebung abbilden.

Da Umgebungsbedingungen im Vakuum simuliert werden sollen, beinhaltet das thermische Modell eine Wärmeleitung innerhalb der Batterie und Wärmeübergang durch Strahlung zwischen Batterie und Umgebung.

Aufgrunddessen, dass kein ideales Vakuum in der TVC herrscht und ein gewisser Anteil an Luft vorhanden ist, wird im Modell zusätzlich zur Strahlung auch Wärmeleitung zwischen Batterie und Umgebung berücksichtigt.

Der Wärmeverlust im ohmschen Widerstand nach Formel (51) wird an das thermische Modell übermittelt. Die Batterietemperatur T_B kann anschließend durch die Wärmekapazität der Zelle bestimmt werden:

$$-P_{loss} = \frac{Q_{loss}}{t} \quad (56)$$

$$C_B \cdot dT = Q_{loss} \quad (57)$$

mit Q_{loss} als Wärmeverlust innerhalb der Batterie in J und C_B als Wärmekapazität der Batterie in $\frac{J}{K}$.

Der Wärmeleitungsstrom $\dot{Q}_{loss,L}$ innerhalb der Batterie an dessen Oberfläche kann folgendermaßen bestimmt werden (siehe Kapitel 4):

$$\dot{Q}_{loss,L} = G_{th} \cdot dT \quad (58)$$

mit

G_{th} als thermischer Leitwert in $\frac{W}{K}$ (siehe Kapitel 4.3).

Anschließend wird analog zu Formel (57) die Oberflächentemperatur der Batterie berechnet.

Der Strahlungswärmestrom berechnet sich nach folgender Formel (siehe Kapitel 4.2):

$$\dot{Q}_{loss,S} = \epsilon \cdot A_{Bat} \cdot \sigma \cdot dT^4 \quad (59)$$

mit

A_{Bat} als Batterieoberfläche in m^2 .

Die Wärmeleitung zwischen Batterie und Umgebung ist im Modell parallel zur Wärmestrahlung angeordnet und analog zu Formel (58) bestimmbar.

Schließlich kann die Umgebungstemperatur unter Berücksichtigung der Wärmeabgabe durch die Batterie ebenfalls nach Formel (57) berechnet werden.

Die verwendeten thermischen Parameter für die Implementierung im Modell sind in folgender Tabelle aufgelistet. Die Daten beziehen sich auf die verwendeten Sony US18650VTC6 Zellen:

| | Sony US18650VTC6 |
|--|---------------------|
| Leitwert Wärmeleitung Batterie / $\frac{W}{K}$ | 0,022 |
| Leitwert Wärmeleitung Kammer / $\frac{W}{K}$ | 0 |
| Umgebungstemperatur / K | 296,15 |
| Wärmekapazität Kammer / $\frac{J}{K}$ | 60.000.000 |
| Wärmekapazität Batterie (innen) / $\frac{J}{K}$ | 22 |
| Wärmekapazität Batterie (Oberfläche) / $\frac{J}{K}$ | 22 |
| Strahlungsfaktor Gr = $\epsilon \cdot A / m^2$ | 0,004 |
| Temperaturkoeffizient $\alpha_T / \frac{1}{K}$ | 0,0004 |

Tabelle 11: Parameter des thermischen Modells

8.2 Alterungsmodell der Simulation

Das Alterungsmodell der Simulation enthält die Funktionen und Parameteradaptionen, die im Kapitel 7.4 entwickelt wurden.

Der systematische Aufbau des Blocks „AgingModel“ ist in folgender Abbildung zu sehen:

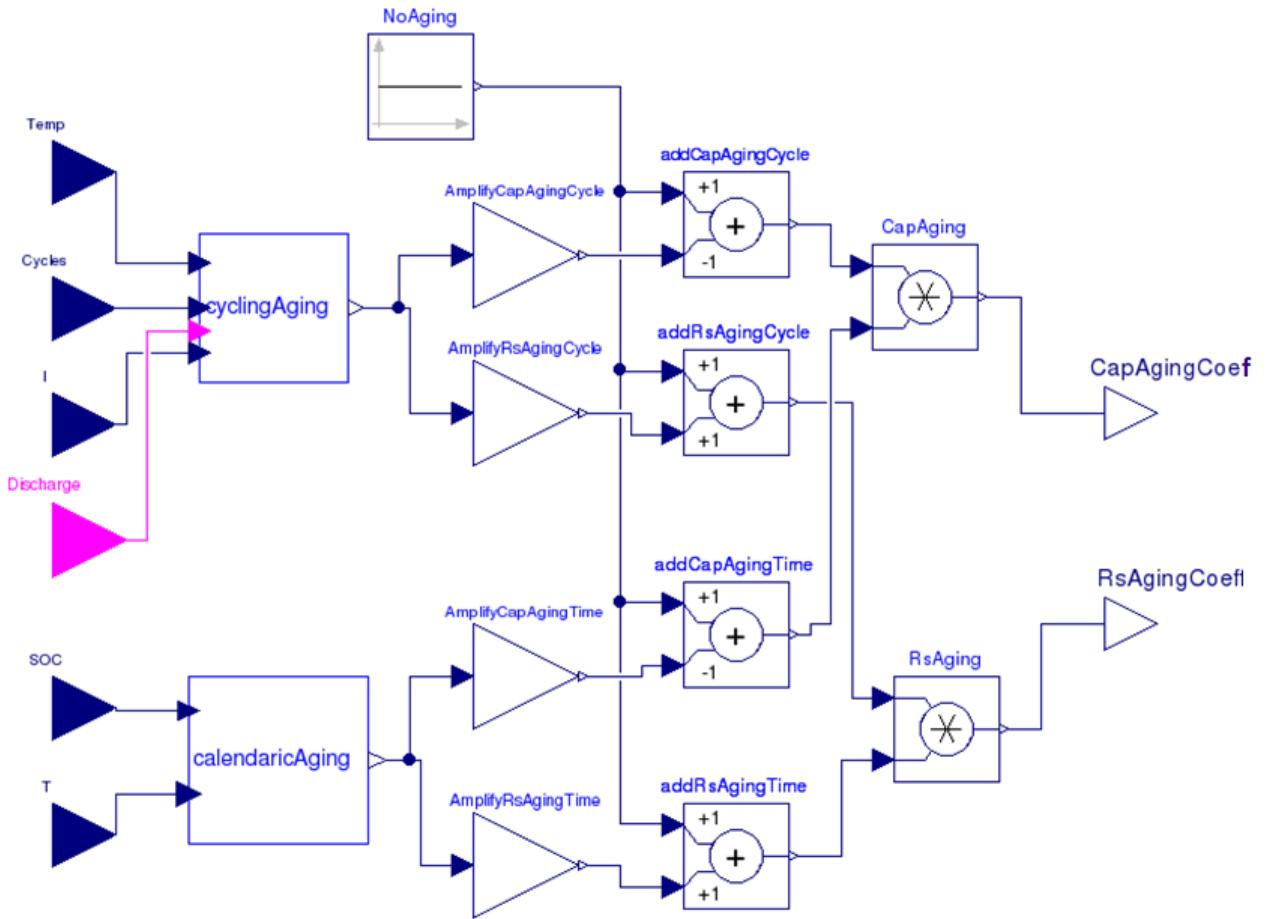


Abbildung 34: Aufbau des Alterungsblocks der Simulation

8.2.1 Kalendarische Alterung

Die kalendarische Alterung wird implementiert nach der Funktion aus [Pop14]. Jedoch werden die Parameter genullt und es werden dadurch keine Einflüsse der kalendarischen Alterung in den Simulationsergebnissen berücksichtigt. Die Alterung wird im Modell für den Widerstand R_s und für die Kapazität Cap berechnet.

$$A_t = A_0 \cdot \sqrt{\int_0^t e^{2 \cdot \left(\frac{T_B - T_0}{b} + \frac{SOC - SOC_0}{c} \right) dt}} \quad (60)$$

mit

$A_t = 0$ als kalendarischer Alterungsfaktor,
 $A_0 = 0$ als Alterung unter Referenzbedingungen,
 T_B als Batterie-Temperatur in K ,
 T_0 als Referenztemperatur in K ,
 SOC als momentaner Ladezustand,
 SOC_0 als Ladezustand unter Referenzbedingungen,
 t als Zeit seit Beginn der Simulation und
 b und c als Faktoren abhängig vom Zelltyp.

Weiterhin kann A_t durch einen Multiplikationsfaktor $\alpha_{cap,t}$ und $\alpha_{rs,t}$ verstärkt oder abgeschwächt werden.

Anschließend wird dieser Alterungsfaktor vom ungealterten Zustand, also 1, im Fall von R_s hinzugezählt und im Falle von Cap abgezogen.

$$Cap_t = 1 - (A_t \cdot \alpha_{cap,t}) \quad (61)$$

$$Rs_t = 1 + (A_t \cdot \alpha_{rs,t}) \quad (62)$$

8.2.2 Zyklische Alterung

Die Vorgehensweise der Berechnung der zyklischen Alterung besteht aus den gleichen Schritten, wie bei der kalendarischen Alterung. Die Funktion zur Berechnung des Alterungsfaktors A_n wurde in Kapitel 7.4.1 diskutiert.

$$A_n = e^{\left(\frac{-a_0}{T}\right)} \cdot \log(n) + a_1 \cdot e^{(a_2 \cdot n)} \quad (63)$$

mit

A_n als Alterungsfaktor,
 n als Zyklenzahl,
 T als Zelltemperatur in K und
 a_0 bis a_2 als Parameter.

A_n wird ebenfalls durch die Faktoren $\alpha_{cap,n}$ und $\alpha_{rs,n}$ verstärkt oder abgeschwächt. Dieser Wert wird vom ungealterten Zustand abgezogen bzw. addiert.

$$Cap_n = 1 - (A_n \cdot \alpha_{cap,n}) \quad (64)$$

$$Rs_n = 1 + (A_n \cdot \alpha_{rs,n}) \quad (65)$$

Im Anschluss werden die beiden Größen der zyklischen und kalenderischen Alterung miteinander multipliziert, um einen gesamten Alterungsfaktor bezüglich Rs und Cap zu erhalten:

$$\beta_{Cap} = Cap_t \cdot Cap_n \quad (66)$$

$$\beta_{Rs} = Rs_t \cdot Rs_n \quad (67)$$

Der Wertebereich von β_{Cap} liegt zwischen 0 und 1 und β_{Rs} besitzt einen Wert größer 1.

In einem letzten Schritt werden die beiden Alterungsfaktoren mit den ursprünglichen Kenndaten der Kapazität Cap_0 und des Innenwiderstands Rs_0 zu Beginn der Messungen multipliziert.

Man erhält nun die alterungsabhängigen Größen $C(t)$ und $Rs(t)$:

$$C(t) = Cap_0 \cdot \beta_{Cap} \quad (68)$$

$$Rs(t) = Rs_0 \cdot \beta_{Rs} \quad (69)$$

8.2.3 Parameteradaption innerhalb des Modells

Die Abhängigkeit der Parameter von den Stressfaktoren wurde im Kapitel 7.4.2 behandelt. Dessen Ergebnisse werden im Block „Parameteradaption“, der sich innerhalb des Blocks „cyclingAging“ befindet, implementiert.

Die Eingangsgrößen zur Parameterberechnung sind die aktuelle Stromstärke i und eine Größe, die angibt, ob sich die Simulation momentan im Entlade- oder im Ladeprozess befindet.

Die Parameteradaption soll demnach bei Änderung der Entladestromstärke die Parameter a_1 und a_2 nach Formel (45) und (47) neu berechnen. Dies erfolgt durch Ersetzen der vorherigen Entladestromstärke durch den aktuellen Wert I_{akt} innerhalb der beiden genannten Formeln.

$$a_1(I_{akt}) = c_0 \cdot I_{akt}^2 + c_1 \cdot I_{akt} + c_2 \quad (70)$$

$$a_2(I_{akt}) = e_0 \cdot I_{akt}^2 \quad (71)$$

Die Berechnung innerhalb des Simulationsmodells wird in einem Beispielcode (Listing 2 im Anhang) verdeutlicht.

9 Simulationsergebnisse

Die Simulation beinhaltet die experimentellen Parameter, die sich durch die Versuchsbedingungen der Testgruppe „T1“ (siehe Testmatrix 6) ergeben.

Die experimentellen Vergleichswerte stammen von der Zelle 2 der Testgruppe „T1“ und des Herstellers SonyUS18650VTC6, die sich in der TVC und in einer 2S-Konfiguration befindet.

Nachfolgend werden die experimentellen und simulativen Werte bezüglich der Größen EoDV, Zelltemperatur, Innenwiderstand und SoH miteinander verglichen.

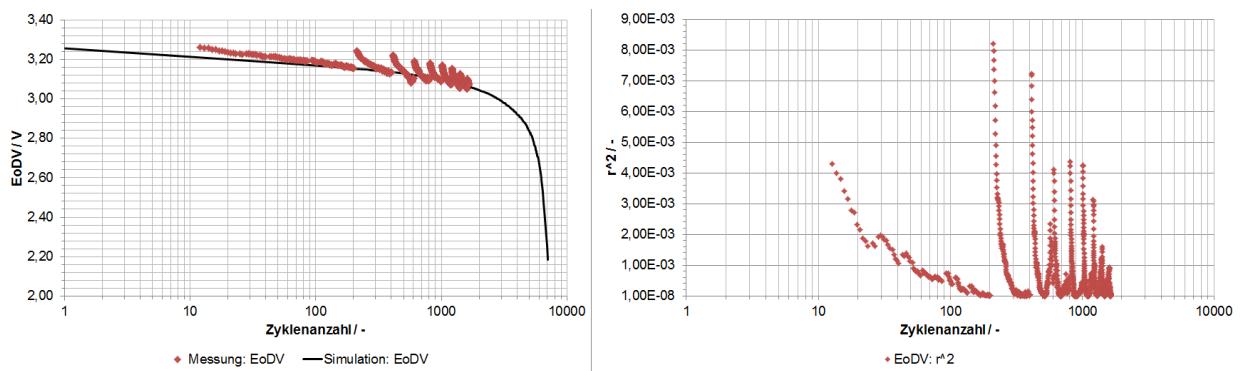


Abbildung 35: Entladeschlussspannung der Messung und Simulation im Vergleich

Der Verlauf der Entladeschlussspannung wird durch die Simulation gut abgebildet. Dies ist anhand der Fehlerquadrate nach zu vollziehen, die sich in einer Größenordnung zwischen 10^{-3} und 10^{-8} befinden. Die Abweichungen im Bereich 10^{-3} , z.B. bei den Zyklenzahlen 10 bis 60, ergeben sich aufgrund des anfänglich höheren Niveaus der EoDV durch den Referenzzyklus.

Das Augenmerk ist jedoch auf die schlechtesten EoDV als limitierender Faktor zu legen. Dieses untere Niveau der EoDV stimmt zwischen Simulation und Messung sehr gut überein.

Außerdem kann anhand dieser Simulationskurve eine Prognose bezüglich der möglichen Zyklenanzahl dieser Zelle unter diesen Testbedingungen abgegeben werden.

Wird die Spannungsuntergrenze der Zelle auf einen Wert von 2,5 V festgelegt, sind laut Simulation 6500 Zyklen möglich. Dies entspricht einer Dauer von einem Jahr und ein bis zwei Monaten im Orbit. Das Ziel einer ein- bis zwei-jährigen Missionsdauer wäre also laut des Alterungsmodells möglich.

Weiterhin geht die Simulation von einem DoD von 50% für die gesamte Zyklisierung aus, der jedoch in einer realen Mission mit der Zeit reduziert werden würde. Aufgrunddessen

sind also eventuell mehr als 7000 Zyklen möglich.



Abbildung 36: Differenztemperatur am Ende der Entladung (EoD) zwischen Zelle und Umgebung der Messung und der Simulation im Vergleich

Die Differenztemperatur zwischen Zelle und Umgebung steigt laut Simulation bei wachsender Alterung stark an. In der Simulation wurde die Umgebungstemperatur konstant bei 23 °C festgelegt. Die reale Umgebungstemperatur während des Versuchs lag zu Beginn der Zyklisierung aufgrund der Witterung deutlich unter diesem Wert bei ca. 19 °C. Bei ca. 200 Zyklen stieg die Umgebungstemperatur auf ca. 21 bis 23 °C an. Aufgrunddessen liegt die Differenztemperatur zu Beginn der Messung auf einem höheren Niveau.

In Kapitel 4.3 wurden experimentelle und rechnerische Werte für die thermischen Parameter des Modells $G_{th,L}$ und $G_{th,S}$ bestimmt. Die Simulation einer Abkühlkurve liefert eine gute Übereinstimmung der experimentellen und simulativen Zelltemperatur und des abgegebenen Wärmestroms unter Verwendung dieser ermittelten Parameter.

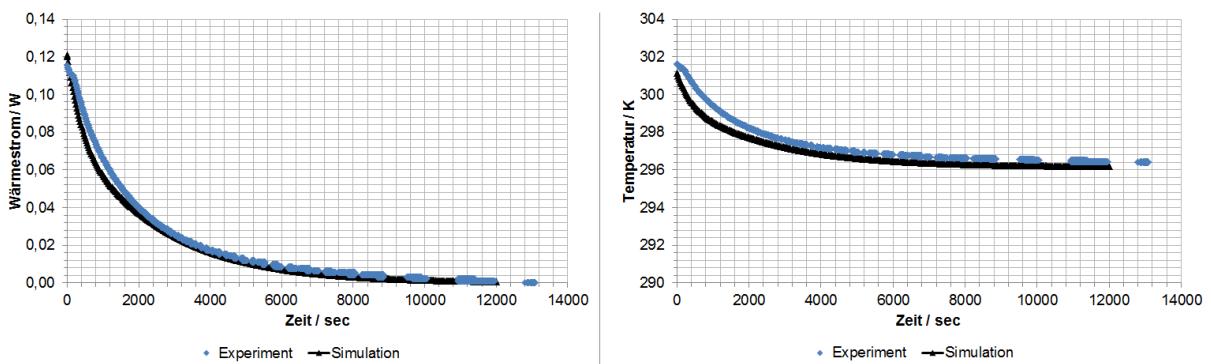


Abbildung 37: Experimentelle und simulative Messdaten der Abkühlkurve im Vergleich

Die thermischen Simulationswerte können zukünftig verbessert werden, durch weitere Messungen, die den Anteil an Wärmestrahlung und an Wärmeleitung detaillierter erfassen und die thermischen Parameter der Zelle genauer bestimmen. Außerdem soll durch ein erweitertes Pumpensystem ein besseres Vakuum erzeugt werden, welches den Einfluss der Wärmeleitung zwischen Batterie und Umgebung weiter senken kann.

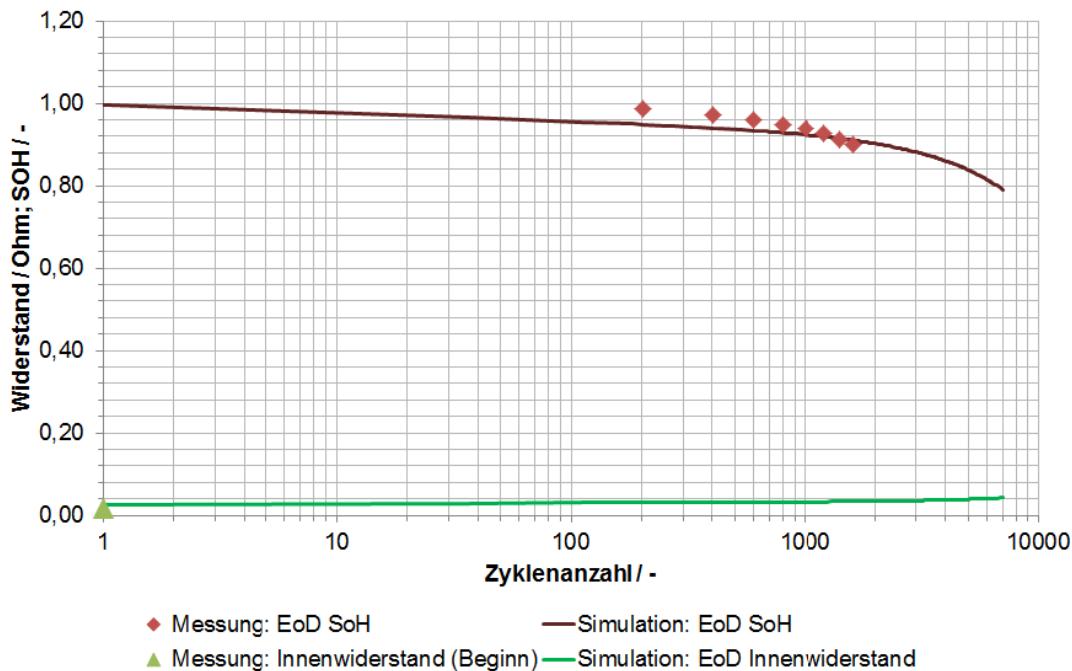


Abbildung 38: Vergleich der experimentellen und simulativen Messdaten am Ende der Entladung (EoD) des Innenwiderstands und des SoH

Eine Innenwiderstandsmessung wurde bisher bezüglich der betrachteten Zelle nur zu Beginn der Zyklisierung durchgeführt. Der aktuelle Innenwiderstand dieser Zelle ist nicht bekannt. Laut Simulation beträgt der aktuelle Innenwiderstand ca. $0,03\Omega$. Dies würde bisher etwa eine Verdopplung bezüglich des Anfangswiderstands von ca. $0,018\Omega$ bedeuten.

Der SoH wird im Modell aus der aktuellen Kapazität und der Nennkapazität berechnet. Der prinzipielle Verlauf wird durch die Simulation abgebildet, jedoch ist die Alterung bezüglich der Kapazität der Simulation etwas optimistischer als in Realität.

Insgesamt jedoch ist die Entladeschlussspannung der Zelle der limitierende Faktor, da bei Erreichen der Spannungsuntergrenze von 2,5 V laut Simulation der SoH über 0,7 liegt und damit keinen kritischen Wert von 0,6 erreicht.

10 Zusammenfassung

Die Alterung von Akkumulatoren ist eine wichtige Größe, um die Energieversorgung von Systemen entsprechend auszulegen.

Das Anwendungsgebiet in einem Satelliten stellt besonders hohe Ansprüche an eine gute Zyklensfestigkeit und Wartungsfreiheit seiner Energieversorgung.

Aus diesen Gründen wurden Lithium-Ionen Zellen als Energiespeicher für die genannte Anwendung ausgewählt. Diese Technologie bietet im Vergleich zu anderen, momentan verfügbaren Zelltypen eine hohe Leistungs- und Energiedichte und eine gute Zyklensfestigkeit. Weiterhin zeigen sie weltweit in einer Vielzahl an weiteren Anwendungsgebieten eine gute Verlässlichkeit.

Um die Grenzen dieser Zellart bezüglich ihrer Alterung zu charakterisieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente mit Zellen unterschiedlicher Hersteller und unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Experimente gelegt, die in einer Thermal-Vakuum-Kammer zyklisiert wurden, um die Weltraumbedingungen möglichst gut zu simulieren.

Auf Grundlage dieser Messergebnisse wurde ein Alterungsmodell entwickelt. Außerdem wurde mithilfe des Simulationsprogramms „Dymola“ ein Batteriemodell implementiert, das anpassbare Testbedingungen sowie das Alterungsmodell beinhaltet. Dieses soll den Verlauf von verschiedenen Größen, wie z.B. die Entladeschlussspannung, den SoH, die Zelltemperatur oder den Innenwiderstand, darstellen und die mögliche Zyklanzahl bei den jeweiligen Testbedingungen prognostizieren.

Ein Teil der experimentellen Untersuchungen bestanden darin, den Einfluss einer 2S-Konfiguration, der Temperatur, des DoD, der Entladestromstärke und eines Vollzykluses auf die Batteriealterung zu klären.

Für die Entwicklung des Alterungsmodells wurde das Augenmerk auf die zyklische Alterung gelegt. Die kalendarische Alterung spielt in einem Satelliten, in dem die Zellen ständig zyklisiert werden, eine untergeordnete Rolle und wurde deshalb vernachlässigt.

Im Simulationsmodell wurde allerdings die kalendarische Alterung nach [Pop14] implementiert, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Unter einigen möglichen Alterungsfunktionen, die die zyklische Batteriealterung beschreiben, wurde die Funktion (39) ausgewählt.

Diese bildet die experimentellen Ergebnisse der getesteten Zellen der Art „Sony US18650

VTC6“, sowie „Sanyo NCR18650B“ in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C gut ab. Bei einer Zyklisierung bei 0 °C ist die Modellalterung bezüglich der Entladeschlussspannung etwas pessimistischer als die Experimente zeigen. Dieser Temperaturbereich ist jedoch für die Satellitenanwendung aufgrund des Heiz- und Kühlsystems weniger relevant.

Als Grundlage für die Annäherung der Funktion an die Messergebnisse wurde der Verlauf der Entladeschlussspannung benutzt, da dieser den wichtigsten Faktor der Batteriealterung darstellt.

Einflussgrößen innerhalb der Alterungsfunktion sind die Zelltemperatur und die Zyklanzahl.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Funktionsparameter von der Entladestromstärke und der Entladetiefe DoD untersucht. Da beide miteinander korrelieren, wurde die Entladestromstärke als Einflussfaktor auf die Parameter ausgewählt.

Durch eine Parameteradaption, die ebenfalls im Simulationsmodell implementiert wurde, können diese bei Änderung der Stromstärke neu berechnet werden.

Weiterhin bilden die Simulationsergebnisse den Verlauf der Entladeschlussspannung der „Sony US18650VTC6“ Zellen, die in der Thermal-Vakuum-Kammer zyklisiert werden, gut ab.

Mithilfe der durchgeführten Simulationen, ist eine Prognose bezüglich der Alterung der Zellen, die in der Thermal-Vakuum-Kammer zyklisiert werden, möglich.

Laut dieser Simulationsergebnisse ist eine Missionsdauer von ca. einem Jahr und 2 Monaten unter den verwendeten Testbedingungen möglich bis zur Erreichung einer Spannung von 2,5 V.

11 Ausblick

Das entwickelte Alterungsmodell kann einen Trend des Batterieverhaltens über eine große Zyklenzahl prognostizieren. Allerdings müssen die Alterungsfunktion und ihre Parameter weiterhin im Langzeittest überprüft und validiert werden.

Durch zukünftige Messungen mit einem größeren Bereich an verschiedenen Entladestromstärken, kann die Parameteradaption eventuell verbessert werden, da die bisherige Adaption anhand weniger Messpunkte entwickelt wurde.

Außerdem kann die Parameteradaption um den Einfluss der Entladetiefe DoD erweitert werden.

Weiterhin ist eine Erweiterung der Thermal-Vakuum-Kammer um ein Heiz- und Kühlssystem geplant, um die Zellen bei einer Temperatur zu halten, bei der das Spannungsniveau am höchsten liegt.

Um eine größere Höhe über der Erde bezüglich des Drucks innerhalb der Thermal-Vakuum-Kammer zu simulieren, steht außerdem die Erneuerung des Pumpensystems in Planung.

12 Quellenverzeichnis

- [BaS17] BASYTEC, GmbH: *Ladung von elektrochemischen Akkumulatoren - Grundlagen, Kennlinien, Alterung.* <http://www.basytec.de/ladung/ladung.html>. Version: 2017
- [Ben13] BEN SCH, Prof. Dr. W. ; KIEL, Universität (Hrsg.): *Interkalationschemie.* <http://www.ac.uni-kiel.de/de/bensch/forschungsgebiete/interkalationschemie>. Version: 2013
- [Ber14] BERGER, VDMA R.: *Statista*. 2014
- [CPL⁺08] CHAN, Candace K. ; PENG, Hailin ; LIU, Gao ; MCILWRATH, Kevin ; ZHANG, Xiao F. ; HUGGINS, Robert A. ; CUI, Yi ; NANOTECHNOLOGY, Nature (Hrsg.): *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. 2008
- [DLR16] DLR: *Interner Bericht*. 2016
- [Dvo13] DVORAK, D. ; WIEN, FH T. (Hrsg.): *Entwicklung eines multiphysikalischen Lithium-Ionen Batteriemodells*. Österreich, 2013
- [ECK11] EINHORN, Dr. M. ; CONTE, Dr. Fiorentino V. ; KR AL, Dr. C.: Modelica EnergyStorage. (2011)
- [Ee12] ENERGIEWIRTSCHAFT E.V., Forschungsstelle für: *Batteriemessungen im Rahmen des Projekts AZE*. 2012
- [Ene12] ENERGY, Company: *Panasonic NCR18650B Datenblatt*. 2012
- [Fun02] FUNKE, Prof. Dr. K.: Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie-Impedanzspektroskopie. In: *Institut für Physikalische Chemie Münster* (2002)
- [FW17] FRIEDRICH, Prof. Dr. K. A. ; WAGNER, Dr. N. ; UNIVERSITÄT STUTTGART, IES (Hrsg.): *Skript zur Vorlesung: Elektrochemische Energiespeicherung in Batterien*. 2016/17. – 44 S.
- [Gri14] GRIMSMANN, Florian ; ULM, Daimler AG R. (Hrsg.): *Auswirkungen des La- deprofils auf das Lithium-Plating-Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen*. 2014
- [Hah] HAHN, Prof. U.: *Wärmetransport; Fachhochschule Dortmund*
- [Hel12] HELFRICH, T.: *Structure of a cylindrical battery.* <http://www.>

- autowallpaper.de/Wallpaper/images/Porsche/Porsche-Hybrid/
Porsche-Hybrid-.jpg. Version: 2012
- [Her10] HERB, Frieder ; ULM, Universität (Hrsg.): *Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen Batterien und PEM-Brennstoffzellen und deren Einfluss auf die Eigenschaften von daraus bestehenden Hybrid-Systemen*. 2010
- [Jet17] JETZSCHMANN, Michael ; DLR (Hrsg.): *S2TEP- System Requirements Document*. 2017
- [JW06] JOSSEN, A. ; WEYDANZ, W. ; VERLAG, Reichardt (Hrsg.): *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Deutschland: UBooks, 2006
- [KJ] KEIL, Peter ; JOSSEN, Andreas ; ENERGIESPEICHERTECHNIK, Technische Universität München; L. e. (Hrsg.): *Aufbau und Parametrierung von Batteriemodellen*
- [Kor13] KORTHAUER, Reiner ; VIEWEG, Springer (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Vieweg, 2013. – 20–30;110 S.
- [MB14] MACDONALD, Malcolm ; BADESCU, Viorel ; VERLAG, Springer (Hrsg.): *International Handbook of Space Technology*. 2014
- [MF11] MESSERSCHMIDT, Ernst ; FASOULAS, Stefanos ; VERLAG, Springer (Hrsg.): *Raumfahrtssysteme*. 2011
- [NDI] NORMUNG DEUTSCHES INSTITUT für: *DIN 41 772*
- [Pop14] POPP, Hartmut ; WIEN, MPA (Hrsg.): *Einfluss von Vehicle to Grid Applikationen auf die Alterung von Lithium-Ionen Batterien*. 2014
- [Reu12] REUTER, Alexander: *ENSO-Blog: Elektromobilität: Batterien an der HTW Dresden auf dem Prüfstand*. <http://www.enso-blog.de/elektromobilitat-batterien-an-der-htw-dresden-auf-dem-prufstand>. Version: 2012
- [RS17] ROHDE, Lei; Zhao; Ziebert; U. ; SEIFERT ; APPLIED MATERIALS-APPLIED MATERIALS PHYSICS, KIT Institute o. (Hrsg.): *Experimental Analysis of thermal Runaway in 18650 Cylindrical Li-ion Cells Using an Accelerating Rate Calorimeter*. 2017. – Table 3. Thermal runaway test results of 18650 Li-ion cells with different cathode materials S.
- [Sch15] SCHULTE, Dominik ; ISEA, Band 7. d. (Hrsg.): *Modellierung und experi-*

- mentelle Validierung der Alterung von Blei-Säure Batterien durch inhomogene Stromverteilung und Säureschichtung. 2015
- [Sch16] SCHMIDT, Sven ; DLRBAT, Projekt (Hrsg.): *Sub-System Detailed Design Small/Compact Satellite Battery - S/CSB-01 TT-ESI-SSDD-001-2016*. 2016
- [Son15] SONY, Energy Devices C.: *Lithium Ion Rechargeable Battery Technical Information US18650VTC6*. 2015
- [Waga] WAGNER, Dr. N. ; STUTTGART, DLR (Hrsg.): *Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)*
- [Wagb] WAGO, GmbH K.: *Wago-Speedway 767 Handbuch*
- [ZLHH] ZINTH, Veronika ; LÜDERS, Christian von ; HOFMANN, Michael ; HATTENDORFF, Johannes ; FORSCHUNGS-NEUTRONENQUELLE HEINZ MAIER-LEIBNITZ, Technische Universität M. (Hrsg.): *Forscher beobachten das Phänomen Lithium-Plating.* <https://www.frm2.tum.de/aktuelles-medien/presse/newsarchiv/news-single-view/article/forscher-beobachten-das-phaenomen-lithium-plating/>

Danksagung

Zu Beginn möchte ich Herrn Prof. Friedrich meinen Dank aussprechen für die Betreuung und die Ermöglichung der Ausarbeitung meiner Masterarbeit am DLR.
Außerdem gilt besonderer Dank meinen Betreuern Sven Schmidt und Andre Suchaneck für die freundliche Unterstützung und Hilfe während meiner gesamten Zeit am DLR.
Schließlich danke ich ganz besonders meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich in langen Prüfungsphasen unterstützt haben.

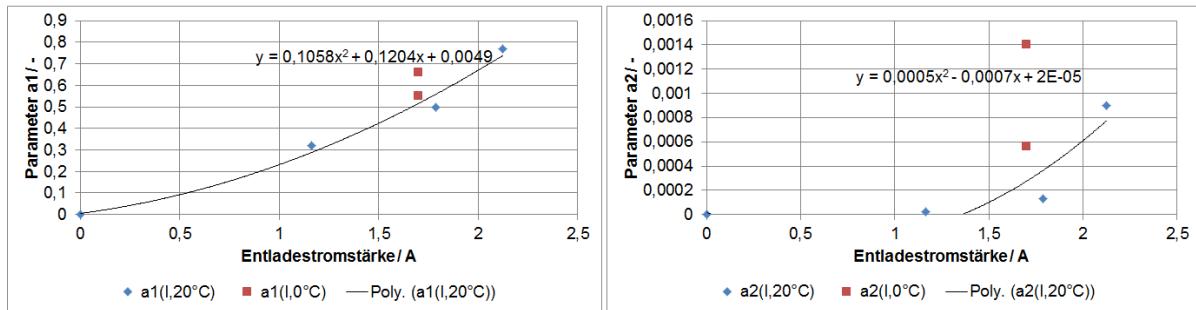
Anhang

| Batterietyp | | DoD/% | Lade-schluss-spannung /V | Lade-dauer /min | Entlade-dauer /min | Lade-strom /A | Entlade-strom /A | |
|------------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|--|
| SonyUS18650VTC6 | | TVC, variable Temperatur | | | | | | |
| 3 Zel- len T1 | Alterungs- zyklus | 50 | 4,0 | 55 | 35 | 1,8 | 2,68 | |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | 150 | bis 2,0V | 3 | 0,6 | |
| SonyUS18650VTC6 | | Klimakammer 20°C | | | | | | |
| 3 Zel- len T2 | Alterungs- zyklus | 40 | 4,0 | 55 | 35 | 1,4 | 2,125 | |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,0V | 1,5 | 1,5 | |
| SanyoNCR18650B | | Klimakammer 20°C | | | | | | |
| 1 Zel- len T3 | Alterungs- zyklus | 20 | 4,0 | 70 | 35 | 0,65 | 1,165 | |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 | |

| | | | | | | | |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|-----|----|----------|-------|-------|
| 1 Zel- le T4 | Alterungs- zyklus | 30 | 4,0 | 70 | 35 | 1,043 | 1,787 |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 |
| 3 Zel- len T5 | Alterungs- zyklus | 40 | 3,9 | 55 | 35 | 1,4 | 2,125 |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 |
| PanasonicNCR18650B | | Klimakammer 20°C | | | | | |
| 3 Zel- len T3 | Alterungs- zyklus | 20 | 4,0 | 70 | 35 | 0,65 | 1,165 |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 |
| 3 Zel- le T4 | Alterungs- zyklus | 30 | 4,0 | 70 | 35 | 1,043 | 1,787 |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 |
| SanyoNCR18650B | | Klimakammer 0°C | | | | | |
| 3 Zel- len T6 | Alterungs- zyklus | 20 | 4,0 | | 24 | 1,7 | 1,7 |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 |

| | | | | | | | |
|------------------------|----------------------|-----|-----|--|----------|-----|-----|
| 3 Zel- len T7 | Alterungs- zyklus | 40 | 4,0 | | 35 | 1,7 | 1,7 |
| | Referenz- zyklus | 100 | 4,2 | | bis 2,5V | 1,7 | 1,7 |

Tabelle 12: Übersicht der Versuchsbedingungen aller durchgeföhrten Tests

Abbildung 39: Näherungsfunktion zur Parameteradaption von a_1 und a_2 in Abhängigkeit der Entladestromstärke für Sanyo NCR18650B Zellen

-
- 1 Speicherung der Daten Spannung, Stromstärke, Zeit mit 1Hz;
 2
 3 Start Referenzzyklus unter Standardbedingungen mit:
 4 Charge: CC-CV mit 3000mA (=1C) bis 4,2V und cut-off 2,5h;
 5 Discharge: CC mit 600mA (=0,2C) und cut-off 2,0V;
 6
 7 Start Testzyklus mit:
 8 Charge: CC-CV mit 1800mA (=0,6C) bis 4,0V und cut-off 55min;
 9 Discharge: CC mit 2680mA (=0,89C) und cut-off 35min;
 10 Anzahl Testzyklen: 200;
 11
 12 Anzahl Referenzzyklen: 10;
-

Listing 1: Testplan für die Zyklisierung in der TVC für Batterien der Art Sony US18650VTC6

```
1 Eingangsgroesse Discharge
2 Eingangsgroesse i
3
4 Ausgangsgroesse a1
5 Ausgangsgroesse a2
6
7 Wenn Discharge=true und i = andere Entladestromstaerke dann
8     a1 = c_0 * i^2 + c_1 * i + c_2           'Anpassen der Parameter
9     a2 = e_0 * i^2
10 Sonst
11     a1 = c_0 * (i_vorher)^2 + c_1 * (i_vorher) + c_2   'vorherige Parameter
12     a2 = e_0 * (i_vorher)^2
13 Ende
```

Listing 2: Berechnung der Parameter a1 und a2 innerhalb des Alterungsmodells der Simulation