



---

DIPLOMARBEIT

Temperaturabhängige Modellierung von Traktionsbatterien für Fahrzeuge  
mit Lithium-Ionen-Technologie

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing.)  
unter der Leitung von

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gawlik  
Dipl.-Ing. Dominik Fasthuber

Institut für Energiesysteme und Elektrische Antriebe

eingereicht an der

Technischen Universität Wien  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

von

Michael Wögerer BSc.  
9526122  
Pulverturm-gasse 7/54 B  
1090 Wien

Wien, im August 2017

---

**Arbeitsgruppe für Elektrische Anlagen**

A-1040 Wien, Gusshausstr. 25, Internet: <http://www.ea.tuwien.ac.at>

## Danksagung

*Jede Strategie reicht bis zur ersten Feindberührung.* Helmuth Graf von Moltke hat diesen Satz mit großer Sicherheit nicht über das Abfassen einer wissenschaftlichen Arbeit verfasst, sondern damit wohl eher militärische Planung umschrieben, trotz alledem weist dieser Satz noch Generationen später auf die Probleme und Umsetzungen einer umfangreicheren Aufgabe hin, wenn auch in einem etwas prosaischerem Kontext als dem der Kriegsführung.

Geplant, versucht, verworfen, wieder geplant, gleich verworfen, (verzweifelt). Dass trotz aller Rückschläge nun doch eine fertige Arbeit zu Buche steht, ist der Verdienst vieler, denen an dieser Stelle Platz für aufrichtigen Dank und angemessen eingeräumt werden soll.

Mein aufrichtiger Dank gilt Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gawlik, der mir dieses Thema ermöglichte und unter dessen Ägide Ich die Arbeit verfassen durfte. Unkompliziert, jederzeit erreichbar, fernab aller bürokratischer Hürden und Barrieren, so durfte Ich die Mitarbeiter des Institutes für Energiesysteme und Elektrische Antriebe während des Verfassens der Arbeit erleben. Hervorheben darf Ich dabei meine beiden Betreuer Dipl.-Ing. Markus Litzlbauer und Dipl.-Ing. Dominik Fasthuber, die jederzeit für mich greifbar waren und bei Fragestellungen, Problemen und Zielsetzungen stets hilfsbereite und hochkompetente Guides durch den Dschungel der Masterarbeit waren.

Mein besondere Dank gilt meinen Eltern Bruno und Elisabeth Wögerer, die stets aufmunternd und in Krisenzeiten unterstützend auf mich einwirkten. Ohne Eure stete Unterstützung wäre diese Arbeit nie entstanden!

Meiner Lebensgefährtin Helga Schwarzenauer gebührt besonderer Dank, dass sie mir stets die Mühen des Alltages abnahm und mich mit sehr viel Geduld und Verständnis durch dieses letzte akademische Etappe begleitete.

Ein abschließender Dank gilt meinem Bruder Wolfgang Wögerer. Danke, dass Du den 24/7 Support für Fragen bezüglich Programmierung gegeben hast!

Mein allerletzter Dank geht an meinen Freund Mag. Dieter Sturm, welcher in der Woche der Drucklegung seine Zeit meinen überzahlreichen Grammatikanfragen hochkompetent widmete.

## Zusammenfassung

Die Welt der Elektromobilität, nicht nur im Bereich der Antriebstechnik, sondern auch in den weit verzweigten Gebieten der Computertechnik, der Hörgerätetechnik, der Telekommunikation u.a. wäre ohne den Siegeszug der Lithium-Ionen-Technologie in dieser Rasanz undenkbar.

Die vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit Lithium-Ionen Batterien im Bereich der Antriebstechnik. Aufbauend auf grundlegende physikalische Zusammenhänge, die unabdingbar für das Verstehen und Nachvollziehen der simulierten Batterieparameter sind, folgt eine Übersicht über Traktionsbatterien, welche einen kurzen Einblick in Aufbau sowie Antriebs- und Ladekonzepte bieten soll.

Der Standardladevorgang einer Lithium-Ionen-Batterie entspricht dem Laden mit konstanter Stromstärke (*engl. Constant Current*) bis zum Erreichen einer definierten Spannung, ab dieser wird die Batterie mit konstanter Spannung (*engl. Constant Voltage*) weitergeladen bis zum Erreichen des Ladeabschlusses. Kurz: „*CC-CV*“-Laden.

Dieser Ladevorgang wird für verschiedene Temperaturen unter MATLAB®/Simulink® simuliert, die dabei errechneten Batterieparameter werden mit gemessenen Ladevorgängen, die vom *Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik*<sup>1</sup> der *TU Wien* zu Verfügung gestellt wurden, verglichen.

Übereinstimmungen und Abweichungen des Modelles von den Messungen, Plausibilitätsgrenzen sowie Modellierungsgrenzen werden diskutiert und somit die Praxistauglichkeit der Software ausgetestet.

---

<sup>1</sup><http://www.ifa.tuwien.ac.at>

## Abstract

The rapid implementation of the lithium-ion-technology is unparalleled; without it the world of electric mobility, not only confined to electric drive engineering, but also the enormous range of computer technology, hearing aid technology and telecommunication in general would not have been possible. The work focuses on lithium-ion batteries used in the field of electric drive engineering. A section on basic physical contexts absolutely essential for understanding and comprehending the simulated application of battery parameters is followed by a survey of traction batteries that offers a brief view of both structure, drive technology as well as loading concepts. The standard charging process of a lithium-ion battery corresponds to the process of charging with constant current up to a defined voltage, which is followed by charging at constant voltage up to the point where the target charge is reached; in short: CC-CV-charging. This charging process is simulated under the condition of different temperatures using MATLAB<sup>®</sup>/Simulink<sup>®</sup> software. The thereby calculated battery parameters are being compared with data that were supplied by the Institute for Powertrains and Automotive Technology <sup>2</sup> of the University of Technology Vienna. The model's accordance with as well as its deviations from the conducted measurements are demonstrated and plausibility limits, modelling limits and thus, the software's overall practicability are being tested.

---

<sup>2</sup><http://www.ifa.tuwien.ac.at>

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung . . . . .	2
Zusammenfassung . . . . .	3
Abstract . . . . .	4
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1 Motivation . . . . .	7
1.2 Zielsetzung . . . . .	7
1.3 Gliederung der Arbeit . . . . .	8
<b>2 Grundlagen der Li-Ionen-Batterie</b>	<b>9</b>
2.1 Galvanische Zelle . . . . .	9
2.1.1 Funktionsprinzip . . . . .	9
2.2 Systemkomponenten . . . . .	11
2.2.1 Anode . . . . .	12
2.2.2 Kathode . . . . .	13
2.2.3 Elektrolyt . . . . .	15
2.2.4 Separator . . . . .	17
<b>3 Elektrophysik</b>	<b>19</b>
3.1 Thermodynamik . . . . .	19
3.1.1 Begriffe der Thermodynamik . . . . .	19
3.1.2 Spannung einer galvanischen Zelle . . . . .	21
3.2 Kinetik . . . . .	22
3.2.1 Überspannung . . . . .	22
3.2.2 Elektrochemische Doppelschicht . . . . .	23
3.2.3 Butler-Volmer-Gleichung . . . . .	24
3.3 Elektrisches Ersatzschaltbild und Batteriekenngrößen . . . . .	28
3.3.1 Ersatzschaltbild . . . . .	28
3.3.2 Batteriekenngrößen . . . . .	29
<b>4 Traktionsbatterien für Elektromobilität</b>	<b>33</b>
4.1 Grundlegendes und Einteilung . . . . .	33
4.1.1 Aufbau von Traktionsbatterien . . . . .	33
4.1.2 Bauarten von Batteriezellen . . . . .	35
4.2 Antriebskonzepte der Elektromobilität . . . . .	39
4.3 Laden und Ladeinfrastruktur . . . . .	44
4.3.1 Ladekenngrößen . . . . .	44
4.3.2 Ladearten und Lademodi . . . . .	44

<b>5</b>	<b>MATLAB® Modell der Batterie</b>	<b>51</b>
5.1	Messdaten und MATLAB® Modell CC-CV Verfahren . . . . .	51
5.1.1	Messdaten . . . . .	51
5.1.2	Verwendete Batterie in MATLAB® . . . . .	53
5.1.3	MATLAB® Modell des Ladevorganges . . . . .	54
5.2	Ergebnisse der Simulation . . . . .	57
5.2.1	Umgebungstemperatur 30 °C . . . . .	57
5.2.2	Umgebungstemperatur 20 °C . . . . .	59
5.2.3	Umgebungstemperatur 10 °C . . . . .	61
5.2.4	Umgebungstemperatur 0 °C . . . . .	63
5.2.5	Umgebungstemperatur - 10 °C . . . . .	65
5.2.6	Umgebungstemperatur - 20 °C . . . . .	67
5.2.7	Vergleich der Werte . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Reflexion und Ausblick</b>	<b>73</b>
6.1	Reflexion . . . . .	73
6.2	Ausblick . . . . .	75
	Eidesstattliche Erklärung . . . . .	84

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Lithium-Ionen-Batterien sind die zurzeit wichtigsten Speicherelemente auf dem Markt der elektrochemischen Energiespeicher. Gleichzeitig oder besser obwohl ihre Dominanz so erdrückend ist, wird auch weiterhin massiv geforscht und an der Weiterentwicklung dieser Technologie gearbeitet.

Da sich vor allem der Einsatzbereich dieser Technologie wesentlich erweitert hat, ausgehend von kleineren Zellen für Laptops und Handys wird nun auch, was die Speicherkapazität betrifft, in anspruchsvolleren Branchen der Automobilindustrie oder aber im Energiesektor („*Smart Grids*“) auf diese Technologie zurückgegriffen.

Der globale Markt für Batterien umfasste im Jahr 2015 ein Volumen von 74 Mrd. US-\$. Dabei dominierte der Markt für wiederaufladbare Batterien, wovon die meisten auf Lithium-Ionen-Technologie basierten [1].

Die breitgefächerten technischen Möglichkeiten in Kombination mit den beeindruckenden Umsatzzahlen bieten den Ausgangspunkt für diese Arbeit. Der Fokus der Arbeit liegt auf dem Gebiet der Elektromobilität, die hier betrachteten und erläuterten Grundlagen gelten aber natürlich für alle in Frage kommenden Anwendungen.

## 1.2 Zielsetzung

Fahrzeuge mit rein elektrischem Antrieb, kurz „Elektroautos“, sind aus dem Portfolio der großen Autobauer nicht mehr wegzudenken. Mag ihre Verbreitung nicht mit der erhofften Rasanz erfolgen, mögen die Förderungspolitik nicht ausreichend oder kurzfristig sein, sie bilden die Zukunft des Automobilmarktes, darüber herrscht „common knowledge“.

Wesentlich für den Durchbruch und die Akzeptanz des Elektroautos ist die Ladezeit der zugehörigen Batterie. Ziel dieser Arbeit ist es, den Ladevorgang einer marktkonformen Lithium-Ionen-Batterie mittels des CC-CV Ladevorganges nach zu modellieren und die daraus extrahierten Werte mit einer vom Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik<sup>1</sup> der TU Wien zu Verfügung gestellten Studie [2] zu vergleichen, um die Einsatzfähigkeit bzw. Praxistauglichkeit dieses Modells mit der Realität abzugleichen. Aussagekräftige Batteriekennwerte wie Zellspannung, der Verlauf des Ladestromes und auch der Verlauf des Ladezustands (SOC) werden aufgezeichnet, analysiert und auf Plausibilität untersucht.

---

<sup>1</sup><http://www.ifa.tuwien.ac.at>

### 1.3 Gliederung der Arbeit

Physik und technische Umsetzung der Elektromobilität umfassen ein weites Feld mit umfangreichen Grundlagen und Anwendungen. Um grundlegendes Verständnis und Interesse für die zu behandelnde Materie zu wecken, wurde in dieser Arbeit der Weg gewählt, von allen Teilgebieten, welche die Elektromobilität umschreiben, Segmente zu präsentieren, die notwendig für die vollständige Beschreibung dieser Disziplin sind.

- (i) In Kapitel **Grundlagen der Li-Ionen-Batterie** 2 werden die chemischen Halbreaktionen, die Voraussetzung für das Funktionieren einer elektrochemischen Zelle sind, behandelt. Außerdem wird ein Überblick über die notwendigen Systemkomponenten und deren unterschiedlichsten Zusammensetzungen geboten.
- (ii) Der Abschnitt **Elektrophysik** 3 bietet sowohl einen grundlegenden Zugang zur Thermodynamik der Zellphysik als auch Einblick in das Verhalten unter Stromfluss, der Kinetik der Batterie.
- (iii) Nach Abschluss der chemisch-physikalischen Betrachtungen folgt im Kapitel **Traktionsbatterien für Elektromobilität** eine praxisbezogene Einteilung und Unterscheidung von Traktionsbatterien, Elektrofahrzeugen und Lademöglichkeiten.
- (iv) Die in der Zusammenfassung und der Zielsetzung schon vorweggenommene Modellierung eines Ladevorganges wird im Kapitel **MATLAB® Modell der Batterie** 5 präsentiert. Analysen der einzelnen Verläufe mit zugehöriger Diskussion komplettieren diesen Abschnitt.
- (v) **Reflexion und Ausblick** 6 beenden diese Arbeit und bieten kritische Rückschau über Kompromisse und Vereinfachungen im Zuge der Modellbildung, aber auch einen kurzen Einblick in die neuesten Entwicklungen.

## 2 Grundlagen der Li-Ionen-Batterie

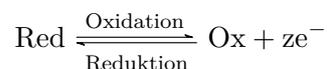
### 2.1 Galvanische Zelle

#### 2.1.1 Funktionsprinzip

Eine Galvanische Zelle ist eine der ältesten Formen der Energieumwandlung. Dabei läuft eine chemische Reaktion, die Redoxreaktion, *spontan* und *gleichzeitig* zwischen zwei Halbzellen (Elektroden) ab. Die Halbzelle, an welcher die Oxidation (Elektronenabgabe) stattfindet, wird als Anode bezeichnet. Als Kathode bezeichnet man die Elektrode, an welcher das Elektron aufgenommen wird. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der Elektrolyt (Ionenleiter), der Separator trennt Anode und Kathode räumlich und elektrisch voneinander, muss aber durchlässig für den Elektrolyten sein.

Lassen sich die beiden Teilreaktionen durch Anlegen einer elektrischen Spannungsquelle umkehren, so handelt es sich hierbei um eine *Sekundärzelle* oder Akkumulator, ist die Reaktion unumkehrbar und kann nur in eine Richtung ablaufen, spricht man von einer *Primärzelle*. Bei Sekundärzellen werden die chemischen Reaktionsmittel in der Zelle gespeichert. Werden sie jedoch von außen *kontinuierlich* zu Verfügung gestellt, spricht man von *Tertiärzellen* (Brennstoffzellen)

Bei einer Redoxreaktion finden Elektronenverschiebungen zwischen verschiedenen Stoffen (korrespondierenden Redoxpaaren) statt. Freie Elektronen gibt es unter normalen chemischen Bedingungen nicht. In einem Redoxsystem oder „korrespondierenden Redoxpaar“ liegt ein chemisches Element in Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen vor. Durch den Austausch von Elektronen stehen die oxidierte (*Ox*) und die reduzierte (*Red*) Form im chemischen Gleichgewicht.



Elektrochemische Oxidation bedeutet: „Abgabe von Elektronen  $e^{-}$ “; die Oxidationszahl des beteiligten Elementatoms steigt. In elektrochemischen Zellen ist dies die **Anode**. Ein Reduktionsmittel (*Red*) gibt Elektronen ab; es wird oxidiert. Es übt einen Elektronendruck aus, ist daher elektropositiv. Beispiele hierfür sind: Natrium, Calcium und Aluminium.

Elektrochemische Reduktion bedeutet: „Aufnahme von Elektronen  $e^{-}$ “; die Oxidationszahl nimmt ab. In elektrochemischen Zellen ist dies die **Kathode**. Ein Oxidationsmittel (*Ox*) nimmt Elektronen auf; es wird reduziert. Es übt einen Elektronensog aus, ist daher elektronegativer. Beispiele: Fluor, Sauerstoff und Chlor. Ein starkes Oxidationsmittel hat ein schwaches korrespondierendes Reduktionsmittel und umgekehrt [3].

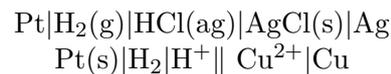
**Tabelle 2.1:** Definition von Anode und Kathode nach [3]

	<b>Anode</b>	<b>Kathode</b>
Entladen der Batterie	$\ominus$ (Elektronenquelle)	$\oplus$ (Elektronenverbraucher)
Laden der Batterie	$\oplus$ (Pluspol der Stromversorgung)	$\ominus$ (Minuspole der Stromversorgung)
Redoxvorgang	Oxidation	Reduktion

Der Aufbau einer galvanischen Zelle (Batterie) wird durch eine Kurznotation beschrieben, in der senkrechte Striche | für Phasengrenzen (s = fest, aq = wässrig, g = gasförmig) und Doppelstriche || für Salzbrücken stehen. Die Konvention, mit der man elektrochemische Zellen im Fachterminus umschreibt, folgt untenstehende Konvention:

$$(-) \text{ Anode} | \text{Elektrolyt} | \text{Kathode} (+)$$

Folgenden beiden Beispiele mögen dies verdeutlichen, wie die Schreibweise angewendet wird:

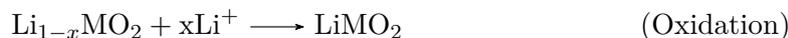


Bei einer wiederaufladbaren Batterie (Akkumulator) bleiben Pluspol und Minuspole gleich, d.h. die Zelle muss nach dem Laden oder Entladen nicht umgepolst werden, sondern behält ihre Polarität bei. Die elektrochemischen Vorgänge laufen beim Entladen in entgegengesetzter Richtung des Ladevorganges. Für alle Typen elektrochemischer Zellen – Batterien, Korrosionselemente, Elektrolyseapparate oder elektrochemische Kondensatoren – gelten die Vorzeichenkonventionen der in Tabelle 2.1 angeführten Konventionen.

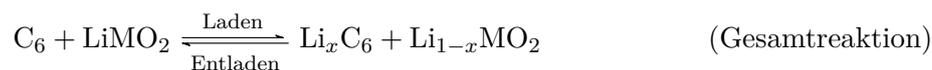
In Abbildung 2.1 ist der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie gezeigt. Die Halbzellreaktion an der Anode beim Entladen ist mit



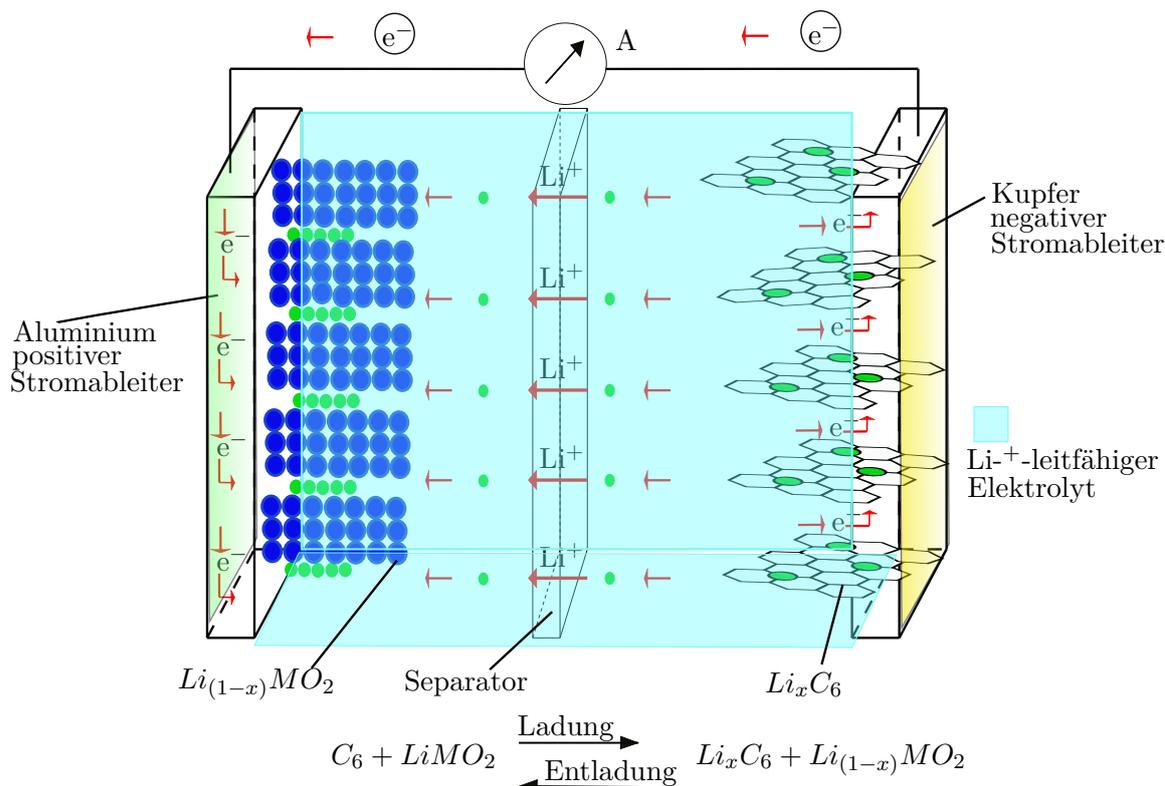
gegeben und die gleichzeitig ablaufende Reaktion an die Kathode mit



wobei M für ein Metalloxid wie Eisen(Fe), Mn(Mangan), Cobalt(Co) oder Titan(Ti) steht. Die Gesamtreaktion lautet somit:



Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der ionenleitfähige Elektrolyt (in dem ein dissoziiertes Lithium-Leitsalz enthalten ist) und ein Separator, eine poröse Membran, die die beiden Elektroden voneinander isoliert. In Lithium-Ionen-Batterien wandern einzelne Lithium-Ionen beim Entladen und Laden zwischen den Elektroden hin und her und werden in den Aktivmaterialien eingelagert.



**Abbildung 2.1:** Aufbau eine Lithium-Ionen-Batterie. Dargestellt ist der Entladevorgang. Nachgezeichnet nach [4](S. 15).

Beispielsweise werden beim Entladen, also während des Vorgangs der Auslagerung von Lithium aus der negativen Elektrode (Kupfer dient hierbei als Stromableiter), Elektronen abgegeben. Die Aktivmaterialien der positiven Elektrode bestehen beispielsweise aus Mischoxiden, währenddessen für die positive Elektrode meist Graphite oder amorphe Kohlenstoffverbindungen eingesetzt werden. In diesen Materialien wird das Lithium eingelagert. Beim Entladen wandern, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, Lithium-Ionen von der negativ geladenen Elektrode durch einen Elektrolyten und einen Separator zur positiv geladenen Elektrode. Gleichzeitig fließen die Elektronen als der Träger der Elektrizität von der negativ geladenen Elektrode über eine äußere elektrische Verbindung (Kabelverbindung) zur positiv geladenen Elektrode (Aluminium als Stromableiter). Beim Laden wird dieser Prozess umgekehrt, so dass in diesem Fall Lithium-Ionen von der positiv geladenen Elektrode durch den Elektrolyten und den Separator zur negativ geladenen Elektrode wandern [4].

## 2.2 Systemkomponenten

Die wesentlichen und notwendigen Komponenten einer Lithium-Ionen-Batterie sind die Anode, die Kathode, der Elektrolyt und der Separator. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über diese vier wesentlichen und unverzichtbaren Bausteine gegeben.

### 2.2.1 Anode

Die ersten sekundären Lithium-Zellen hatten eine metallische Lithium-Folie als Anode. Reines Lithium besitzt eine sehr große spezifische Kapazität (3860 mAh/g) sowie ein sehr negatives Potential, das in einer sehr hohen Zellspannung resultiert. Die Zyklisierungseffizienz sinkt jedoch während der mehrmaligen Lithium-Auflösung beim Entladen sowie der Li-Ablage beim Ladevorgang derart drastisch, so dass die 2-3-fache Menge an Lithium eingesetzt werden muss. Zusätzlich scheidet sich Lithium zum Teil sowohl schaumförmig als auch als Dendriten ab, die wiederum durch den Separator wachsen können. Diese Dendriten können lokale Kurzschlüsse verursachen und folglich eine vollständige Selbstentladung der Zelle oder im schlimmsten Fall eine innere thermische Kettenreaktion bis hin zum Brand oder eine Explosion auslösen.

Um sichere Zellen mit guter Zyklisierungseffizienz herzustellen, wird das metallische Lithium durch ein sogenanntes *Lithium-Interkalationsmaterial* ersetzt. In der Regel ist der Interkalationsprozess, z. B. in Kohlenstoff, nahezu verlustfrei reversibel und es tritt keine Lithium-Plattierung auf. Als Anodenmaterial in der Lithium-Ionen-Zelle des klassischen 3C-Marktes (Computer, Communication, Consumer Electronic) ist Graphit das Material der Wahl. Für neue Anwendungen mit höherer Leistungs- und Energiedichte sowie verbesserter Sicherheit treten zunehmend amorphe Kohlenstoffe (*Hard Carbons* und *Soft Carbons*) in den Fokus. Diese weisen teilweise eine bessere Strombelastbarkeit auf und sind stabiler sowie sicherer in Verbindung mit neuartigen Elektrolyten und Kathodenmaterialien. Eine deutliche Steigerung der Lithiumspeicherkapazität über jene von Graphit hinaus ist durch die Verwendung von Metallen und Legierungen (intermetallischen Verbindungen) möglich, die reversibel mit Lithium reagieren können. Trotz intensiver Anstrengungen haben metallbasierte Systeme bislang keinen Eingang in die Großserie gefunden. Es besteht somit ein erheblicher Forschungsbedarf. Erfolgskritisch ist zurzeit die noch mangelhafte Zyklenstabilität. Eine Verbesserung ist hier durch die Mischung mit Kohlenstoffen z. B.: C/Si- Komposite, C/Sn-Komposite) möglich. Für die Verbesserung der Zyklenstabilität und für besonders hohe Leistungs- und Sicherheitsanforderungen ist Lithiumtitanat sowie Titanoxid als Anodenaktivmaterial eine interessante Alternative. Die Speicherkapazitäten dieser Materialien sind jedoch sehr gering und das Potential gegenüber Lithium sehr hoch [4].

Die verschiedenen Eigenschaften der unterschiedlichen Kohlenstoffe sind in Tabelle 2.2 dargestellt:

**Tabelle 2.2:** Eigenschaften grafitischer Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien [3]

	Naturgraphit	Synthetischer Graphit	Soft Carbon	Hard Carbon
Rohstoff	-	Koks	Pech	Polymerharz
Maximale Kapazität Ah/kg	375	325	250	200
Eignung für hohe Ströme	gering	gering	gut	sehr gut

### Lade-Entlade-Kurve

1. Die Kapazität von grafitischen Materialien hängt von der Anzahl der verfügbaren Graphenschichten ab. Weich- und Hartkohlenstoffe haben Vorteile bei hohen Strömen. Amorpher Kohlenstoff bietet eine Kapazität von 200 Ah/kg, ist leistungsfähig und sicher, jedoch nicht

billig und mäßig beständig. Das gegenüber Grafit positivere Potential (0,2 V bis 0,7 V vs. Li|Li<sup>+</sup>) erlaubt größere Laderaten, weil sich Lithium nicht leicht auf der negativen Elektrode abscheidet und amorpher Kohlenstoff schneller Lithium aufnimmt als Grafit. Lithium kann in Grafit nur an den Stirnkanten der ausgedehnten Schichtbereiche eindringen und muss weiter diffundieren. In amorphem Kohlenstoff kann Lithium an vielen Öffnungen der ungeordneten Schichtpakete eintreten; die Diffusionswege sind kurz.

2. Beim ersten Lade-Entlade-Zyklus treten Elektrolytzersetzung und Gasabscheidung auf, die einen irreversiblen Verlust an Kapazität zwischen Lithiumspeicherung (in = Interkalation) und Entladung (ex = Deinterkalation) nach sich ziehen.

$$Q_{irr} = Q_{in} - Q_{ex} \quad (2.1)$$

Der Kapazitätsverlust  $Q_{irr}$  wächst linear mit steigender BET-Oberfläche<sup>1</sup> und hängt vom Elektrolytssystem ab. Grafitierter Kohlenstoff zeigt an den wenigen Grafit-Randebenen eine schnellere Oxidation, Sauerstoffchemisorption und Elektrolytzersetzung als an den Basalebene. Der besonders hohe Kapazitätsverlust bei amorphem Kohlenstoff im ersten Zyklus kommt von der Reaktion von Lithium mit Oberflächendefekten (C-sp<sup>3</sup>), Heteroatomen und funktionellen Gruppen. Bei der Herstellung von Lithiumbatterien muss das positive Elektrodenmaterial im Überschuss eingesetzt werden, um den Kapazitätsverlust zur Ausbildung der Passivierungsschicht (SEI) in den ersten Zyklen auszugleichen.

3. Die galvanostatische Lade-Entlade-Kurve zeigt eine große Hysterese. Die Li-Interkalation und Deinterkalation zwischen den Graphenschichten erfolgt kontinuierlich, ohne die bei Grafit auftretenden Stufen. Die steile Kapazität-Potential-Kurve hat ein Potentialplateau bei 0,05 V. Die Adsorption von Lithium auf der nanoporösen Oberfläche oder von Lithiummetall-Clustern in größeren Poren schafft eine zusätzliche Kapazität bei etwa 0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, die nur bei sehr kleinen C-Raten verfügbar ist. In den nachfolgenden Lade-Entlade-Zyklen erreicht die reversible Lithiumspeicherkapazität nahezu  $Q_{rev} = Q_{in}$ , was jedoch stark von Elektrodenmaterial, Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und Potentialbereich abhängt.

## 2.2.2 Kathode

### 2.2.2.1 Einleitung

Die Energiedichte heutiger Lithium-Ionen-Batterien wird vorrangig durch die Kapazität der positiven Elektrode beschränkt, weniger durch das Anodenmaterial. An der positiven Elektrode (bei Entladung: Kathode) findet die elektrochemische Reduktion (Elektronenaufnahme) statt. Beim Entladen treten Lithiumkationen aus der negativen Elektrode aus und interkalieren in die positive Elektrode.



<sup>1</sup>BET-Messung ist ein Begriff für ein Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen, insbesondere poröser Festkörper, mittels Gasadsorption des Materials [5]

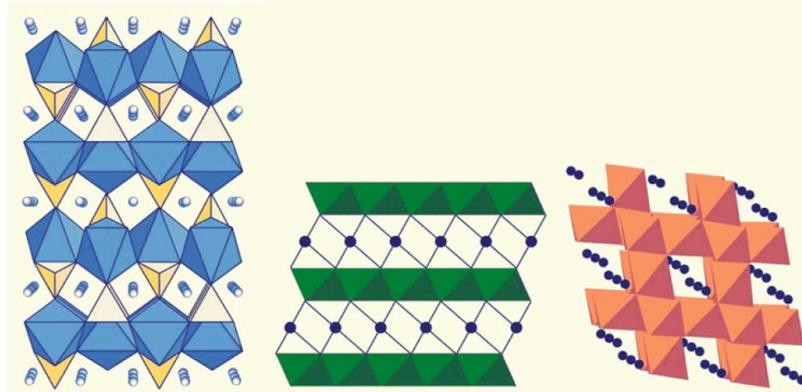
Als Kathodenmaterialien kommen Lithium-Übergangsmetall-Verbindungen zum Einsatz, die Mischkristalle über einen großen Zusammensetzungsbereich ausbilden und beim Laden der Batterie Lithium-Ionen aus der Struktur deinterkalieren können. Bei diesem Vorgang werden aus Gründen der Ladungsneutralität die Übergangsmetallionen oxidiert und somit der Oxidationszustand des Übergangsmetallkations angehoben; beim Entladen der Batterie kommt es zu einer Re-Interkalation von Lithium, was zur Reduktion der Übergangsmetallionen und einer Erniedrigung der Oxidationszahl führt [4].

Elektrodenpotentiale über 4,3 V (Kathode) und unterhalb 1 V vs. Li|Li+ (Anode) liegen jenseits des Stabilitätsfensters herkömmlicher Elektrolyte, das bedeutet für künftige „5-V Batterien“ gibt es noch keine passenden Elektrolytsysteme. An der Grenzfläche zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolytlösung bildet sich eine Lithium-Ionen leitende, inaktive Deckschicht (engl. **Solid Electrolyte Interface, SEI**) aus. Lebensdauer und Sicherheit hängen von der Stabilität der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche ab. Das mittlere Potential der Anode beim Laden und Entladen soll möglichst weit vom Abscheidungspotential des Lithiums entfernt sein, um das Wachstum von Dendriten am Minuspol beim längeren Zyklieren zu vermeiden. Zyklieren ist das fortgesetzte Entladen und Wiederaufladen eines Akkumulators im Dauerbetrieb.

### 2.2.2.2 Übergangsmetalloxide

Die Struktur des Kathodenmaterials definiert die Beweglichkeit der eingelagerten Lithiumkationen, und damit die ionische Leitfähigkeit. Man unterscheidet folgende drei Gitterstrukturen, dargelegt in Abbildung 2.2.

- (i) Das **Olivingitter** lässt nur eine lineare Beweglichkeit des Lithiumkations zu. Sicherheit und Zyklenstabilität sind gut, die Kosten moderat; spezifische Kapazität und Spannung sind gering.
- (ii) **Schichtstrukturen** (engl. *layered oxides*) erlauben eine zweidimensionale Beweglichkeit des Lithiumkations. Bei hoher spezifischer Kapazität sind die Sicherheit moderat und die Kosten hoch.
- (iii) Das **Spinellgitter** gestattet die dreidimensionale Leitfähigkeit des Lithiumkations in die Raumrichtungen, erreicht hohe spezifische Kapazität bei moderaten Kosten, aber neigt zu geringer Stabilität in der Elektrolytlösung.



**Abbildung 2.2:** Ein, zwei und dreidimensionale Lithium-Mobilität: (i) Olivin-Gitter (ii) Schichtstruktur (iii) Spinellgitter[3]

## 2.2.3 Elektrolyt

### 2.2.3.1 Einleitung

Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die in gelöster, flüssiger oder fester Form als ionische Leiter den elektrischen Strom leiten können. Ursache der Leitfähigkeit ist die Ausbildung oder Existenz von frei beweglichen positiv bzw. negativ geladenen Ionen. Die Ionen existieren bereits in den Verbindungen bevor man sie löst oder sie sind Ergebnis der Wechselwirkung der Verbindungen mit polaren Lösungsmitteln. Stoffe, die aus Ionen aufgebaut sind, nennt man echte Elektrolyte. Verbindungen mit stark polarisierten kovalenten Bindungen, die erst durch Reaktion mit polaren Lösungsmittelmolekülen in Ionen überführt werden, heißen potenzielle Elektrolyte. Wasser ist solch ein polares Lösungsmittel, das in sogenannten Solvolysereaktionen die Aufspaltung potenzieller Elektrolyte in Ionen verursacht. Die Aufspaltung einer Verbindung in frei bewegliche Ionen bezeichnet man als *elektrolytische Dissoziation*. Dissoziationen sind Gleichgewichtsreaktionen der allgemeinen Form:



Verläuft die elektrolytische Dissoziation beim Lösen der Verbindung vollständig oder nahezu vollständig, so spricht man von starken Elektrolyten. Schwache Elektrolyte besitzen dagegen ein auf der Seite der undissoziierten Verbindungen liegendes Gleichgewicht. Zur Beschreibung der Lage des Dissoziationsgleichgewichts verwendet man den Dissoziationsgrad  $\alpha$  als folgend definiertes Verhältnis:

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Zahl der Moleküle vor der Dissoziation}} \quad (2.2)$$

Demnach kann  $\alpha$  Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für starke Elektrolyte gilt immer  $\alpha \approx 1$ , für schwache Elektrolyte ist der Dissoziationsgrad von ihrer Verdünnung abhängig. Mit wachsender Konzentration wird  $\alpha$  sehr klein. [6]

Der Elektrolyt nimmt nicht an elektrochemischen Reaktionen teil, sondern leitet die Ionen um die

Elektrodenreaktionen an der Kathode und Anode zu ermöglichen. Der Elektrolyt ist typischerweise zusammengesetzt aus einem Lithiumsalz als dem gelösten Stoff für Lithium-Ionen und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittel als Medium für die Ionenleitung. Die Leistung einer Li-Ion Batterie, gemessen durch Laderate, Umkehrbarkeit der Zyklierbarkeit, Zyklusstabilität (Lebensdauer) und Sicherheit, wird stark beeinflusst durch die Eigenschaften des Elektrolyten, einschließlich ionischer Leitfähigkeit, chemischer Verträglichkeit, elektrochemischer Stabilität und Entflammbarkeit. Insbesondere sind sowohl die chemische Kompatibilität als auch die elektrochemische Stabilität mehr abhängig von der kinetischen Stabilität als von der thermodynamischen Stabilität. Die Eignung eines Elektrolyten für eine Lithium-Ionen-Batterie ist im hohen Maße abhängig von den Eigenschaften der Grenzfläche Elektrolyt-Elektrode. Durch Zugabe von Fremdverbindungen, sogenannter Elektrolytzusatzstoffe **Additive**, lassen sich diese Eigenschaften verbessern, indem sie die chemische Kinetik an dieser Schnittstelle verändern [7, S.266].

### 2.2.3.2 Elektrolytbestandteile

Drei Substanzklassen – **Leitsalze**, **organische aprotische Lösungsmittel** (oder zum Teil Polymere) und **Additive** – bilden den Baukasten, aus denen jeder Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien aufgebaut ist. Die Kombination der einzelnen Komponenten bestimmt in hohem Maße die physikalisch-chemischen und elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten und trägt dazu bei, die gestellten Anforderungen zu erfüllen.

#### **Lösungsmittel:**

In Einklang mit dem grundlegenden Anforderungsprofil eines Elektrolyten lassen sich die minimalen Kriterien an ein geeignetes Lösungsmittel wie folgt festhalten:

- (i) Das Lösungsmittel muss Lithium-Salze in einer ausreichend hohen Konzentration lösen. Das heißt, es sollte eine hohe Permittivität ( $\epsilon$ ) aufweisen, um eine entsprechende Solvataion der Ionen zu gewährleisten.
- (ii) Für einen ungehinderten Ionentransport ist gleichzeitig eine niedrige Viskosität ( $\eta$ ) erforderlich; diese Größe spielt eine besondere Rolle bei niedrigen Temperaturen sowie Hochleistungsanwendungen, in denen (mikroskopisch gesprochen) eine ausreichende Wanderungsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen benötigt wird.
- (iii) Das Lösungsmittel muss unter allen Betriebszuständen inert gegenüber allen weiteren Zellkomponenten, insbesondere gegenüber den geladenen Elektrodenmaterialien und den Stromableitern sein. Da heutige Lithium-Ionen-Batterien im Regelfall ein Ladepotential von rund 4 V, in Zukunft wahrscheinlich nahe 5 V, aufweisen, kommt der elektrochemischen Stabilität des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle zu.
- (iv) Ein weiter Flüssigkeitsbereich ist erstrebenswert. Ein geeignetes Lösungsmittel sollte daher einen niedrigen Schmelzpunkt ( $T_m$ ) und möglichst hohen Siedepunkt ( $T_b$ ) aufweisen.

#### **Leitsalze:**

Der Elektrolyt garantiert den Lithium-Ionen-Transport zwischen den Elektroden. Folglich muss ein geeignetes Lithiumsalz wesentliche Grundvoraussetzungen erfüllen:

- (i) Eine möglichst hohe Löslichkeit und vollständige Dissoziation in aprotischen Lösungsmitteln, um eine hohe Lithium-Ionen-Mobilität zu gewährleisten.
- (ii) Eine sehr hohe elektrochemische Stabilität des Anions, insbesondere gegenüber Oxidation, gepaart mit einer hohen chemischen Stabilität gegenüber dem Lösungsmittel.
- (iii) Eine gute Kompatibilität gegenüber allen Zellkomponenten, insbesondere gegenüber den Stromableitern und dem Separator [4]-

**Additive:** Es gibt keine idealen Lösungsmittel. Jedes von ihnen zeigt gewisse Vor- und Nachteile. Um die Gesamteigenschaft des Elektrolyten zu verbessern, werden daher oft Mischungen von Lösemitteln und Lithiumsalzen verwendet. Die Zusammensetzung eines Elektrolyten ist jedoch noch weitaus komplexer. Diverse Additive mit spezifischen Eigenschaften werden zugegeben, um die Langlebigkeit und Stabilität des Elektrolyten zu verbessern und Sicherheitsmechanismen zu aktivieren. Zum einen können geringe Zusätze von Alkylsulfiten wie z.B. Ethylen- oder Propylensulfit bereits dazu führen, dass Co-Interkalation von Lösemittelmolekülen bei Elektrolyten unterdrückt wird. Die Zyklenstabilität einer Batterie kann somit deutlich verbessert werden. Meist werden dem Elektrolyten aromatische Verbindungen zugesetzt, z. B. Biphenyl oder Furan. Diese Substanzen polymerisieren bei höheren Temperaturen und können somit den Ladungstransport zwischen den Elektroden unterbrechen. Dadurch werden alle elektrochemischen Prozesse unterbrochen und die Batterie wird abgeschaltet. Dieser Schutzmechanismus bewahrt die Batterie vor zu hohen Temperaturen und einer Überhitzung, die zum Brand oder gar einer Explosion führen kann. Durch Zusätze von Additiven können auch die physikalischen Eigenschaften des Elektrolyten verändert werden, wie z. B. mit Dimethylmethylphosphonat (DMMP), das den Flammpunkt deutlich erhöht und so die Gefahr der Entzündung des Elektrolyten verringert.

Eine weitere interessante Möglichkeit sind Ionische Flüssigkeiten (engl. „Ionic Liquids“, ILs), die dem Elektrolyten zugegeben werden können. Aufgrund ihrer räumlich anspruchsvollen Ionen werden die Assoziation und auch der Schmelzpunkt deutlich gesenkt. Man spricht dabei von einfachen ILs, wenn der Schmelzpunkt der Salze unter 100 °C liegt. Sind die Salze bereits bei Raumtemperatur flüssig, so spricht man von Raumtemperatur-ILs. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der des ILs sind ihre niedrigen Dampfdrücke und ihr hoher Flammpunkt von mehr als 250 °C, weshalb sie oft als möglicher Lösemittlersatz für nicht-wässrige und leicht entflammbare Lösemittel gelten [8].

#### 2.2.4 Separator

Ein Separator ist eine poröse Membran, welche flüssige Elektrolyte absorbiert (*aufnimmt*) und physikalisch Anode und Kathode *isoliert*. Im Betrieb der Batterie ist der Separator an keinerlei elektrochemischer Reaktion beteiligt, hat jedoch erheblichen Einfluss auf Batterieeigenschaften, insbesondere auf Leistungsfähigkeit und Sicherheit. Die Separatoren, welche aktuell in Lithium-Ionen-Batterien benutzt werden, sind typischerweise mikroporöse Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) Membranen, die entweder in Einschichtstruktur (engl. „*single layer structure*“) oder in Mehrschichtstrukturen (engl. „*multilayer structure*“), welche sich in Porosität, Porengröße, Dicke und mechanischer Festigkeit unterscheiden.

Von besonderem Interesse für die Sicherheit sind sogenannte dreilagige Separatoren („*trilayer structure*“), deren Schichtfolge PP-PE-PP, deren thermisches Abschaltverhalten sehr interessant ist. Die Abschaltung basiert auf den unterschiedlichen Schmelzpunkten der beteiligten Materialien. PE schmilzt bei 130 °C, während PP einen Schmelzpunkt von über 165 °C besitzt. Erreicht die Temperatur den Schmelzpunkt von PE, schmilzt PE und schließt die Poren und verhindert so weiteren Stromfluss, während die PP-Schicht weiterhin mechanisch soweit robust bleibt, um die beiden Elektroden zu isolieren. Da das Schließen der Poren nicht umkehrbar ist („*irreversibel*“), ist die Batterie unbrauchbar sobald der thermische Abschaltvorgang („*thermal shutdown*“) eintritt. Diese Form des thermischen Schutzes ist allerdings auf kleine Batterien mit geringen Stromdichten beschränkt. Für größere Batterien und hohe Stromdichten ist die Temperaturdifferenz der beiden Elektrodenverbindungen ( $\Delta T \cong 35 \text{ °C}$ ) nicht ausreichend, da der Temperaturanstieg zu steil wäre, und auch PP schmelzen würde. Die meisten Unfälle bei Batterien geschehen aufgrund des mechanischen Ausfalles des Separators, wie z.B. Schmelzen oder Metallpenetration (Vererzung). Die höchste Energie, die zu Unfällen mit Batterien führt, tritt bei Kurzschlussverhalten (Kontakt Anode - Kathode) auf, welches durch einen fehlerhaften oder falsch ausgelegten Separator herbeigeführt wurde. Daher ist die Entwicklung eines Separators mit hoher mechanischer Festigkeit bei höheren Temperaturen unerlässlich für die Sicherheit von großen Lithium-Ionen-Batterien. Daher werden mittels einer porösen keramischen Verbundschicht, welche hauptsächlich aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ -Partikeln bestehen, ein bestehender Polyolefin-Separator auf einer oder beiden der Elektroden beschichtet [7].

# 3 Elektrophysik

## 3.1 Thermodynamik

### 3.1.1 Begriffe der Thermodynamik

Um das Entstehen der elektrischen Spannung einer galvanischen Zelle verstehen und nachvollziehen zu können, sind einige Grundbegriffe der Thermodynamik chemischer Reaktionen unabdingbar. Im Folgenden werden diese eingeführt und definiert.

(i) **Enthalpie H** in J:

Die Enthalpie  $H$  ist eine thermodynamische Zustandsgröße. Sie ist eine Bezeichnung für die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge einer Reaktion. Es ist nicht möglich die Enthalpie eines Zustandes zu messen, sondern stets nur die Differenz zwischen zweier Zustände. Geht ein Zustand durch Reaktion in einen anderen über, so kann man die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge messen, sie wird als Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  bezeichnet:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{Endzustand}} - \Delta H_{\text{Ausgangszustand}} \quad (3.1)$$

Reaktionen, bei denen Wärme abgegeben wird, nennt man *exotherm*. Die Zahlenwerte werden mit einem negativen Vorzeichen versehen. Reaktionen, die Wärme benötigen, werden *endotherm* genannt. Ihre Zahlenwerte werden mit positiven Vorzeichen versehen.

(ii) **Entropie S** in J/K:

Die Enthalpie ist nicht die einzige Ursache, die eine spontane Reaktion auslöst. Es gibt auch Reaktionen, welche selbständig ablaufen und endotherm sind. Außerdem gibt es Reaktionen, die nicht freiwillig ablaufen, obwohl sie exotherm sind. Beschrieben werden die Phänomene durch die thermodynamische Zustandsgröße **Entropie S**. Sie ist ein Maß für die „Unordnung“ eines thermodynamischen Systems. Herrscht ein hoher Grad an Unordnung, so ist auch ihr Zahlenwert groß. Umso geordneter ein System jedoch ist, desto kleiner ist der Zahlenwert der Entropie. Wie bei der Enthalpie können auch bei der Entropie nur Veränderungen gemessen werden:

$$\Delta S = S_{\text{Endzustand}} - S_{\text{Ausgangszustand}} \quad (3.2)$$

(iii) **Freie Enthalpie G, Gibbs Energie** in J:

Die beiden ersten reaktionstreibenden thermodynamischen Zustandsgrößen, die Enthalpie und Entropie, geben Auskunft über die Richtung einer Reaktion. Bezogen auf die Entropie ergibt

sich ein Problem, denn man muss in einem geschlossenen System nicht nur die Entropieänderung innerhalb des Systems, sondern auch die der Umgebung berücksichtigen. Es wäre weitaus einfacher, wenn man allein mit den Veränderungen in dem System Aussagen über die Richtung der Reaktion machen könnte. Hierfür wird eine neue Größe definiert, die freie Enthalpie  $G$  (Gibbs Energie). Sie ist eine Verknüpfung der Größen Enthalpie  $H$ , Entropie  $S$  und der absoluten Temperatur  $T$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.3)$$

Die freie Enthalpie  $G$  sagt folgendes über Reaktionen aus:

Bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Druck, kann eine Reaktion nur spontan ablaufen, wenn  $\Delta G$  kleiner als Null ist [9]:

- $\Delta G < 0$  Die Reaktion läuft spontan ab
- $\Delta G = 0$  Die Reaktion befindet sich im Gleichgewicht
- $\Delta G > 0$  Die Reaktion kann nur erzwungen werden (z.B. durch Zufuhr von Arbeit)

(iv) **Das chemische Potenzial  $\mu$**  : in J/mol:

In offenen Systemen ist die Gibbs-Energie  $G$  (freie Enthalpie) nicht nur eine Funktion der charakteristischen Variablen Temperatur und Druck, sondern auch der Stoffmengen aller Komponenten  $i$ : Aufgrund ihrer großen Bedeutung für die Chemie hat man ihr ein eigenes Symbol zugeordnet und nennt sie das chemische Potenzial. Das chemische Potenzial eines Reinstoffes ist die Änderung der Gibbs-Energie  $G$  bei Änderung der Stoffmenge  $n$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} \quad (3.4)$$

Das chemische Potenzial einer Substanz in einer Mischung gibt den Beitrag dieser Komponente zur Gibbs-Energie der Mischung an:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.5)$$

Die chemischen Potentiale der Komponenten einer Mischung ändern sich mit der Zusammensetzung der Mischung. Für eine beliebige chemische Reaktion kann die Änderung der molaren Gibbs Energie aus den chemischen Potentiale der beteiligten Komponenten berechnet werden:

$$\Delta G_m = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3.6)$$

$\nu_i$  ist der stöchiometrische Koeffizient des Stoffes  $i$ . Er ist positiv für Produkte und negativ für Edukte [10].

(v) **Elektrochemisches Potenzial  $\tilde{\mu}$**  in J/mol:

Das chemische Potenzial  $\mu_i$  einer Stoffmenge wurde für den Fall des feldfreien elektrischen Raumes hergeleitet. Befinden sich die Stoffmengen jedoch in einem geladenen elektrischen Feld, gekennzeichnet durch das elektrostatische Potenzial  $\varphi$ , addiert sich zum Anteil des chemischen Potentials  $\mu_i$  noch der Anteil des elektrischen Feldes  $z \cdot F \cdot \varphi$  hinzu, wobei  $z$  der Ladungsanzahl entspricht und  $F$  der Faraday-Konstante ( $F = 96\,485,33 \text{ C/mol}$ ). Chemisches

Potenzial  $\mu$  erweitert um den elektrostatische Anteil nennt man das elektrochemische Potenzial [11]:

$$\tilde{\mu}_i = \underbrace{\mu_i}_{\text{chemisches}} + \underbrace{z_i \cdot F \cdot \varphi}_{\text{elektrisches Glied}} \quad (3.7)$$

### 3.1.2 Spannung einer galvanischen Zelle

Die Energiespeicherung in Batterien erfolgt in Form von Ladungsträgern, die durch Reduktions- und Oxidationsvorgänge aufgenommen bzw. abgegeben werden. Die Menge  $n_{e^-}$  der freigesetzten Elektronen resultiert aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen. Die anoden- und kathoden-seitigen Reaktionen machen deutlich, dass bei jedem Reaktionsvorgang Ionen umgewandelt und dabei Elektronen aufgenommen oder abgegeben werden. Zum Ausgleich des Ladungsgleichgewichts werden ebenfalls einige Protonen aufgenommen oder abgegeben. Der Zusammenhang zwischen der an einer Elektrode eingesetzten Masse eines Stoffes und der Anzahl der übertragenen Elektronen ist dabei proportional. Aus der Potenzialdifferenz  $U = \Delta\varphi = \varphi_{\text{Kathode}} - \varphi_{\text{Anode}}$  geht die verrichtete Arbeit für den Transport der Ladungsmenge zwischen Kathode und Anode pro *mol* Reaktionsumsatz hervor. Die Einheiten wurden, wie in der Chemie gängig, auf mol bezogen:

$$w_{\text{elektrisch}} = -z \cdot F \cdot U \quad (3.8)$$

Wird die Arbeit reversibel bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verrichtet, ist diese gleich der umsetzbaren chemischen Reaktion und somit der **freien Reaktionsenthalpie**  $\Delta G_R$ :

$$w_{el} = \Delta G_R \quad (3.9)$$

Durch eine Änderung z. B. des Temperaturniveaus treten unerwünschte irreversible Prozesse innerhalb der chemischen Reaktionen auf. Aufgrund des Wärmeeffekts wird die nutzbare **Reaktionsenthalpie**  $\Delta H_R$  um die **Reaktionsentropie**  $\Delta S_R$  geringer ausfallen als die **freie Reaktionsenthalpie**  $\Delta G_R$ . Folglich ist dann:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (3.10)$$

Setzt man nun für den *stromlosen* Gleichgewichtszustand (3.8) und (3.9) gleich, so erhält man für die **Leerlaufspannung**  $U_z$  einer **galvanischen Zelle**:

$$U_z = \frac{-\Delta G_R}{z \cdot F} \quad (3.11)$$

Allerdings steht  $\Delta G_R$  auch in Abhängigkeit seiner Reaktanden und deren *Aktivität* **a**. Um eine sinnvolle Trennung einzuführen, wurde die Reaktionsenthalpie für Standardbedingungen  $\Delta G^0$  ( $p = 1 \text{ bar}$ ;  $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $c = 1 \text{ mol/L}$ ;  $a_i = 1$ ) eingeführt. Die Aktivität **a** gilt dabei als thermodynamisches Maß für die Effektivität bzw. die Wirksamkeit einer Substanz **i**. Die freie Enthalpie in Abhängigkeit der Aktivität lautet somit:

$$\Delta G_R = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left( \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} \right) \quad (3.12)$$

Die daraus sich ergebende Spannung wird über die so genannte *Nernst'sche Gleichung* berechnet und lautet:

$$U = U^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} \right) \quad (3.13)$$

wobei  $U^0$  durch

$$U^0 = - \frac{\Delta G_0}{z \cdot F} \quad (3.14)$$

bestimmt ist [12].

## 3.2 Kinetik

Das Kapitel 3.1 behandelte das *elektrochemische Gleichgewicht* im Elektrolyten und an der Phasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter. Der Zusammenhang zwischen thermodynamischen Größen und der Zellspannung wurde hergestellt. Der Grundgedanke dieses Kapitels ist, die Vorgänge einer elektrochemischen Zelle *bei Stromfluss* (also bei *gestörtem elektrochemischem Gleichgewicht*) zu erörtern.

### 3.2.1 Überspannung

Die Überspannung  $\eta$  in V, (engl. *overpotential*), früher: *Polarisationsspannung*, beschreibt die Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom reversiblen Ruhepotential einer Arbeitselektrode. Ursache der Überspannung sind langsame Elektrodenvorgänge, die wie Widerstände wirken und den Ladungstransport begrenzen. Um die kinetischen Hemmungen zu überwinden, muss ein um die Überspannung höheres Elektrodenpotential als das theoretisch ausreichende Gleichgewichtspotential angelegt werden, damit eine gewünschte Elektrodenreaktion abläuft. Die Überspannung  $\eta$  hängt vom Elektrodenmaterial und Art, Konzentration, pH-Wert und der Strömung des Elektrolyten ab. Sie steigt mit zunehmender Temperatur und Stromdichte und sinkt mit zunehmender Elektrodenoberfläche.

Die Gesamtüberspannung setzt sich aus den Teilüberspannungen der einzelnen Elektrodenprozesse zusammen. Der ohmsche Spannungsabfall („*IR-Drop*“) im Elektrolyten zählt nicht dazu.

$$\eta = \eta_D + \eta_d + \eta_r + \eta_k \quad (3.15)$$

Dabei lauten die einzelnen Überspannungen wie folgt:

- (i) Die **Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$**  beschreibt die Geschwindigkeit des Überganges von Metallionen  $M^+$  durch die Phasengrenzfläche Lösung|Metallelektrode. Die Metallionen des Elektrolyten werden durch die Phasengrenze hindurch an die Metallelektrode angelagert oder gehen von der Metallelektrode durch die Phasengrenze in Lösung.

- (ii) **Diffusionsüberspannung  $\eta_d$** : Bei heterogenen Reaktionen bildet sich trotz starken Rührens der fluiden Phase vor der Festkörperoberfläche oft eine nicht bewegte Schicht der Dicke  $d$ . Diese sogenannte Nernst'sche Diffusionsschicht hat eine Dicke von ca.  $1 \times 10^{-4}$  m. Die Reaktanden müssen diese Schicht durchdringen, um mit der Festkörperoberfläche reagieren zu können. Durch diese Schicht können die Reaktanden nur durch **Diffusion** hindurch gelangen. Durch Reaktion mit der Festkörperoberfläche verarmt die Nernst'sche Schicht an der Festkörperoberfläche an Reaktanden. Die Konzentration der Reaktanden in der Nähe der Festkörperoberfläche an der äußeren Helmholtz-Fläche kann so stark abnehmen, dass nicht mehr genügend Edukte nachgeliefert werden können. Die Kinetik der elektrochemischen Reaktion wird allein durch die Diffusion bestimmt.
- (iii) **Reaktionsüberspannung  $\eta_r$** : Bei der Elektrolyse können an den Elektroden chemische Reaktionen ablaufen. Das kann bei Redoxreaktionen der Fall sein, aber auch wenn Ionen zunächst in komplexer Form vorliegen und über eine chemische Reaktion in eine elektrochemisch umsetzbare Form gebracht werden müssen. Im Grunde genommen zählt selbst das Abstreifen der Solvathülle dazu. Sind nun Durchtrittsreaktion durch die Phasengrenzfläche und Diffusion durch die Nernst'sche Diffusionsschicht sehr schnell, kann der Fall eintreten, dass eine zwischengelagerte Reaktion geschwindigkeitsbestimmend wird. Man spricht dann von **Reaktionsüberspannung**.
- (iv) **Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$** : Häufig ist die Abscheidung von Metall-Ionen an festen Metallelektroden viel stärker gehemmt, als die Abscheidung an flüssigen Elektroden. Diese Beobachtung lässt sich durch das Kristallwachstum erklären. Isolierte Adsorptionsstellen in der Mitte einer Oberfläche sind für eine Anlagerung ungünstiger als Winkellagen mit vielen Nachbarn in der gleichen Schicht. Lagen an Ecken oder Kanten einer Oberfläche sind ebenfalls bevorzugt. Die größte Zahl der Teilchen wird jedoch zunächst an einem energetisch ungünstigeren Platz adsorbiert. Das Teilchen muss dann durch eine mit einer Aktivierungsenergie verbundenen Diffusion entlang der Oberfläche (Oberflächendiffusion) in eine energetisch günstigere, endgültige Position. Dieser Prozess ist gehemmt und ist der Grund für eine sogenannte **Kristallisationsüberspannung** [13] [14].

### 3.2.2 Elektrochemische Doppelschicht

Wenn eine Metallelektrode (Me) bei offenem Stromkreis in eine Lösung mit den Metall-Kationen  $\text{Me}^{z+}$  eingetaucht wird, so findet an der Oberfläche der Elektrode die folgende Reaktion statt:



Für die weiteren Überlegungen ist entscheidend, ob die Hin- oder die Rückreaktion unter den gewählten Bedingungen bevorzugt ist. Für den Fall, dass die Metallabscheidung an der Elektrode überwiegt, wird die Kathode an Elektronen verarmen und sich positiv aufladen. Diese positive Oberflächenladung zieht nun elektrostatisch in der lösungsnahen Schicht Anionen an, und es bildet sich eine Ladungsdoppelschicht aus. Andernfalls gilt, dass an der Anode bevorzugt durch Oxidation Metallkationen in Lösung gehen und die überschüssigen Elektronen der Elektrode eine negative Oberflächenladung verleihen. Dadurch werden Kationen in der lösungsnahen Schicht angezogen, und es entsteht ebenfalls eine Ladungsdoppelschicht, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. In beiden

Fällen stellt sich nach einer gewissen Zeit ein dynamisches Gleichgewicht an der Elektrode ein, bei dem der kathodische Strom  $I^+$  umgekehrt gleich groß ist wie der anodische Strom  $I^-$ . Bei einer Störung des Elektrodengleichgewichts (z.B. durch eine externe Änderung des Elektrodenpotenzials) fließt ein resultierender anodischer oder kathodischer Strom, der nach Reaktion (3.16) mit einem Stoffumsatz verbunden ist. Wenn die Elektrode allerdings in eine elektrochemisch inerte Lösung getaucht wird, so wird bei einer Potenzialänderung lediglich die Doppelschicht umgeladen. Das einfachste Doppelschichtmodell ist das der starren Doppelschicht nach Helmholtz (Siehe Abbildung 3.1 links). Dabei wird die Doppelschicht aufgeteilt in eine elektrodenseitige (Elektrodenoberfläche) und eine lösungsseitige Schicht (Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Überschuss-Ionen, äußere Helmholtz-Fläche). Dieses Modell liefert einen linearen Potenzialverlauf zwischen Elektroden ( $\varphi_{Me}$ ) und äußerer Helmholtz-Fläche  $\varphi_{\text{ä}H}$ .

Das Modell der starren Doppelschicht beschreibt jedoch die tatsächliche Verteilung der Raumladung nur unvollkommen. Tatsächlich wirkt insbesondere die Wärmebewegung der Ionen der starren Struktur der Doppelschicht entgegen. Nach Gouy-Chapman wird die Doppelschicht als eine mit zunehmendem Abstand schwächer werdende (diffuse) ionale Raumladung beschrieben (diffuse Doppelschicht), innerhalb derer das Potenzial exponentiell abfällt. Das Stern-Modell bietet eine weitere Verfeinerung der bisherigen Beschreibungen (Siehe Abbildung 3.1 rechts). Der direkt an der Elektrode anliegende Teil der Ionen wird als starre Doppelschicht angenommen, die mit wachsendem Abstand von der Elektrode in eine diffuse Doppelschicht übergeht. Die gesamte Änderung der Galvanispannung  $\Delta\varphi$  setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Ein Anteil  $\Delta\varphi_{\text{diffus}} = \zeta$  fällt über die diffuse Doppelschicht ab und wird als Zeta-Potenzial  $\zeta$  bezeichnet. Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist  $\kappa$ , innerhalb derer das Zeta-Potenzial auf  $\zeta/e$  abgefallen ist. Der zweite Anteil  $\Delta\varphi_{\text{starr}}$  fällt über die starre Doppelschicht ab. Somit setzt sich der gesamte Spannungsabfall aus

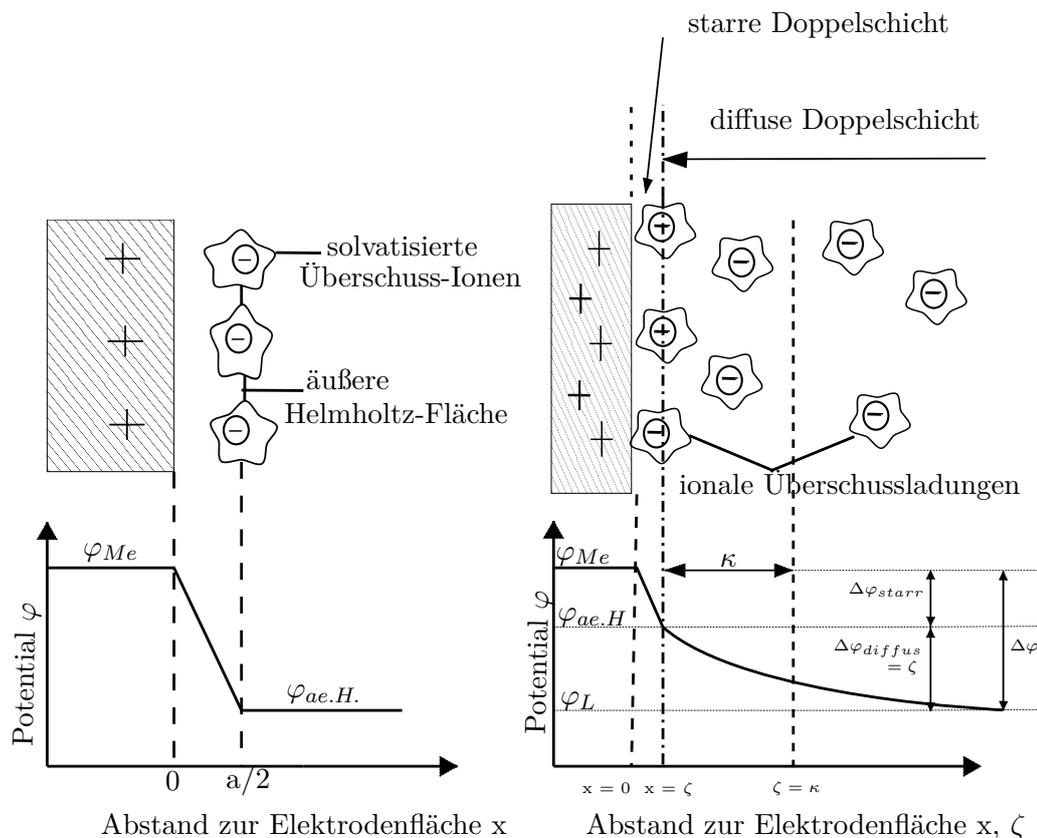
$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{starr}} + \Delta\varphi_{\text{diffus}} = \Delta\varphi_{\text{starr}} + \zeta \quad (3.17)$$

zusammen.

Ein Teilchen, das an der Elektrode umgesetzt werden soll, muss seine Solvathülle abstreifen oder den Gitterverband verlassen und durch die Doppelschicht gelangen, was in der Regel mit einer deutlichen Aktivierungsenergie und einer damit einhergehenden Hemmung verbunden ist. Außerdem können auch Ionen, Lösungsmitteldipole und neutrale Moleküle direkt an der Metalloberfläche der Elektrode chemi- oder physisorbiert sein und eine zusätzliche kinetische Hemmung hervorrufen [15].

### 3.2.3 Butler-Volmer-Gleichung

Die Butler-Volmer-Gleichung (Durchtrittsstrom-Spannung-Beziehung) beschreibt im Rahmen der Elektrochemie, wie sich der elektrische Strom bei Änderung des Elektrodenpotentials ändert. Diese Gleichung bildet die Grundlage zur Erklärung zahlreicher Phänomene und zur Auslegung elektrochemischer Prozesse. Sie bildet den Zusammenhang zwischen *Überspannung*  $\eta$  in V und der *Stromdichte*  $j$  in  $\text{A}/\text{m}^2$  ab. Aufgrund dieses Zusammenhanges können vereinfachte elektrische Ersatzschaltbilder für die Galvanische Zelle angegeben werden.



**Abbildung 3.1:** Links: Das Modell der starren Doppelschicht nach Helmholtz. Rechts: Das Stern-Modell: starre und diffuse Doppelschicht. Nach [16](S.126)

Da elektrochemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen stattfinden, bezieht man den Strom auf die Elektrodenoberfläche  $A$  und rechnet mit der Stromdichte  $j$ . Da an jeder Elektrode sowohl Oxidation wie auch Reduktion möglich sind, diese Reaktionen abhängig sind von Geschwindigkeit, Konzentration und Anzahl der beteiligten Ladungen, ergibt sich für die Oxidation (Vorzeichenkonvention *positiv*):

$$j_{ox} = z \cdot F \cdot k_{ox} \cdot c_{red} \tag{3.18}$$

und für die Reduktion (Vorzeichenkonvention *negativ*):

$$j_{red} = -z \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \tag{3.19}$$

wobei  $c_{red,ox}$  die analytische Konzentration des Reduktions- bzw. Oxidationsstoffes in mol/m<sup>3</sup> angibt und  $k_{ox,red}$  eine elektrochemische Geschwindigkeitskonstante in m/s des jeweiligen Stoffes darstellt.

In *Sekundärzellen* sind beide Richtungen möglich, d. h. sowohl die Oxidation als auch die Reduktion. Es kann deshalb formal eine Gesamtstromdichte  $j$  eingeführt werden, die als Summe des positiv gezählten Oxidationsstroms (3.18) und des negativen Reduktionsstroms (3.19) aufgefasst wird:

$$j = j_{ox} + j_{red} = z \cdot F \cdot k_{ox} \cdot c_{red} - z \cdot F \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \quad (3.20)$$

Diese Überlegungen führen zum dynamischen elektrochemischen Gleichgewicht, in dem bei  $\phi^0$  der betrachteten Elektrode vom Aspekt der Ladungsbilanz her kein Strom fließt. Unter dieser Bedingung ist die Gesamtstromdichte  $j$ :

$$j = j_{ox} + j_{red} = 0 \quad (3.21)$$

Die beiden Stromdichten  $j_{ox}$  und  $j_{red}$  hängen bei Redoxreaktionen vom *Potential* der jeweiligen Elektrode ab. Als Konsequenz dessen hängen die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ox}$  und  $k_{red}$  der Gleichungen (3.18) und (3.19) vom Potential der Elektrode ab. Man definiert nun die beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ox}$  bzw.  $k_{red}$  unter Zuhilfenahme des Durchtrittsfaktors  $\alpha$  wie folgt:

$$k_{ox} = k_{ox,0} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi} \quad (3.22)$$

$$k_{red} = k_{red,0} \cdot e^{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \varphi} \quad (3.23)$$

In diesen Gleichungen repräsentiert  $\alpha$  den dimensionslosen Durchtrittsfaktor, der auch oft als Symmetriefaktor bezeichnet wird. Er beschreibt nach der Theorie des aktivierten Komplexes für die Geschwindigkeitskonstante die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Freien Reaktionsenthalpie. Für einfache Elektronentransferreaktionen gilt für den Durchtrittsfaktor:

$$0 < \alpha < 1 \quad (3.24)$$

Die Abweichung des Elektrodenpotentials  $\varphi$  bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential  $\varphi_0$  wird als Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  bezeichnet (Siehe Abschnitt 3.2.1):

$$\eta_D = \varphi - \varphi_0 \quad (3.25)$$

Die Gesamtstromdichte  $j$  in Gleichung (3.20) wird in der elektrochemischen Kinetik als  $j_D$  bezeichnet. Für Oxidationsreaktionen ergeben sich positive Überspannungen, für Reduktionen entsprechend negative Werte für  $\eta$ . Die Verhältnisse zwischen Überspannung, Durchtrittsströmdichte und den elektrochemischen Reaktionen sind in Tabelle 3.1 angeführt:

**Tabelle 3.1:** Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte für elektrochemische Oxidations- und Reduktionsreaktionen nach [17](S.96)

Überspannung in V	Stromdichte in A/m <sup>2</sup>	Elektrochemische Reaktion
$\eta = 0; \varphi = \varphi_0$	Austauschstromdichte $j_0$	<b>Gleichgewicht:</b> Red $\rightleftharpoons$ Ox + ze <sup>-</sup>
$\eta = \varphi - \varphi_0 > 0$	anodisch: $j_D = j_{ox} + j_{red} > 0$	<b>Oxidation:</b> Red $\longrightarrow$ Ox + ze <sup>-</sup>
$\eta = \varphi - \varphi_0 < 0$	kathodisch: $j_D = j_{ox} + j_{red} < 0$	<b>Reduktion:</b> Ox + ze <sup>-</sup> $\longrightarrow$ Red

Mit der Einführung der Überspannung  $\eta$  nach Gleichung (3.25) können die Stromdichten nach Gleichung (3.20) das Potential in Anteile aufgeteilt werden. Bei  $\varphi_0$  herrscht dynamisches Gleichgewicht und die beiden Teilströme in jeweils entgegengesetzte Richtung haben den gleichen Betrag. Diesen führt man formal als Austauschstromdichte  $j_0$  ein:

$$j_{ox} = -j_{red} = j_0 \quad (3.26)$$

Man erhält dann (Zwischenschritte wurden ausgespart) als Ergebnis eine der grundlegendsten Gleichungen der Elektrokinetik, die **Butler Volmer Gleichung**:

$$j_D = j_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right\} \quad (3.27)$$

Abbildung 3.2 zeigt den Zusammenhang zwischen Überspannung  $\eta$  und der Stromdichte  $j$  für 3 unterschiedliche Werte von  $\alpha$  ( $\alpha = 0,1; 0,5; 0,9; T = 298 \text{ K}, j_0 = 1 \text{ A/cm}^2$ ) nach Gleichung (3.27). Wird  $\alpha > 0,5$ , dann verläuft der anodische Ast(Oxidation) steiler als der kathodische (Reduktion). Das bedeutet, dass bei dem gleichen Betrag für die Überspannung der Oxidationsstrom höher ist als der Reduktionsstrom. Die elektrochemische Oxidation verläuft dann also schneller als die Reduktion [17].

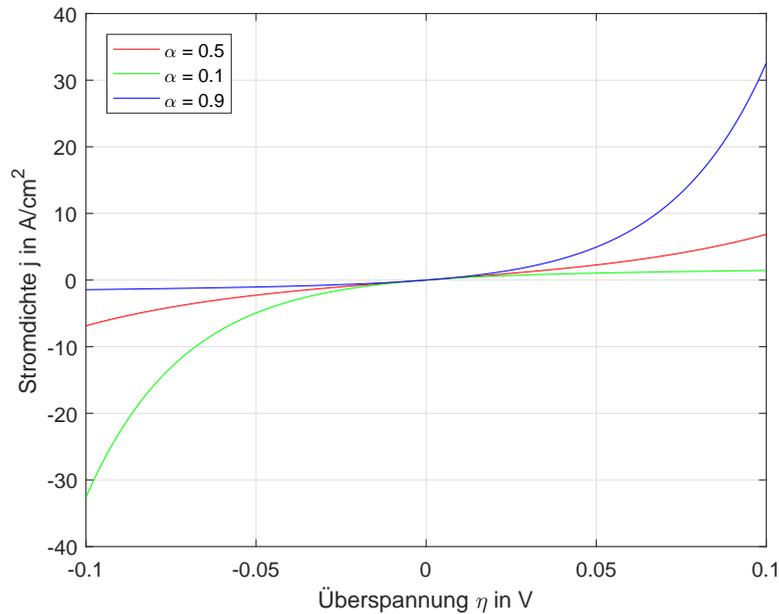


Abbildung 3.2: Zusammenhang Stromdichte-Überspannung nach Butler-Volmer-Gleichung (3.27)

### 3.3 Elektrisches Ersatzschaltbild und Batteriekenngrößen

#### 3.3.1 Ersatzschaltbild

Elektrochemische Reaktionen verlaufen über eine Vielzahl von Teilprozessen. Hierzu zählen z. B. Transportprozesse wie Diffusion oder Migration, Adsorption, Kristallisation und Umlagerungsprozesse. Diese Prozesse erfordern die Überwindung von Energieschwellen, die ähnlich wie die Reibung bei mechanischen Prozessen eine Hemmung der Reaktion darstellen. Bei Stromfluss wirken sich diese Hemmungen ähnlich denen von Widerständen aus und verändern die Potenziale der Elektroden bzw. die Spannung der elektrochemischen Zelle. In vereinfachter Form können diese Veränderungen auch als elektrische Widerstände aufgefasst werden, die dem elektrischen Stromfluss entgegenstehen. Die der Polarisation zugrunde liegenden physikalischen Erscheinungen weisen aufgrund ihrer Natur eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit auf. Daher sind die Polarisationswiderstände als komplexe Widerstände aufzufassen, für die es zum Teil keine Analogien aus der Elektrotechnik gibt. Ersatzschaltbilder sind daher nur von begrenzter Aussagekraft [3]. Es wird dennoch versucht, ein Ersatzschaltbild zu modellieren. Dazu werden zunächst die benötigten passiven elektrischen Bauteile erklärt:

(i) **Elektrolytwiderstand  $R_{\Omega}$  in  $\Omega$ :**

Der Elektrolytwiderstand, ein rein ohmscher Widerstand, das bedeutet, der Zusammenhang zwischen Spannung  $U$  und elektrischer Stromstärke  $I$  ist *linear*. Der Widerstand ist umso größer, je größer der Abstand  $d$  der Elektroden ist und umso kleiner, je größer der Querschnitt

$A$  des Elektrolyten ist. Zusammen mit der *spezifischen Leitfähigkeit*  $\kappa$  in  $1/(\Omega\text{m})$  errechnet sich der Widerstand [16]:

$$R_{\Omega} = \frac{d}{\kappa \cdot A} \quad (3.28)$$

(ii) **Nichtlineare Widerstände  $\mathbf{R}$**  in  $\Omega$ :

Nichtlineare Widerstände sind Konsequenzen der elektrochemischen Kinetik wie in Kapitel 3.2 behandelt. Sie ergeben sich als vollständiges Differential aus Überspannung  $\eta$  und Stromdichte  $j$ , wie am Beispiel des Durchtrittswiderstandes  $R_D$  gezeigt wird. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nach der Differentialbildung noch über die Elektrodenfläche integriert werden muss.

$$R_D = \frac{d(\eta_D)}{d(j_D)} \quad (3.29)$$

Andere nichtlineare Widerstände elektrochemischer Zellen wie der Diffusionswiderstand werden ähnlich berechnet, darauf soll im Zuge dieser Arbeit aber nicht tiefer eingegangen werden.

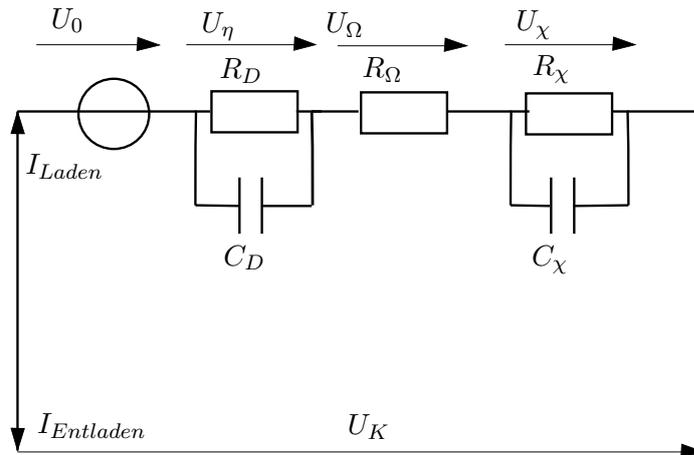
(iii) **Kapazitäten  $\mathbf{C}$**  in As/V:

Die Entstehung der *Doppelschichtkapazität* wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 behandelt. Allerdings bilden sich in einer elektrochemischen Zelle bei Betrieb auch andere Kapazitäten, beispielsweise die *Diffusionskapazität*.

Die Abbildung 3.3 zeigt nun das (stark) vereinfachte Ersatzschaltbild einer Batterie und besteht aus einem ersten RC-Glied und einem ohmschen Widerstand. Weiterhin muss das RC-Glied zu den Diffusions- und Ausgleichsprozessen berücksichtigt werden. Auch wenn dies z. B. in einem Betrieb mit einem optimalen Temperaturniveau fast zu vernachlässigen ist, erhöht sich der Widerstand bei sinkender Temperatur deutlich.  $R_D$  steht für den Durchtrittswiderstand des Ladungstransfers der Elektrodenreaktion und  $C_D$  für die Aufladung der Doppelschicht. Mit  $R_{\Omega}$  werden die ohmschen Widerstände beschrieben. Im RC-Glied der Diffusions- und Ausgleichsprozesse beeinflusst das Temperaturniveau den Widerstand und die Diffusionsprozesse die Kapazität. Diese sind mit  $R_{\chi}$  und  $C_{\chi}$  bezeichnet.  $U_0$  bezeichnet die Leerlaufspannung oder *Open Circuit Voltage (OCV)*, die Durchtrittsüberspannung wird als  $U_{\eta}$  bezeichnet  $U_k$  bezeichnet die *Klemmenspannung*,  $U_{\Omega}$  symbolisiert den sogenannten („IR-Drop“), also den linearen Spannungsabfall, und  $U_{\chi}$  steht für die Spannungsverluste durch Diffusions- und Ausgleichsprozesse. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass mehrere Ersatzschaltbilder für Batterien existieren, die alle jedoch gemein haben, bloß eine Annäherung der komplexen Ablaufmechanismen eine elektrochemischen Zelle zu sein.

### 3.3.2 Batteriekenngrößen

Bei der Verwendung von elektrischen Batterien ist in den meisten Fällen der Energieinhalt die wichtigste Kenngröße. Der Energieinhalt beeinflusst unmittelbar die Betriebsdauer der Anwendung. Um



**Abbildung 3.3:** Elektrisches Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle nach [12](S.289)

eine einfache Abschätzung der Betriebsdauer zu ermöglichen und um verschiedene elektrische Batterien vergleichen zu können, wird der **Nennenergieinhalt**  $E_N$  definiert. Der Nennenergieinhalt ergibt sich aus dem **elektrischen Nennladungsinhalt**  $Q_N$  und der **Nennspannung**  $U_N$ . Der Nennladungsinhalt  $Q_N$  wird im Allgemeinen durch den Begriff Nennkapazität beschrieben, welcher im Folgenden anstelle des Begriffs Nennladungsinhalt verwendet werden soll: Für den Nennladungsinhalt ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E_N = Q_N \cdot U_N \quad (3.30)$$

Die **Nennkapazität**<sup>1</sup>  $Q_N$  ergibt sich aus der Menge des aktiven Elektrodenmaterials. Es existieren mehrere Definitionen der Nennkapazität. In dieser Arbeit bezeichnet die Nennkapazität die Elektrizitätsmenge, die einer Batterie bei der vollständigen Entladung unter Nennbedingungen zugeordnet werden kann. Die Nennbedingungen werden durch Vorgabe von Entladestrom, Entladezeit, Entladeschlussspannung und Temperatur definiert.

**Entladeströme** werden in der Praxis als Vielfaches der Nennkapazität mit der Bezeichnung  $C_x$  angegeben. Dabei steht x für die Anzahl der Stunden. Der Entladestrom errechnet sich aus der Nennkapazität, die sich aus der Masse der eingesetzten Elektrodenmaterialien für Anode und Kathode ergibt, und der Entladedauer  $t_{Entlade}$ :

$$I_{Entlade} = \frac{Q_N}{t_{Entlade}} \quad (3.31)$$

Für eine Batterie mit einer Nennkapazität von 50 Ah bedeutet demnach eine  $C_5$  Entladung, dass ein Entladestrom von 10 A eingestellt werden muss. Die **Nennspannung**  $U_N$  einer Batterie ist die Differenz der Gleichgewichtsspannungen bei Nennbedingungen von positiver und negativer Elek-

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

trode. In Abschnitt 3.1.2 wurde näher darauf eingegangen.

Zur Beurteilung der verbleibenden Betriebsdauer einer Anwendung wird unter Anderem der **Ladezustand** herangezogen. Der Ladezustand kann auf verschiedene Weisen definiert werden. Ausschlaggebend ist das Kapazitätsmaß, welches als Bezug dient. Abbildung 3.4 zeigt Beispiele für verschiedene Kapazitätsmaße, die als Bezug dienen können. Die messbare Kapazität beschreibt die Ladungsmenge, die aus einer elektrischen Batterie entnommen werden kann, wenn diese zuvor entsprechend der Spezifikationen, beispielsweise des Herstellers, geladen wurde. Die nutzbare Kapazität beschreibt die Ladungsmenge, die einer Anwendung im Betrieb zur Verfügung steht. Beachtenswert ist, dass definitionsgemäß die Nennkapazität während der Lebensdauer einer Sekundärbatterie konstant bleibt, messbare Kapazität und nutzbare Kapazität sich während der Lebensdauer jedoch verändern können.

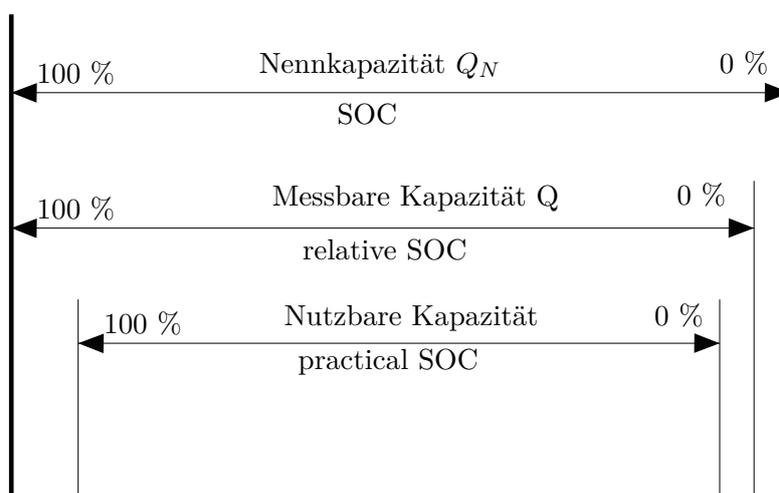


Abbildung 3.4: Verschiedene Definitionen des Ladezustandes nach [18](S. 8)

Der Ladezustand SOC (**State of Charge**) während der Entladung ergibt sich durch Integration des Entladestromes  $I_{ent}$

$$SOC = 100 \cdot \left\{ 1 - \frac{\int I_{ent} \cdot dt}{Q_N} \right\} \quad (3.32)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Beschreibung des Zustandes einer elektrischen Batterie ist der **Gesundheitszustand** SOH (**State of Health**). Die Größe SOH wird alternativ auch als **Alterungszustand** bezeichnet. Eine Zuordnung des Begriffs SOH ausschließlich zur Kapazität  $Q$  oder zu einer Zusammenfassung von Aussagen zur Kapazität  $Q$  und anderen Größen wie Selbstentladerate  $I_{SE}$  und Lastwechselverhalten ist in der Literatur nicht eindeutig beschrieben, jede Benennung dieses Begriffes muss also unter Angabe sämtlicher Voraussetzungen erfolgen.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Effizienz einer elektrischen Batterie ist der Wirkungsgrad. Da die Bewertung der Effizienz in verschiedenen Anwendungen auf der Grundlage verschiedener Kenngrößen erfolgt, ist die Verwendung verschiedener Wirkungsgraddefinitionen zweckmäßig. Der **ideale Wirkungsgrad**  $\eta_{id}$  beschreibt das Verhältnis zwischen freier Reaktionsenthalpie  $\Delta G_r$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r$  bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Siehe

dazu Kapitel 3.1.1.

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (3.33)$$

Der ideale Wirkungsgrad kann größer oder kleiner als 1 sein, je nachdem, ob es sich um eine *endotherme* oder *exotherme* Reaktion handelt.

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

$$\eta_{Sp} = \frac{U}{U_z} \quad (3.34)$$

Der **Umsatzwirkungsgrad**  $\eta_U$  dient zur Beschreibung der Ladungsbilanz. Es wird die tatsächlich bei der Entladung entnommene Ladungsmenge  $Q_{ent}$  mit der theoretisch nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartenden Ladungsmenge ins Verhältnis gesetzt. Somit werden beispielsweise Nebenreaktionen berücksichtigt. Der Umsatzwirkungsgrad ermöglicht ebenfalls den quantitativen Vergleich verschiedener Entladebedingungen.

$$\eta_U = \frac{Q_{ent} \cdot M}{z \cdot e_0 \cdot N_A \cdot m} \quad (3.35)$$

Wichtig für den Einsatz von elektrischen Batterien in der Praxis sind der Ladewirkungsgrad  $\eta_L$  und der Energiewirkungsgrad  $\eta_E$ . Diese setzen während des Entlade- und Ladevorgangs aufgewendete Ladung und Energie ins Verhältnis.

$$\eta_L = \frac{\int_{t_{ent}} I_{ent} \cdot dt}{\int_{t_{auf}} I_{auf} \cdot dt} \quad (3.36)$$

$$\eta_E = \frac{\int_{t_{ent}} U_{ent} \cdot I_{ent} \cdot dt}{\int_{t_{auf}} U_{auf} \cdot I_{auf} \cdot dt} \quad (3.37)$$

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

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

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

Ladewirkungsgrad und Energiewirkungsgrad hängen sehr stark von den gewählten Entlade- und Ladebedingungen wie beispielsweise Strom und Dauer sowie von der Temperatur ab, wobei Typ- und Exemplarstreuung ebenfalls eine große Rolle spielen. Für den Ladewirkungsgrad gilt in vielen Fällen  $\eta_L = [0,9...1]$  und für den Energiewirkungsgrad  $\eta_E = [0,3... 0,8]$  [17] [18].

# 4 Traktionsbatterien für Elektromobilität

## 4.1 Grundlegendes und Einteilung

Eine Traktionsbatterie (auch als Traktionsakku, Antriebsbatterie oder Zyklenbatterie bezeichnet) ist ein Energiespeicher, der zum Antrieb von Elektrofahrzeugen dient. Sie besteht aus mehreren zusammengeschalteten Akkumulatorzellen oder Zellblöcken. Im Vergleich zu Gerätebatterien bzw. Konsumerzellen besitzen die Zellen einer Traktionsbatterie eine vielfach höhere Kapazität. Außerdem werden sie von verschiedenen Herstellern in verschiedenen Bauformen, teils auf Kundenwunsch, entwickelt und hergestellt. Standardisierte Baugrößen gibt es nicht. Während Blöcke für Blei-Pkw-Starterbatterien bei 12 V bzw. 24 V Kapazitäten von 36 bis 80 Amperestunden (Ah) haben, werden für Gabelstapler Zellen mit Kapazitäten von 100 bis über 1000 Ah zusammengeschaltet, um Betriebsspannungen von beispielsweise 24 bis 96 Volt, für Elektroautos bis zu mehreren hundert Volt zu erreichen. Die Baugrößen sind dementsprechend teils erheblich größer. Höhere Spannungen reduzieren die fließenden Ströme und sollen so unter anderem die ohmschen Verluste in den Leitungen und die thermischen Verluste bei Lade- und Entladevorgängen vermindern sowie das Gewicht (Kabel) verringern.

Durch serielle Zusammenschaltung von Einzelzellen ergibt sich die Fahrspannung bzw. Traktionsspannung. Durch Vergrößerung der Baugröße der Zellen oder durch Parallelschaltung von Zellen kann die Speicherkapazität und Strombelastbarkeit erhöht werden. Das Produkt aus Traktionsspannung (V) und elektrischer Ladung/galvanische Kapazität der Einzelzellen/parallel geschalteten Zellen (Ah) ergibt den Energiegehalt der Traktionsbatterie [19].

Traktionsbatterien kann man nach **Art des Aufbaues** und der **Art der Bauart** unterscheiden.

### 4.1.1 Aufbau von Traktionsbatterien

(i) *Blockaufbau und modularer Aufbau:*

Beim mechanischen Aufbau der Batterien unterscheidet man zwischen einem Blockaufbau und einem modularen Aufbau. Beim Blockaufbau werden alle einzelnen Speicherelemente zu einem einzigen Block mit elektrischer Kollektorstruktur, Sensoren und sonstigen Komponenten verbaut, der dann mit der notwendigen Beschaltung und den peripheren Komponenten in ein Batteriegehäuse eingebracht wird. Beim modularen Aufbau wird dagegen eine bestimmte Zahl von einzelnen Zellen zu einem Modul als Untereinheit zusammengeschaltet. Aus diesen Untereinheiten können dann wiederum größere Batterieverbände aufgebaut werden. Der Vorteil des modularen Aufbaus besteht in der leichteren Handhabbarkeit der Komponenten bei der Montage und bei einer möglichen Wartung des Gesamtsystems (Austauschbarkeit).

Ein typisches Beispiel für einen Blockaufbau ist die Lithium-Ionen-Batterie des Daimler S-Klasse Hybrid-Fahrzeugs, die in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Die zylindrischen Lithium-Ionen-

Zellen sind dabei zu einem 35-zelligen Block verbunden, der den Kern des Batteriesystems bildet. Als Beispiel für einen modularen Aufbau steht die in Abbildung 4.2 gezeigte Batterie des Ford-E-Transit-Connect. Dieses System besteht aus 18 einzelnen Modulen, von denen jedes jeweils 12 Lithium-Ionen-Zellen enthält. Ein Blockaufbau wird in der Regel nur für relativ kleine Batteriesysteme verwendet. Bei größeren Batterien wird aus den o. g. Gründen normalerweise ein modularer Aufbau gewählt.

(ii) *Serien- und Parallelschaltungen:*

In ihrer einfachsten Anordnung stellen Batteriesysteme eine bestimmte Anzahl von in Serie geschalteten Zellen dar. Die Spannungslage der Batterie ergibt sich aus der Summe der Einzelspannungen der Zellen. Die Einzelspannungen sind dabei abhängig von den spezifischen elektrochemischen Eigenschaften des verwandten Systems bzw. seiner Elektrodenkombination. Sie reichen bei den heute üblichen Systemen von 2,2 V bis zu 4,2 V pro Zelle. Da bei allen Lithium-Ionen-Zellen das Einhalten der oberen und unteren Zellspannungsgrenzen sichergestellt werden muss, ergibt sich insbesondere bei den elektrochemischen Systemen mit niedriger Zellspannung und damit hoher Anzahl von Einzelzellen ein mitunter hoher Systemaufwand. Spannungscharakteristik und Systemeigenschaften ermöglichen bei Lithium-Ionen-Zellen auch eine Parallelschaltung. Serien- und Parallelschaltung von Zellen eröffnen verschiedene Möglichkeiten beim Aufbau eines Batteriesystems.



**Abbildung 4.1:** Blockförmiger Aufbau eines Lithium-Ionen-Batteriesystems (Daimler S400 Hybrid)

- **Parallelschaltung von in Serie geschalteten Zellen:**

Dabei werden zwei oder mehrere Stränge von in Serie geschalteten Zellen parallel geschaltet. Da jede einzelne Zelle bezüglich ihrer Spannung überwacht werden muss, bedeutet dies aber bei einer Vielzahl von Strängen einen relativ hohen Aufwand. Dies erfordert einen Gesamtverband, der zusätzlich ein übergeordnetes Batteriemanagementsystem not-



**Abbildung 4.2:** Modularer Aufbau eines Lithium-Ionen-Batteriesystems (Ford E-Transit-Connect)

wendig macht, das die Funktion der Einzelstränge koordiniert.

- **Serielle Verschaltung von parallel geschalteten Zellen:**

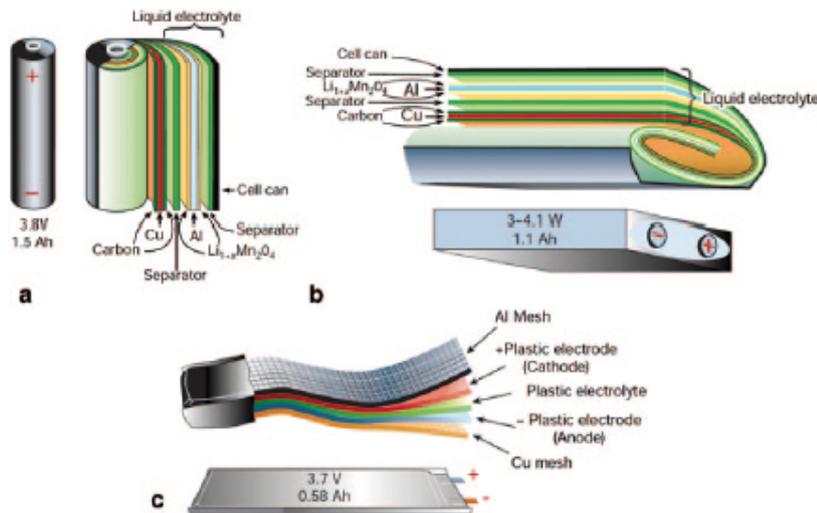
Bei dieser Anordnung werden Zellen gleicher Ausführung zunächst parallel geschaltet, sodass sich bei gleicher Spannungslage eine entsprechend der Zellenzahl erhöhte Kapazität ergibt. Die derart erzeugten Zellpakete werden dann in Serie geschaltet. Da die Zellen bei dieser Form der elektrischen Verschaltung elektrisch dauerhaft verbunden sind, genügt es, ihre Spannungslage gemeinsam zu überwachen. Sollte sich im Betrieb oder in der Ruhephase eine abweichende Spannung ergeben, findet ein automatischer Ladungsaustausch zwischen den Zellen statt, der dafür sorgt, dass sich eine gleiche Spannungslage und somit ein gleicher Ladezustand einstellen. Wegen des geringeren Aufwandes an Überwachungselektronik ist die Variante der seriellen Verschaltung parallel geschalteter Zellen normalerweise deutlich einfacher und kostengünstiger. Sie wird jedoch nur bei Zellen mit relativ niedriger Kapazität angewandt [4].

#### 4.1.2 Bauarten von Batteriezellen

Im Bereich Batteriezellen für KFZ-Anwendungen werden drei Bauformen eingesetzt: Die zylindrische, die prismatische und die s.g. Pouch Zelle, dargestellt in Abbildung 4.3. Alle drei Zelltypen werden weiter erforscht und entwickelt, keine ist generell bevorzugt. Es bestehen kaum Unterschiede in ihrer chemischen Definition oder Funktionsweise, allerdings hat die Bauform Einfluss auf die Kühlung und das Package der Batteriemodule.

- (i) **Zylindrische Zellen:**

Die zylindrische Zelle (auch Rundzelle genannt) findet weiterhin sehr häufig Verwendung. Der



**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau verschiedener Batteriezellen (a: zylindrisch, b: prismatisch, c: Pouch-Zellen). Quelle: [20] (S.222)

Aufbau besteht aus 4 Lagen (Separator, Anode, Separator und Kathode) die aufeinander geschichtet und anschließend um einen Dorn in der Mitte gewickelt werden, bis die Dicke und damit die Kapazität der Zelle erreicht ist. Die beiden Elektroden werden in weiterer Folge jeweils an einer der Stirnflächen des Wickels kontaktiert. Der zylindrische Zellwickel wird in ein festes Aluminiumgehäuse gepackt, das gleichzeitig auch den Ableiter für eine Elektrode darstellen kann, siehe Abbildung 4.3 (a). Bei der Herstellung dieses Zelltyps verfügt man über langjährige Erfahrung, die Produktion wird gut beherrscht und die Produktionskosten sind relativ niedrig. Ein sehr großer Vorteil dieser Zellen ist die hohe mechanische Belastbarkeit – der Zylinder kann Innendrucke bis 40 bar aushalten. Zur Vermeidung von unzulässig hohem Druck, beispielsweise im Fall einer Überladung, verfügt die Zelle über ein Sicherheitsventil. Die Rundzelle hat zwei wesentliche Nachteile. Die runde Form erlaubt keine optimale Raumausnutzung im Batteriepaket; zwischen den Zellen verbleiben Hohlräume. Dadurch sinkt der Energiegehalt pro Volumeneinheit des Batteriesystems. Dazu hat das zylindrische Design gegenüber der prismatischen und der Pouch-Zelle (siehe später) aus Kühlungssicht geometrische Nachteile. Das relativ geringe „Oberfläche-zu Volumen-Verhältnis“ beeinträchtigt den Wärmeabtransport aus dem Zellinneren an die Oberfläche, sodass sich im Zellinneren größere radiale Temperaturgradienten ausbilden. Zudem erschwert die gewölbte Außenfläche ein thermisch optimales Kontaktieren von Wärmeleitelementen. Andererseits wird aber bei den zylindrischen Zellen der Raum suboptimal ausgefüllt, wodurch designbedingt Kühlungskanäle vorhanden sind, was den Nachteil der Raumausnutzung zu einer guten Kühlungsmöglichkeit macht. Realisiert wurde dies beispielsweise beim Mercedes-Benz S 400 Hybrid, der eine Li-Ionen-Batterie mit 35 Rundzellen besitzt, siehe 4.4. Die Rundzellen befinden sich in einem Kühlgehäuse, welches im Boden eine Verdampferplatte besitzt. In der Verdampferplatte sind Kanäle vorhanden, in denen das Kältemittel verdampft und somit die Abwärme aus den Zellen aufnimmt. Die Kanäle sind so verteilt, dass sich über die gesamte Verdampferplatte eine sehr homogene Temperaturverteilung ergibt. Zwischen den Zellen sorgen Kühlelemente für die bessere Ableitung der Abwärme aus den Zellen in die Verdampferplatte. Auch der Behälter

trägt zur Ableitung der Wärme bei.

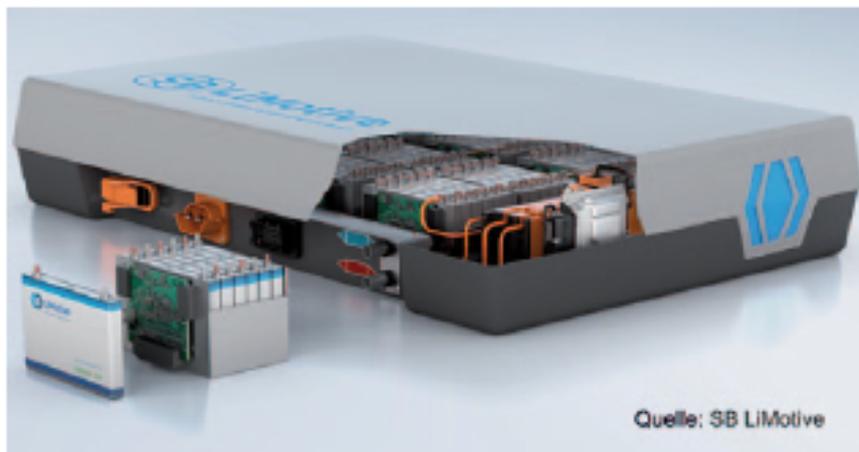


**Abbildung 4.4:** Batterie-Kühlgehäuse für Rundzellen des Mercedes-Benz S 400 Hybrid

(ii) **Prismatische Zellen:**

Die Zellfertigung mit prismatischem Aufbau ist ähnlich der einer zylindrischen Zelle. Hierbei handelt es sich meist, wie auch bei den Rundzellen, um gewickelte Zellen. Im Gegensatz zu den Rundzellen werden die Zellwickel hierbei aber nicht um einen Dorn sondern flach gewickelt, mit dem Ziel am Ende die gewünschten Zellabmessungen zu erhalten. Der dabei entstandene Flachwickel wird anschließend in ein prismatisches Gehäuse gepackt. Die Elektroden werden typischerweise vom Gehäuse isoliert über den Deckel des Gehäuses kontaktiert, siehe Abbildung 4.3(b). Prismatische Zellen können aber auch gestapelt hergestellt werden. Durch die Stapelanordnung werden die Spannungen beim Ausdehnen oder Zusammenziehen gleichmäßiger verteilt, was zu kleineren mechanischen Beanspruchungen im Zellinneren und somit zu einer verlängerten Lebensdauer führt. Diese Bauweise ist die Antwort auf den Kundenwunsch nach einem schlankeren Akkudesign Anfang der 1990iger Jahre. Mit einer Prismazelle können, im Vergleich mit der Zylinderzelle, kompaktere Module für die Akkumulatoren gebildet werden, da die rechteckige Bauform der Zelle eine viel bessere Raumausnutzung zulässt, siehe

Abbildung 4.5. Aus reiner kühlungstechnischer Sicht eignet sich die prismatische Zelle (wie auch die Pouch-Zelle) für den Fahrzeugeinsatz am besten. Die großen Außenflächen sind leicht zu kontaktieren, die Wärmeabführung erfolgt schnell und unkompliziert. Das Thermomanagement erfordert aber zusätzlichen Bauraum um die Batterie. Die prismatische Zelle verfügt über eine geringere mechanische Stabilität im Vergleich zur Rundzelle. Die Herstellung und die Handhabung der dünnen Platten oder Elektroden sind schwieriger als beim Rundzellenkonzept. Sie werden daher meist in einen formfesten Behälter eingebaut, um eine Deformation zu vermeiden. Die prismatischen Zellen sind in der Regel ohne Sicherheitsventil gebaut, deswegen muss die Metallhülle in der Lage sein, großen Drücken standzuhalten, d. h. die Gehäusewände müssen dicker sein, woraus die etwas geringere Energiedichte gegenüber der Rundzelle resultiert. Für Extremfälle besitzen sie Sollbruchstellen im Gehäuse.



**Abbildung 4.5:** Gesamtbatterie, Batteriemodul und prismatische Zelle

(iii) **Pouch-Zellen:**

Bei den Pouch-Zellen (auch wegen ihrer äußerlichen Ähnlichkeit mit eingeschweißtem Kaffeepulver „Coffeebag-Zelle“ genannt) sind die einzelnen Lagen des Aktivmaterials gestapelt oder gefaltet und in einer flexiblen Aluminiumfolie, die beidseitig mit einem Kunststoff beschichtet ist, evakuiert und verpackt, siehe 4.3 (c). Dieser Bautyp wurde zuletzt entwickelt. Von Polymer Zellen spricht man, wenn Elektrolyte Verwendung finden, die auf Polymerbasis oder mit einer Polymermatrix hergestellt werden. Bei einer Pouch-Zelle wird ein Elektrolyt auf Polymerbasis verwendet, daher kann hier das starre Gehäuse der Zelle wegfallen. Die „Pouch-Bag“ Bauweise wird ausschließlich für Li-Polymer-Zellen genutzt, so dass die Pouch-Zellen häufig auch Lithium-Polymer- Zellen genannt werden. Der Bautyp erlaubt maßgeschneiderte Zellgrößen und ist durch die beste Raumausnutzung unter den Batterien (bis 95 %) gekennzeichnet. Die Gewichtsvorteile sind auf die Abwesenheit eines Metallgehäuses zurückzuführen. Allgemein sind für diese Bauweise geringere Herstellungskosten als bei den anderen zwei Typen angesagt, sie werden aber durch designbedingte Komplikationen kompensiert. Aus kühlungstechnischer Sicht sind die Pouch-Zellen am besten geeignet, da ihre großflächige und dünne Verpackung einen schnellen Wärmeübergang ermöglicht. Diese Zellen brauchen keine zusätzlichen Überdruckschutzmaßnahmen, weil die Versiegelung der Verpackung eher versagen wird, bevor der Druck oder die Temperatur zu hoch werden. Als kritisch gelten jedoch die mechanisch geringe Stabilität des Beutels und ein mögliches Aufblähen bei unkontrollierter Gasentwicklung,

weshalb ein gewisser Spielraum vorzusehen ist. Die Pouch-Zellen sind äußerst sensibel auf Verdrehung; auch Punktbelastung sollte vermieden werden. Die Bauart erfordert eine robuste übergeordnete Konstruktion, um diese Zellen mit ihrem empfindlichen Äußeren zu schützen und mechanisch und elektrisch zu verbinden. Abbildung 4.6 zeigt eine mögliche Ausführung. Die Konstruktion der Fixierungselemente erlaubt es, die Gase einer Zelle sicher auszuführen, falls der Druck in dieser unkontrolliert ansteigen sollte. Wesentlicher Zusatznutzen von Zellenrahmendichtungen besteht in der Möglichkeit, Thermomanagement-Elemente zu integrieren. Dazu können in den Rahmen Kühlkanäle eingebaut werden, durch welche die Kühlrohre geführt werden. Dadurch kann die Sicherheit der Zellen vergrößert werden, da die sich heute am Markt befindenden Pouch-Bag-Module direkt durch die Elektroden kühlen, was zwar sehr praktisch ist, jedoch zu Kondenswasser und Kurzschluss führen könnte [20].

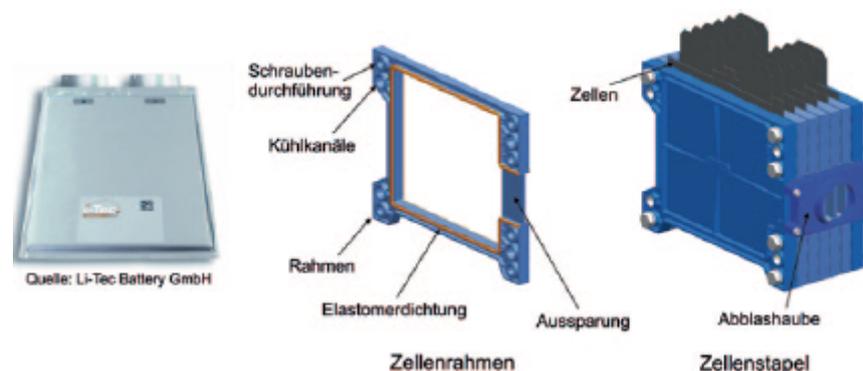


Abbildung 4.6: Pouch-Zelle von Li-Tec sowie Zellen-Rahmen und Zellenstapel für Pouch-Zellen

## 4.2 Antriebskonzepte der Elektromobilität

Bei Fahrzeugen mit Traktionsbatterien wird zwischen *rein-elektrischen* Fahrzeugen und *hybriden* Antriebssträngen unterschieden. **Elektrofahrzeuge** sind Fahrzeuge, die von Elektromotoren angetrieben werden. Dabei kann zwischen batteriebetriebenen und brennstoffzellenbetriebenen Fahrzeugen unterschieden werden.

**Hybridfahrzeuge** sind Fahrzeuge, die zum Antrieb des Fahrzeuges über mindestens zwei Energiewandler neben den im Fahrzeug verbauten Energiespeichersystemen verfügen. Energiespeicher sind z.B. Otto-, Diesel, Erdgas- oder Elektromotoren mit den dazugehörigen Energiespeichersystemen Kraftstofftank und Batterien [21]. Entsprechend der Grundstrukturen der Kombination von Verbrennungsmotor, E-Maschine, Generator, Batterie und Getriebe können Hybridantriebe in:

- (i) Serielle Hybridantriebe
- (ii) Parallele Hybridantriebe und
- (iii) Leistungsverzweigte und kombinierte Hybridantriebe (gemischthybride Antriebe)

eingeteilt werden. Eine grafische Zusammenfassung zeigt Abbildung 4.7

Außerdem können Hybridfahrzeuge auch noch nach ihrem Hybridisierungsgrad eingeteilt werden.

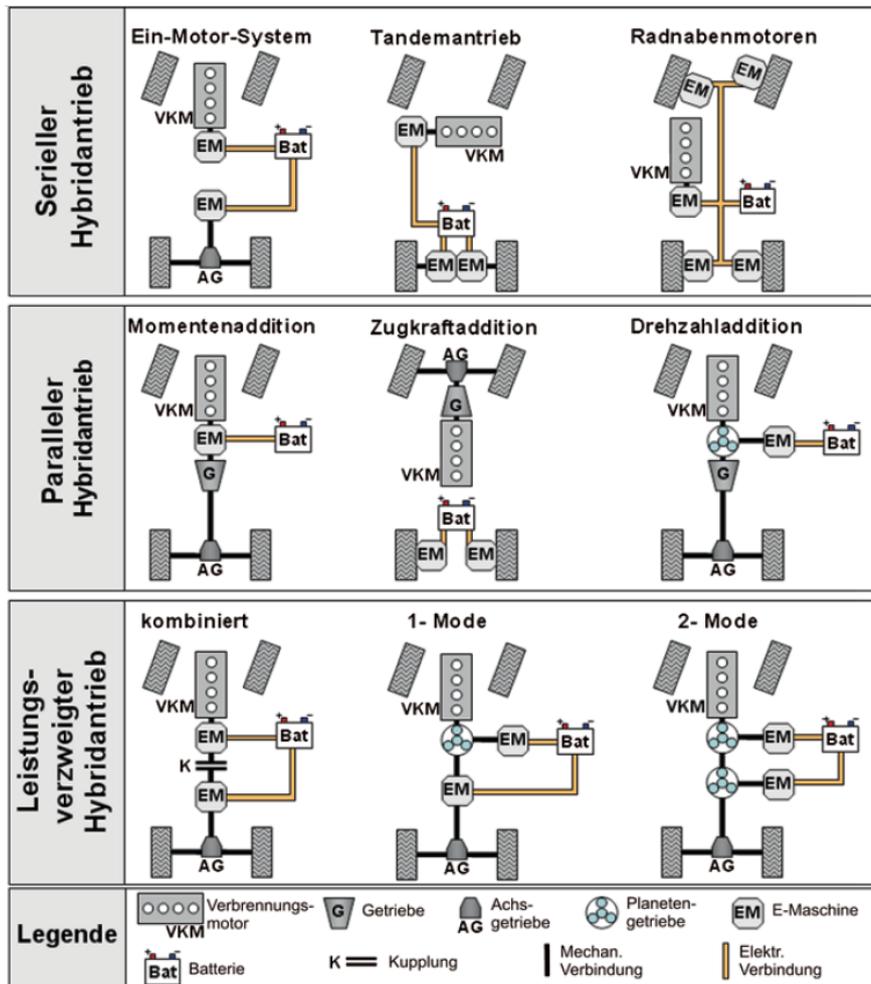


Abbildung 4.7: Verschiedene Strukturen von Hybridantrieben, Quelle: [20] (S.24)

Man unterscheidet:

- (i) Micro-Hybrid
- (ii) Mild-Hybrid
- (iii) Full-Hybrid
- (iv) Plug-In-Hybrid

Micro-, Mild- und Full-Hybride werden, sofern sie keine Möglichkeit zur Nachladung des elektrischen Energiespeichers über das Stromnetz haben, auch als autarke Hybridantriebe bezeichnet.

Eine Übersicht über die Funktionen und Nutzen der verschiedenen Hybridvarianten gibt Tabelle 4.1.

Bei rein-elektrischen Fahrzeugen wird die notwendige Antriebsleistung allein durch die Traktionsbatterie abgedeckt, die über die Leistungselektronik die Elektromotoren speist. Die Leistungselektronik übernimmt zum einen die Aufgabe, den Gleichstrom der Batterie in Wechselstrom für die Elektromotoren umzurichten, zum anderen erfolgt die Wandlung des Hochvoltnetzes auf das Spannungsniveau des Niederspannungsnetzes, um diese Verbraucher zu versorgen. Die Traktionsbatterie speist neben dem Elektromotor auch die elektrischen Nebenaggregate und über einen Spannungswandler das 12V-Bordnetz. Das Bordnetz versorgt die zum Kühlsystem gehörenden Lüfter und Pumpen mit Strom, wodurch besonders der Lüftereinsatz einen Einfluss auf die Energiebilanz des Thermomanagements hat. Der Elektromotor kann dabei zur Rekuperation der Bremsenergie oder zur Unterstützung bei Beschleunigungsvorgängen eingesetzt werden. Im elektrischen Fahrmodus stellt der Elektromotor allein die notwendige Leistung zur Verfügung [22] [20]. Bei der Entwicklung von Traktionsbatterien spielen neben den elektrischen Leistungsforderungen auch Sicherheitsaspekte, das Gewicht, das Package, die Kosten und das Thermomanagement eine entscheidende Rolle. Traktionsbatterien für den Fahrzeugeinsatz lassen sich in mehrere elektrochemische Batterietypen einteilen. Während Blei-Akkumulatoren heute nur als Starterbatterien eingesetzt werden, stellen die Nickel-Metall-Hydrid-Batterien (NiMH) sowie die Gruppe der Lithium-Ionen-Batterien die derzeit wichtigsten Traktionsbatterien im Automobilbau dar. Beide Systeme weisen temperaturabhängige Leistungs- und Kapazitätseigenschaften auf. Die NiMH-Batterie wird besonders in Mild- und Full-Hybriden eingesetzt. Beim Umstieg auf Plug-In-Hybride und Elektrofahrzeuge ist die Lithium-Ionen-Batterie aufgrund der höheren Energiedichte jedoch vorzuziehen. Abbildung 4.8 zeigt das *Ragone*-Diagramm (Darstellungsform nach D. Ragone) der gravimetrischen Leistungs- und Energiedichte unter anderem von Lithium-Ionen-Batterien und NiMH-Batterien.

Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht aktueller Hybrid und Elektrofahrzeuge.

**Tabelle 4.1:** Übersicht Funktionen, Charakteristika und Beispiele der verschiedenen Hybridvarianten nach [20] (S.25)

Funktionen, Charakteristika und Beispiele	Autarker Hybrid			Plug-In-Hybrid		Batterie elektrisches Fahrzeug (BEV)
	Micro-Hybrid	Mild-Hybrid	Full-Hybrid	Klassische Auslegung	Batterie elektr. Fzg. mit Range Extender (REEV)	
Konstruktive Merkmale	Leistungsfähiger Anlasser und regelbarer Generator oder Riemenstarter-Generator (RSG)	Kurbelwellen Starter-Generator KSG	Trennkupplung zum Verbrennungsmotor oder mehrere E-Maschinen	Wie Full-Hybrid aber mit zusätzlichem Anschluss zur Nachladung der Batterie über das externe Stromnetz	BEV mit Range Extender Einheit (z.B. Verbrennungsmotor) zur Reichweiten-Verlängerung	Batterieelektrisches Fahrzeug
Hybridstrukturen	RSG (parallel)	KSG (parallel)	seriell, parallel leistungsverzweigt	seriell, parallel leistungsverzweigt	seriell, parallel leistungsverzweigt	
Funktionen	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Start/Stop</li> <li>•Eingeschränkte Rekuperation (über intelligentes Generatormanagement)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Start/Stop</li> <li>•Rekuperation</li> <li>•Boosten</li> <li>•Generatorbetrieb</li> <li>•Eingeschränkt E-Fahren bei niedrigen Geschw.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Start/Stop</li> <li>•Rekuperation</li> <li>•Boosten</li> <li>•Generatorbetrieb</li> <li>•E-Fahren für kurze Reichweiten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Start/Stop</li> <li>•Rekuperation</li> <li>•Boosten</li> <li>•Generatorbetrieb</li> <li>•E-Fahren für mittlere Reichweiten</li> <li>•Ext. Nachladung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•E-Fahren für größere Reichweiten (Hauptantrieb)</li> <li>•Rekuperation</li> <li>•Ext. Nachladung</li> <li>•Range Extender Generatorbetrieb bei niedrigem Ladestand</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•E-Fahren für größere Reichweiten</li> <li>•Rekuperation</li> </ul>
Leistung E-Maschine	2 - 3 kW (8kW)	10 - 15 kW	≥ 25kW	≥ 25kW	≥ 25kW	≥ 25kW
Spannungsniveau	12 - 48 V	12 - 150 V +12 V Bordnetz	> 200 V +12 V Bordnetz	> 200 V +12 V Bordnetz	> 200 V +12 V Bordnetz	> 200 V +12 V Bordnetz
Hybridisierungsgrad $P_E / (P_E + P_{VKM})$	<5 % (bei 48 V bis 10 %)	5 - 10 %	10 - 50 %	30 - 60 %	50 - 80 %	100 %
Typische Batterietechnologie	Blei-Säure, Super Caps, AGM	NiMH, Li-Ion, Super Caps, + Bleisäure	NiMH, Li-Ion, (+ Blei-Säure)	NiMH, Li-Ion, (+ Blei-Säure)	Li-Ion, (+ Blei-Säure)	Li-Ion, (+ Blei-Säure)
Batteriekapazität	≪ 1 kWh	< 1 kWh	1 - 5 kWh	5 - 10 kWh	8 - 15 kWh	> 15 kWh
Energiezufuhr	Kraftstoff (Tankstelle)				Strom aus Netz	
Verbrauchseinsparung ( $CO_2$ ) (NEFZ basiert)	5 - 10 %	10 - 20 %	> 15 %	- 50 %	- 50 %	100 %
Ausgeführte Beispiele	<ul style="list-style-type: none"> <li>•BMW 1er und 3er efficient Dynamics</li> <li>•Smart mhd</li> <li>•Mercedes A,B-Klasse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Honda Insight/IMA</li> <li>•Mercedes S400h</li> <li>•Honda CR-Z</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Toyota Prius</li> <li>•Mercedes E300 BlueTEC Hybrid</li> <li>•Audi Q5 Hybrid</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Toyota Prius Plug-In</li> <li>•Volvo V60 Plug-in-Hybrid</li> <li>•Audi Duo 1997</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Opel Ampera (Chevrolet Volt)</li> <li>•Audi A1 e-tron</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Mitsubishi i-MiEV</li> <li>•Nissan Leaf</li> <li>•Smart fortwo electric drive</li> </ul>

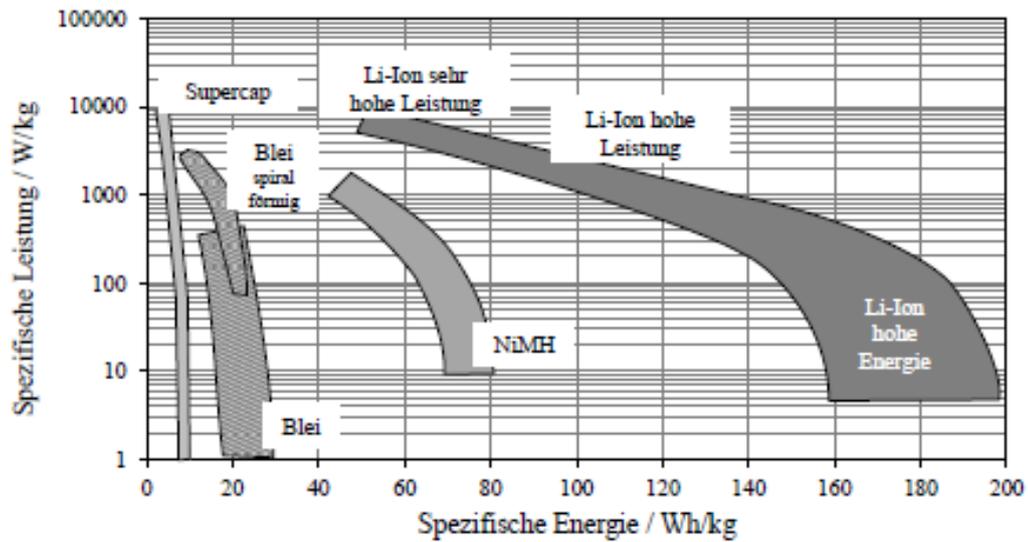


Abbildung 4.8: Ragone-Diagramm der Leistungs- und Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien und NiMH-Batterien sowie weiterer Batterietechnologien. Quelle: [22] (S.5)

Tabelle 4.2: Übersicht aktueller Hybrid- und Elektrofahrzeuge

Marke/Modellreihe	Kapazität in kWh	Reichweite in km
BWM i3	18,8	190
BMW i8	7,0	37
Citroën Berlingo First Electronic	22,5	170
Citroën eZero	16	150
Ford Focus Electric	23	162
MB B-Klasse ED	28	200
MB C-Klasse Hybrid	6,38	31
MB eVito	36	130
MB SLS AMG Coupé ED	60	250
Mitsubishi iMiev	16	160
Nissan Leaf	24	199
Opel Ampera	16	83
Peugeot iOn	14,5	150
Porsche Panamera S E-Hybrid	9,4	36
Renault Kangoo Rapid Z.E.	22	170
Renault Twizy Z.E.	6,1	100
Renault Zoe Z.E.	22	170
Smart Electric Drive	17,6	145
Tesla Model S	70-90	
421-528 Tesla Model X	90	450
Tesla Roadster	56	340
VEe-Golf	24,2	190
Ve e-uP	18,7	160
VW Golf GTE	8,8	45

## 4.3 Laden und Ladeinfrastruktur

Wie beim Laden der Akkus von Handys, Laptops usw. ist auch beim Laden des Fahrzeugakkus ein spezielles Ladegerät notwendig. Für die Standardladung befindet sich dieses im Fahrzeug, so dass zur Nachladung im Prinzip nur ein entsprechendes Ladekabel und für den einfachsten Fall eine normale Haushaltssteckdose erforderlich ist. Damit lässt sich ein Elektrofahrzeug über Nacht wieder aufladen. Aber auch für kürzere Ladedauern gibt es entsprechende Lösungen. Neben den Grundlagen geht dieses Kapitel auf die dazugehörige Normung und die daraus resultierenden Ladesysteme ein.

### 4.3.1 Ladekenngrößen

Die maßgeblichen Kenngrößen für den Ladevorgang sind folgende:

- (i) **Ladestrom:** Der Ladestrom entspricht der Stromstärke, mit welcher die elektrochemische Zelle geladen wird. Der Größe des Ladestromes wird aber meist nicht in A angegeben, sondern im Verhältnis zur Kapazität des Akkus, was zum Begriff der Laderate führt.
- (ii) Mit der **Laderate:** führt. Mit der Laderate wird der Ladestrom in Abhängigkeit zur Akkukapazität definiert. Sie wird üblicherweise als Laderate „C“ angegeben. Das „C“ als Maß für die Laderate ist nicht zu verwechseln mit der Einheit für die Kapazität  $[C] = \text{Coulomb}$ . Die Laderate ist über folgenden Zusammenhang festgelegt: Eine Laderate 1 C bedeutet, dass der Akku mit einer Stromstärke geladen wird, so dass er in 1 Stunde vollgeladen ist (rechnerisch, ohne Berücksichtigung von Verlusten). Bei einer Laderate von 2 C wird mit der doppelten Stromstärke geladen, der Akku ist rechnerisch dann in 0,5 Stunden geladen. Allgemein ausgedrückt: Die Laderate bestimmt den Ladestrom und ist umgekehrt proportional zur Ladezeit. Mit welchen Laderaten geladen werden kann, hängt von der Chemie des Akkumulators ab.
- (iii) **Ladeschlussspannung:** Es handelt sich um die Spannung, die beim Ladevorgang als Klemmenspannung an den Akkupolen ansteht, und zwar bei angeschlossenem Ladegerät. Die Ladeschlussspannung ist höher als die Nennspannung [23]. Die Ladeschlussspannung ist eine wichtige Berechnungsgrundlage für die Ladeabschaltung. Sie schützt Akkumulatoren vor Überladungen und erhöht dadurch die Lebensdauer.
- (iv) **Ladezeit:** Die Ladezeit ist umgekehrt proportional der Laderate.

### 4.3.2 Ladearten und Lademodi

In einem Fahrzeugakku sind die Akkuzellen zu einer Gesamtbatterie zu Spannungen bis in der Größenordnung von 400 V zusammengeschaltet. Um technischen Anforderungen gerecht zu werden, braucht es für den Ladevorgang aus dem Stromnetz zwei Teilsysteme. Zum einen ein Ladegerät, das den zum Laden verwendeten **Wechselstrom** in einen für das Akkuladen nutzbaren **Gleichstrom** wandelt. Hier hat sich durchgesetzt, dass dieses Ladegerät im Fahrzeug integriert ist. So ist sichergestellt, dass die Fahrzeuge praktisch an jeder Steckdose ohne weitere Infrastruktur geladen

werden können, vorhandenes Ladekabel vorausgesetzt. Zum anderen müssen aber noch toleranzbedingte Unterschiede der einzelnen Zellen und Module sowohl beim Laden als auch beim Entladen berücksichtigt werden. Beispielsweise wird eine Zelle, die bereits voll ist, während die anderen noch Ladung benötigen, vom weiteren Ladevorgang abgekoppelt. So wird eine Überladung der Einzelzelle verhindert. Wie bereits ausgeführt, werden diese Aufgaben in Elektromobilen von sogenannten **Batterie- Management-Systemen**, abgekürzt **BMS**, übernommen. Das BMS dient auch als grundsätzliche Schnittstelle zwischen Akku und dem restlichen Elektrofahrzeug. Es steuert beispielsweise eine notwendige Klimatisierung des Akkus, dient zur Sicherheitsüberwachung bis hin zum Abschalten des Batteriesystems in kritischen Fehlerzuständen [24].

#### 4.3.2.1 Ladearten

Grundsätzlich will man beim Laden von Akkus möglichst kurze Ladezeiten erreichen. Theoretisch könnte man dazu die Ladezeiten durch das Erhöhen der Laderate, also durch Vergrößerung von Ladespannung und Ladestrom, beliebig verkürzen. In der Praxis sind dem aber aufgrund der chemischen Vorgänge in den Akkus deutliche Grenzen gesetzt. So sind für jeden Akkutyp spezifische Randbedingungen einzuhalten, um die Leistungsfähigkeit der Stromspeicher für eine möglichst lange Lebensdauer nutzen zu können. Daher gibt es von den Herstellern, speziell von Li-Ionen-Akkus, sehr genaue Vorgaben für das Ladeverfahren der Zellen. Für die derzeit verwendeten Li-Ionen-Akkus bedeutet dies beispielsweise, dass die maximale Lade(schluss)spannung  $U$  in engen Toleranzen von  $\pm 0.05$  V nicht überschritten werden darf. Damit sind Ladezeiten von 2 bis 3 Stunden realisierbar, wenn der Akku zu 100 % aufgeladen werden soll. Diese Spannungsgrenze ist insbesondere einzuhalten, wenn der Akku bereits um mehr als 80 % seiner maximalen Kapazität aufgeladen ist. Unterhalb dieser Grenze sind die Zellen weniger empfindlich, so dass hier auch höhere Laderaten unschädlich sind. Das wird bei den „Schnellladeverfahren“ soweit ausgenutzt, dass die 80 % -Ladung innerhalb einer halben Stunde möglich ist. Um ein Überladen und damit eine Zerstörung der Zelle zu verhindern, sind kommerziell erhältliche Akkuzellen mit einer Schutzschaltung ausgestattet. Sie brechen den Ladevorgang ab, wenn die angelegte Spannung oder die Zelltemperatur zu hoch wird. Besonders empfindlich reagieren Li-Ionen-Akkus auch, wenn sie bei geringen Temperaturen geladen werden, insbesondere Ladetemperaturen unter dem Gefrierpunkt schädigen den Akku. Der gesamte Ladevorgang wird von einem Ladegerät gesteuert, das speziell für den jeweiligen Akku ausgelegt ist. Man kennt das aus dem täglichen Leben von den vielen unterschiedlichen Ladegeräten, die jeweils passend für das entsprechende Gerät notwendig sind.

Das gängige und dominierende Ladeverfahren, mit dem die Akkus geladen werden, heißt **CCCV-Ladeverfahren** (Constant Current, Constant Voltage). Dabei wird der Akku zunächst mit konstanter Stromstärke geladen (Constant Current). Durch die steigende Kapazität steigen auch der Innenwiderstand und die Akkuspannung. Erreicht diese Ladespannung den angesprochenen Grenzwert, die *Ladeschlussspannung*, siehe Kapitel 4.1.1, wird das Ladeverfahren auf Konstantspannung (Constant Voltage) umgeschaltet. Das Laden mit dieser konstanten Ladeschlussspannung führt bei voller werdendem Akku zu einer sinkenden Ladestromstärke. Unterschreitet diese eine vorgegebene Grenze, wird der Ladevorgang vom Ladegerät automatisch beendet; der Akku ist voll. Da die Li-Ionen-Akkus keinen Memoryeffekt aufweisen, können sie aus jedem Ladezustand heraus aufgeladen werden, was den praktischen Umgang des Nachtankens erheblich vereinfacht, da man nicht auf eine bestimmte Entladetiefe des Akkus warten muss, bis Nachgeladen werden darf, wie dies beispielsweise bei den Ni-Cd-Akkus der Fall ist. Nicht nur beim Laden, auch beim Nutzen des Akkus, also

beim Entladen, sind bestimmte Grenzen einzuhalten. Völlig zerstört wird der Li-Ionen-Akku, wenn er tiefentladen wird. Das wird durch eine elektronische Schutzschaltung in der Zelle verhindert, der Akku schaltet ab, wenn eine „**Entlade-Schlussspannung**“ unter 2,5 V sinken sollte.

#### 4.3.2.2 Lademodi

Grundsätzlich gibt es in den Industrienationen eine gut ausgebaute Infrastruktur, die eine Versorgung mit elektrischem Strom sicherstellt. Diese Infrastruktur kann und wird zum Laden der Elektrofahrzeuge genutzt, wobei unterschiedliche, standardisierte Lademodi zum Einsatz kommen. Diese sind in der Norm IEC 62196 einschließlich der notwendigen Steckverbindungen festgelegt. Folgende vier Lademodi kommen zum Einsatz:

- (i) **Mode 1** betrifft das Laden mit Wechselstrom (AC) aus einer Haushaltssteckdose (Schutzkontakt oder CEE-Steckdose) mit max. 16 A (3,7 kW), ohne Kommunikation mit dem Fahrzeug. Das Ladegerät ist im Fahrzeug eingebaut. Die verwendete Steckdose muss über eine Fehlerstromschutzeinrichtung abgesichert sein (FI-Schalter). Dabei muss sichergestellt sein, dass die verwendete Steckdose die verwendeten Ströme nicht nur kurzzeitig, sondern auf Dauer zulässt. Da dies aber nicht grundsätzlich gewährleistet werden kann, wird der Mode 1 in der Praxis nur als Not-Lademöglichkeit bei in der Regel reduzierten Ladeleistungen genutzt.
- (ii) **Mode 2** beschreibt das Laden mit Wechselstrom (AC) aus einer Standard-Haushaltssteckdose (Schutzkontakt) bis max. 16 A, einphasig (3,7 kW) oder dreiphasig mit max. 32 A (22 kW). Geladen wird über ein spezielles Ladekabel mit einer Steuer- und Schutzfunktionsvorrichtung, die in das Kabel integriert ist. Diese Vorrichtung wird als „In-Cable Control-Box“ (ICCB) bezeichnet und sichert den Ladevorgang durch eine Schutzpegelerhöhung, wie sie für mobile Einrichtungen vorgeschrieben ist. Zudem beinhaltet sie die Kommunikationseinrichtung (PWM-Modul) für die Kommunikation mit dem Fahrzeug. Das Ladegerät selbst ist im Fahrzeug eingebaut. Der Stromanschluss versorgungsseitig erfolgt über eine Schuko- oder CEE-Steckdose. Aber auch mit einer sogenannten „Wallbox“ kann gemäß Mode 2 (aber häufiger auch gemäß Mode 3, siehe Punkt(iii)), geladen werden. Diese Möglichkeit wird in Form von Heimladestationen von den meisten Fahrzeugherstellern angeboten.
- (iii) **Mode 3** ist festgelegt für das Laden mit Wechselstrom (AC) an (öffentlichen) Ladestationen mit einer Ladeeinrichtung gemäß IEC 61851 (Electrical Supply Equipment, EVSE) bis 63 A, dreiphasig, mit max. 43,5 kW. In der Ladestation sind die Steuer- und Schutzfunktion und das Kommunikationsmodul (PWM-Kommunikation) fest installiert. Auch hier wird das im Fahrzeug eingebaute Ladegerät genutzt. Es ist ein spezielles Ladekabel mit einer Steckvorrichtung an der Ladestation gemäß IEC 62196-2 erforderlich. Mit Mode-3-Laden ist eine Ladezeit bei heutigen Batteriegrößen von unter einer Stunde möglich
- (iv) **Mode 4** ist vorgesehen für das Laden an Gleichstrom-Ladestationen (DC) mit fest installierter Steuer- und Schutzfunktion. Das Ladegerät ist fest in der Ladestation eingebaut, das Ladekabel ist fest mit der Ladestation verbunden. Durch das eingebaute Ladegerät sind höhere Investitionskosten für die Ladestation notwendig. Möglich sind dabei zwei Ladevarianten: 1. Die DC-Low-Ladung mit einer Typ-2-Steckvorrichtung (fahrzeugseitig) und maximal 38 kW Ladeleistung. 2. Die DC-High-Ladung mit maximal 170 kW Ladeleistung. Hier ist als erweitertes Stecksystem das erwähnte „Combo-System“ mit zwei zusätzlichen DC-Kontakten

eingesetzt; bzw. bei japanischen Herstellern ein System nach dem CHAdeMO-Standard. Dieser Modus ist der Standardmodus für das Schnellladen der Fahrzeuge mit Ladezeiten von etwa 0,5 Stunden.

Mit den beschriebenen Lademöglichkeiten ergeben sich in der Praxis die nach Abbildung 4.9 typischen Ladeszenarien.

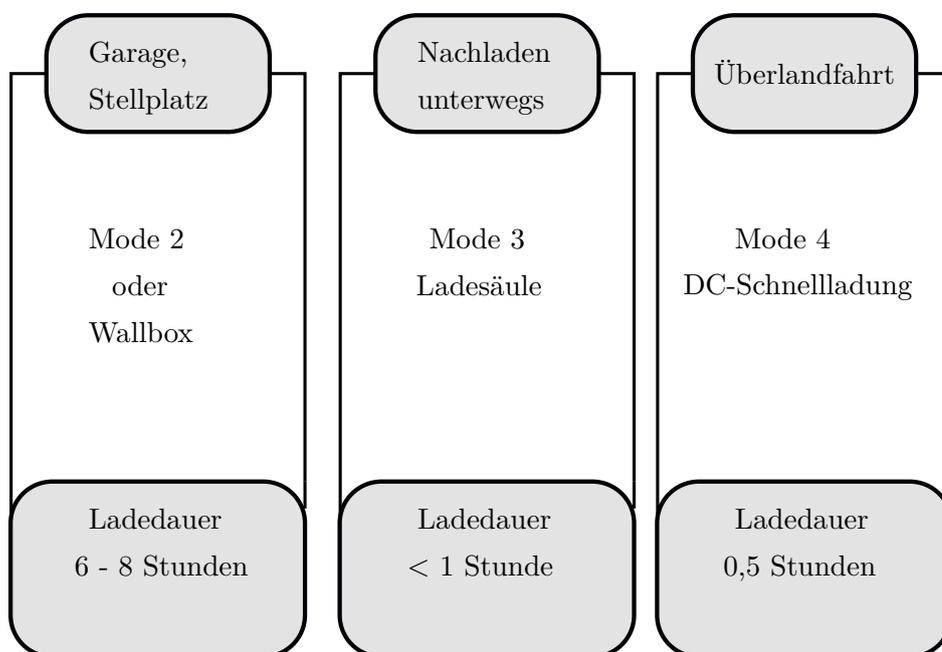


Abbildung 4.9: Übersicht Ladeszenarien nach: [24] (S.95)

#### 4.3.2.3 Steckverbindungen

Zur konkreten Nutzung der entsprechenden Lademodi muss festgelegt sein, welche Steckverbindung an welcher Stelle zum Einsatz kommt. Unterschieden wird dabei zwischen dem Anschluss „energieseitig“, also zwischen Steckdose und Ladekabel bzw. Ladestation und Ladekabel und der Steckverbindung zwischen Ladekabel und Fahrzeug. Die oben angesprochene Norm IEC 62196 legt entsprechend dem jeweiligen Lademodus die Steckverbindungen fest. Sie lässt folgende drei Typen für Steckverbindungen zu:

- (i) IEC 62196-2 „Typ 1“ – single phase vehicle coupler – übernimmt die Spezifikation aus SAE J1772/2009 (Nachteil: keine Drehstromkontakte)
- (ii) IEC 62196-2 „Typ 2“ – single and three phase vehicle coupler – übernimmt die Spezifikation aus VDE-AR-E 2623-2-2
- (iii) IEC 62196-2 „Typ 3“ – single and three phase vehicle coupler with shutters – übernimmt die Vorschläge der EV Plug Alliance (zusätzliche Schutzmechanismen, die aber im Typ 2 durch mehrfach redundante Sicherungssysteme als abgedeckt gelten)

Natürlich wäre eine internationale Festschreibung von nur einem Steckverbindungstyp wünschenswert. Hier sind die internationalen Festlegungsvorgänge noch im Fluss. Aber zumindest für Europa wurde bzgl. der Steckerfrage Klarheit geschaffen: In der Mitteilung „European Commission – IP/13/40 24/01/2013“ wurde von der EU Folgendes festgelegt und bekanntgegeben: „Ein einheitlicher EU-Ladestecker ist für die Markteinführung dieses Kraftstoffs (Strom) entscheidend. Um die auf dem Markt herrschende Unsicherheit zu beenden, hat die Kommission heute die Verwendung des Steckers vom „**Typ 2**“ zur gemeinsamen **Norm für ganz Europa** erklärt.“ In der Folge dieser Entscheidung haben sich die Hersteller, darunter auch amerikanische und japanische, darauf geeinigt, dass sämtliche in Europa angebotenen Fahrzeuge bis 2017 mit dem „Typ-2“-Stecker für das AC-Laden ausgerüstet werden. Keine allgemeingültige Lösung gibt es allerdings für eine Steck-



**Abbildung 4.10:** Steckvorrichtung TYP 2, Quelle: MENNEKES Presseabteilung

verbindung für die Mode-4- Gleichstromladung. Zwar ermöglicht die Typ-2-Steckvorrichtung das Gleichstrom (DC-Low)-Laden mit einer Ladeleistung von max. 38 kW. Nicht jedoch das für die Schnellladung genutzte DC-High-Laden. Dafür etablieren sich derzeit drei unterschiedliche Standards:

- das von japanischen Herstellern favorisierte und genutzte CHAdeMO-System
- das Combined Charging System CCS
- Tesla Supercharger SuC

Die European Automobile Manufacturers Association (ACEA) hat sich auf das CCS-System ab 2017 als einheitliche AC/DC-Ladeschnittstelle für alle neuen Fahrzeugtypen in Europa festgelegt. Das CCS-System soll für die Elektrofahrzeuge in Europa und den USA eingesetzt werden. Als fahrzeugseitiger Steckertyp wurde der sogenannte Combo-2-Stecker vorgeschlagen. In Ergänzung zum genormten Typ-2 Stecker kommen noch zwei „High-Power-DC-Charging Pins“ hinzu. Voraussetzung ist eine fahrzeugseitige CCS-Ladedose am Fahrzeug, die häufig nur optional angeboten wird. In untenstehender Tabelle 4.3 sind einige gängige Modelle und deren unterschiedlichen Steckertypen angeführt (Stand: Mai 2017):

**Tabelle 4.3:** Anschlussstypen gängiger Elektroautos, Quelle: [25]

<b>Fahrzeugtyp</b>	<b>Steckertyp DC</b>	<b>Steckertyp AC</b>
BMW i3	Typ 2	CCS
Hyundai Ioniq Elektro	Typ 2	CCS
Nissan e-NV 200	Typ 1	CHAdeMO
Nissan Leaf	Typ 1	CHAdeMO
Volkswagen e-Golf	Typ 2	CCS
Citroen Berlingo	Typ 1	CHAdeMO
Kia Soul EV	Typ 1	CHAdeMO
Peugeot i-on	Typ 1	CHAdeMo
Tesla Model S	Typ 2	SuC



## 5 MATLAB® Modell der Batterie

In diesem Kapitel wird das CC-CV Ladeverfahren, siehe Kapitel 4.3.2.1, anhand eines mittels MATLAB®/Simulink erstellten Modelles simuliert. Verläufe der Batteriespannung, des *SOC* und des Ladestromes werden für sechs unterschiedliche, aber anwendungstypische Temperaturen errechnet und ihre Plausibilität diskutiert. Die Praxistauglichkeit und die Modellierungsgrenzen des Modelles werden abgeglichen mit einer zu Verfügung gestellten Messung des *Instituts für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik* der *TU Wien* <sup>1</sup>, dem an dieser Stelle mein aufrichtiger Dank gilt. Die Daten sind dem Buch *Werner Tober: Praxisbericht Elektromobilität und Verbrennungsmotor*, ISBN: 978-3-658-13601-7 (Print) 978-3-658-13602-4 (Online) entnommen. <sup>2</sup>

### 5.1 Messdaten und MATLAB® Modell CC-CV Verfahren

#### 5.1.1 Messdaten

Die Messungen, die vom *Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik* der *TU Wien* für die Erarbeitung dieser Abschlussarbeit zu Verfügung gestellt wurden, wurden an einem Nissan Leaf durchgeführt. Es soll nun an dieser Stelle ein Blick auf die Lithium-Ionen Zelle des Fahrzeuges erfolgen, um damit die charakteristischen Parameter herauszulesen und in der Folge die geeignete Batterie aus der MATLAB®-Bibliothek auswählen zu können. Der Verlauf der Messdaten ist in Abbildung 5.1 angeführt:

---

<sup>1</sup><http://www.ifa.tuwien.ac.at>

<sup>2</sup><https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-658-13602-4>

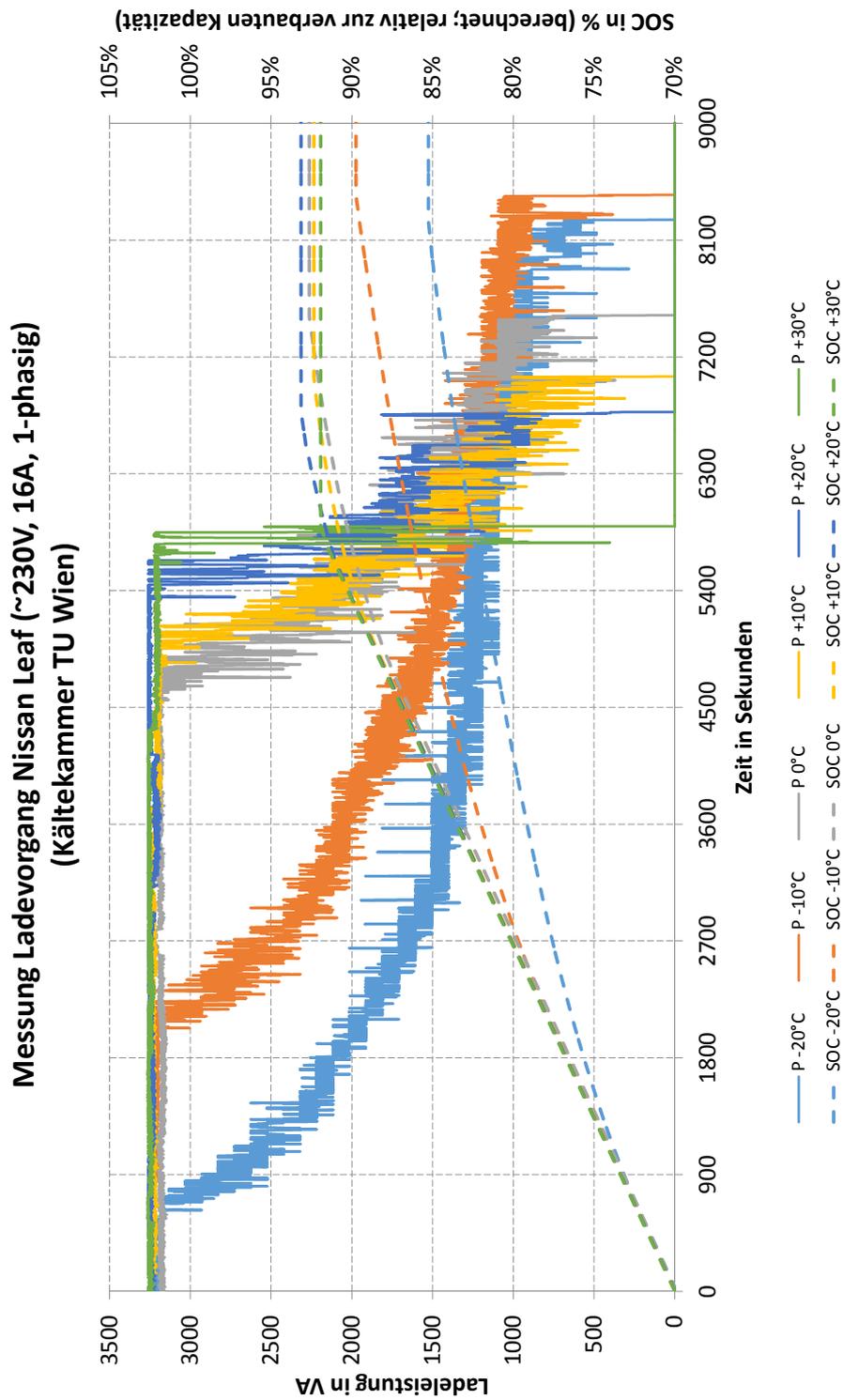


Abbildung 5.1: Messdaten Nissan Leaf, Quelle: [2]

**Interpretation der Messung:**(i) **Intervall 30 °C bis 0 °C:**

Der Ladestrom ist bis knapp 90 % des *SOC* konstant, der CC-Anteil des CC-CV Verfahrens ist also sehr dominant. Die Zelle kann in diesen Bereichen schnell auf sehr hohen *SOC* geladen werden, es liegen physikalische geringe ohmsche Widerstände vor, die Verlust und kritische Wärmeabgabe bedeuten.

(ii) **Intervall -10 °C bis -20 °C:**

Der CC Anteil an der Ladung sinkt deutlich mit sinkender Temperatur, der *SOC* liegt hierbei deutlich unter dem oberen Intervall. Die Umschaltung in den CV Bereich erfolgt erkennbar früher, damit einhergehend auch eine Reduktion des erreichbaren *SOC*.

**5.1.2 Verwendete Batterie in MATLAB®**

Als Kathodenmaterial der Zelle des Nissan Leaf, siehe Kapitel 2.2.2, dient Lithium-Mangan-Oxid  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit Nickeloxid  $\text{LiNiO}_2$ , welche über eine zugehörige Nennspannung von 3,75 V und einer Kapazität von 32,5 Ah verfügt [26].

Die von MATLAB® zu Verfügung gestellte Bibliothek an temperaturabhängigen Lithium-Ionen Batterien bietet aufgrund der Simulationsmethode, welche auf zusammengeschnittene Zellen verzichtet, als der den Batteriekennwerten des Nissan Leaf am nächsten folgende Zelle an:

Das Kathodenmaterial besteht aus  $\text{LiNiO}_2$ . Die Nennspannung beträgt 3,6 V und die Kapazität 3,6 Ah. Mit dieser Batterie wurden die Simulationen durchgeführt. Tabelle 5.1 zeigt die reale und die für die Modellierung verwendete Batterie:

**Tabelle 5.1:** Gegenüberstellung Batterien

Batterie	Kathodenmaterial	Nennspannung in V	Kapazität in Ah
Nissan Leaf	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ mit $\text{LiNiO}_2$	3,75	32,5
MATLAB® Modell	$\text{LiNiO}_2$	3,6	3,6

Die Batterie in MATLAB®/Simscape™ wird über das in Abbildung 5.2 gezeigte dynamische generische Modell simuliert:

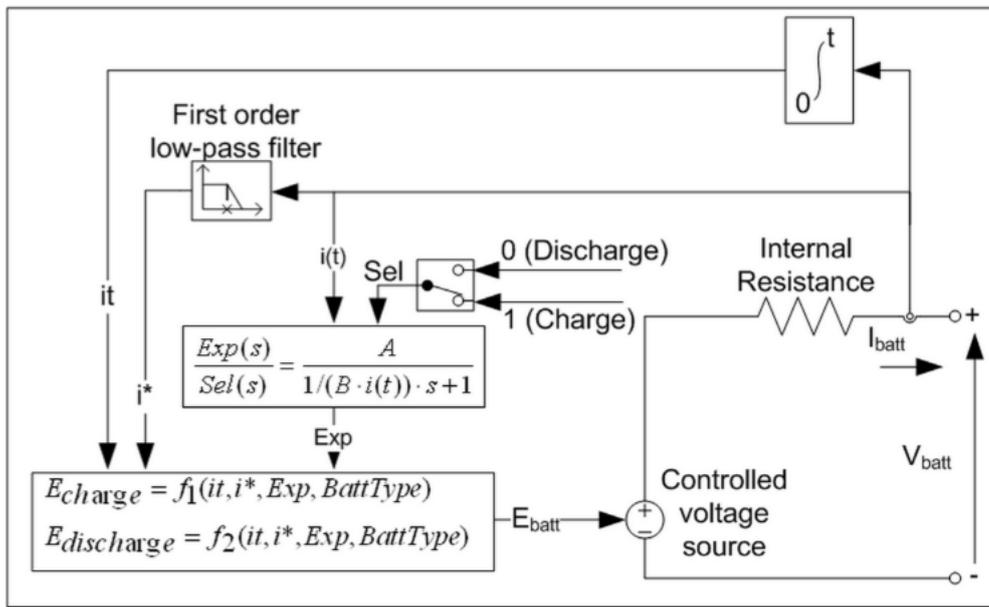


Abbildung 5.2: Batteriemodell in Simscape™

Die Lade- bzw. Entladespannung berechnen sich dabei folgendermaßen [27]:

**Entladevorgang ( $i^* > 0$ ):**

$$U_{Entladung} = E_0 - \underbrace{K \cdot \frac{Q}{Q - i \cdot t}}_{\text{Polarisationswid.}} \cdot i^* - \underbrace{K \cdot \frac{Q}{Q - i \cdot t} \cdot i \cdot t + A \cdot e^{-B \cdot i \cdot t}}_{\text{Polarisationsspg.}} \quad (5.1)$$

**Ladevorgang ( $i^* < 0$ ):**

$$U_{Laden} = E_0 - \underbrace{K \cdot \frac{Q}{|i \cdot t| + 0.1 \cdot Q}}_{\text{Polarisationswid.}} \cdot i^* - \underbrace{K \cdot \frac{Q}{Q - i \cdot t} \cdot i \cdot t + A \cdot e^{-B \cdot i \cdot t}}_{\text{Polarisationsspg.}} \quad (5.2)$$

Die hierbei verwendeten Ausdrücke bedeuten folgendes:

Die Parameter für die in dieser Arbeit benutzten Batterie sind in Tabelle 5.3 angegeben: Mit dem generischen Modell 5.2 samt zugehöriger Parameter 5.3 wird das im nachstehenden Kapitel präsentierte Modell eines CC-CV Ladevorganges gelöst und die zugehörigen relevanten physikalischen Parameter extrahiert und analysiert.

### 5.1.3 MATLAB® Modell des Ladevorganges

Die Simulation, die das CC-CV Verfahren für unterschiedliche Intervalle berechnet, wurde in Simscape™, einem Tool zur Erstellung physikalischer Systeme innerhalb der Simulink®-Umgebung,

**Tabelle 5.2:** Größen des generisch dynamischen Modelles, Quelle: [27]

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
$E_{Batt}$	Nichtlineare Spannung	V
$E_0$	Konstantspannung	V
K	Polarisationskonstante oder Polarisationswiderstand	V/Ah oder $\Omega$
Q	Kapazität der Batterie	Ah
$i \cdot t = \int i dt$	Aktueller Ladestand der Batterie	Ah
A	Amplitude der exponentiellen Zone	V
B	Zeitkonstante der exponentiellen Zone	1/Ah
R	Interner Widerstand	$\Omega$
i	Batteriestrom	A
$i^*$	Tiefpassgefilterter Batteriestrom	A

**Tabelle 5.3:** Batterieparameter Quelle: [27]

Typ	Li-Ion
Parameter	3,6 V 3,6 Ah
$E_0$ in V	3,6
R in $\Omega$	0,01
K in $\Omega$ oder in V/Ah	0,0076
A in V	0.26422
B in 1/Ah	26,5487

durchgeführt. Das entwickelte Modell, welches in Abbildung 5.3 angeführt ist, ist folgendermaßen konzipiert. Es wird das Modell zweimal durchlaufen, wobei

- (i) Im ersten Durchlauf die Zeit, welche die Zelle unter Konstantstromladung von 2 A bis zum Erreichen der Ladeschlussspannung von 3,75 V benötigt, ermittelt wird. Dieser Wert wird unter der Variablen  $tcc_{Temperaturbereich}$  für die Weiterverwendung im zweiten Simulationsdurchlauf weiterverwendet. Die Variable  $tcc_{Temperaturbereich}$  steht hier stellvertretend als „Dummy Variable“ für die 6 simulierten Temperaturbereiche.
- (ii) Im zweiten Durchlauf wird die Batterie mit 2 A bis zur Zeit  $tcc_{Temperaturbereich}$  geladen, anschließend wird der Ladevorgang mit konstanter Spannung von 3,75 V bis Ladeschluss fertig-simuliert, wobei die interessierenden Werte des SOC, der Zellspannung und des Ladestromes aufgezeichnet und gespeichert werden.

Über den Block **Umgebungstemperatur** werden die 6 ausgewählten Temperaturen  $\{-20, -10, 0, 10, 20, 30\}$  °C eingestellt, der Block **BMS (Battery Management System)** ist verantwortlich für die korrekte Umschaltung zwischen beiden Lademodi. Die beiden Blöcke **Konstantstromquelle** und **Konstantspannungsquelle** versorgen die Batterie in den jeweiligen Intervallen, gesteuert durch den Block **BMS**, mit dem Ladestrom.

Die Werte der angeschlossenen Messgeräte für Zellspannung, Ladestrom und SOC werden im Workspace des Programmes gespeichert und für eine grafische Aufarbeitung der Daten herangezogen.

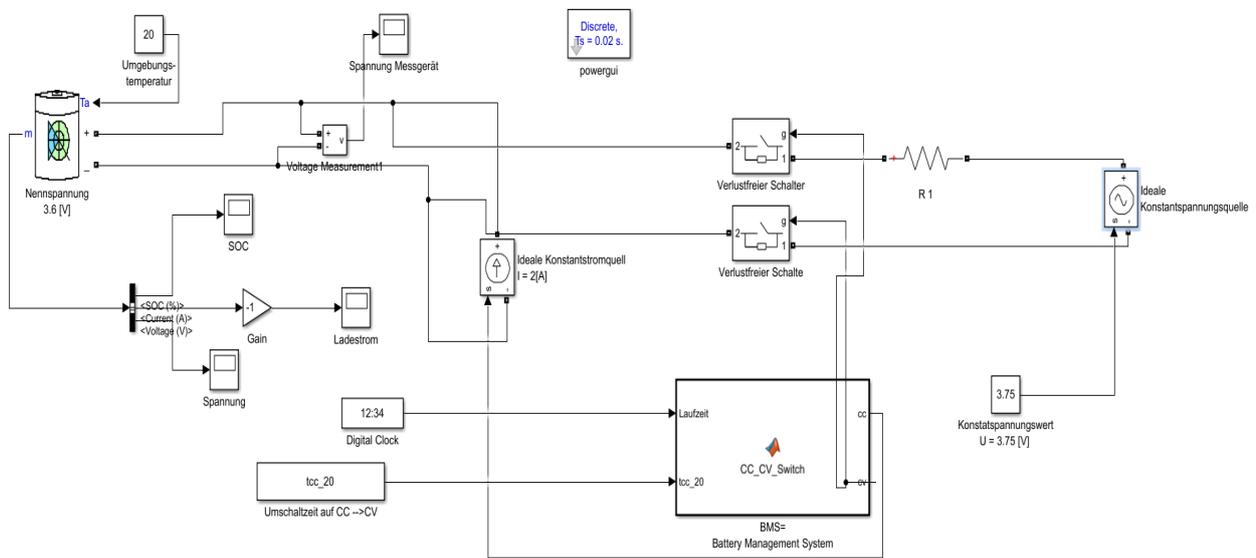


Abbildung 5.3: MATLAB® Modell des CC-CV Ladevorganges

gen. Im Folgenden werden für die Temperaturbereiche die Ergebnisse der Simulation präsentiert.

## 5.2 Ergebnisse der Simulation

Die physikalischen Parameter, die für eine Interpretation des entwickelten Modelles notwendig sind, sind die Zellspannung  $U$ , der Ladestrom  $I$  und der *State of Charge*  $SOC$ . Der Ladestrom beträgt 2 A, die Ladeschlussspannung, also jene Spannung, bei der von Konstantstrom auf Konstantspannung umgeschaltet wird, 3,75 V. Der *Initial State of Charge*, also der Anfangsladezustand der elektrochemischen Zelle, ist für alle betrachteten Fälle mit 50 % festgelegt, um die interessierenden Fälle ausgiebig untersuchen zu können.

### 5.2.1 Umgebungstemperatur 30 °C

Der Verlauf des  $SOC$  in Abbildung 5.4 teilt sich in 2 unterschiedliche Abschnitte, einen linearen und einen exponentiellen. Da diese Unterteilung für alle 6 betrachteten Temperaturbereiche gilt, wird an dieser Stelle die Ursache dieser unterschiedlichen Verläufe diskutiert. Die Berechnung des  $SOC$  erfolgt über folgende Formel [27]:

$$SOC = 100 \cdot \left( 1 - \frac{1}{Q} \int_0^t i(t) \cdot dt \right) \quad (5.3)$$

wobei  $Q$  die maximale Kapazität in Ah bezeichnet.

- (i) *Linearer Bereich*: Der momentane Strom  $i(t)$  ist konstant, somit ist die Lösung der Integralgleichung 5.3 eine lineare Funktion mit konstanter Steigung.
- (ii) *Exponentieller Bereich*: Die Funktion des Momentanwertes des Stromes  $i(t)$  entspricht einer Funktion des Typus  $K \cdot e^{-c \cdot t}$  mit  $K, c \in \mathbb{R}_+$ , dessen Stammfunktion ebenfalls wieder von diesem Typus ist.

Der **Ladestrom** in Abbildung 5.5 verläuft, bis zum Umschaltzeitpunkt konstant bei 2 A, fällt dann abrupt ab, um dann innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes einem exponentiellen Verlauf folgend gegen 0 A zu konvergieren.

Der **SOC** in Abbildung 5.4 steigt, wie anhand von Gleichung (5.3) hergeleitet, linear bis 97 % an, um dann bei diesem Wert zu verharren. Es steht nach der Umschaltung auf **CV-Betrieb** nicht mehr ausreichend Stromstärke zur Verfügung, um die Zelle vollständig zu laden. Grund dafür ist das nahezu gleiche elektrostatische Potential der zu ladenden Batterie und der externen Spannungsquelle. Der Wert des  $SOC$  sinkt bei Beginn der Simulation um 1 % ab, womit der *Initial State of Charge* von 50 % bei sehr guter Annäherung immer noch gegeben ist.

Der Verlauf der **Zellspannung** in Abbildung 5.6 weist einen nahezu sprunglosen Übergang bei der Änderung der Lademodi auf, die Differenz von  $\Delta U = 0,01$  V ist vernachlässigbar gering. Der Verlauf der Zellspannung nähert sich asymptotisch der angelegten Ladeschlussspannung  $U_{CV}$  von 3,75 V. Zieht man die bei diesem Temperaturbereich erhaltenen Daten in Vergleich zu dem gemessenen Verlauf aus Abbildung 5.1, so ist eine hohe Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Verlauf evident. Der gewählte ohmsche Widerstand in dem Modell 5.3 ist ausreichend dimensioniert, um die aus der Simulation folgenden Berechnungen erfolgreich an den Versuch anzupassen.

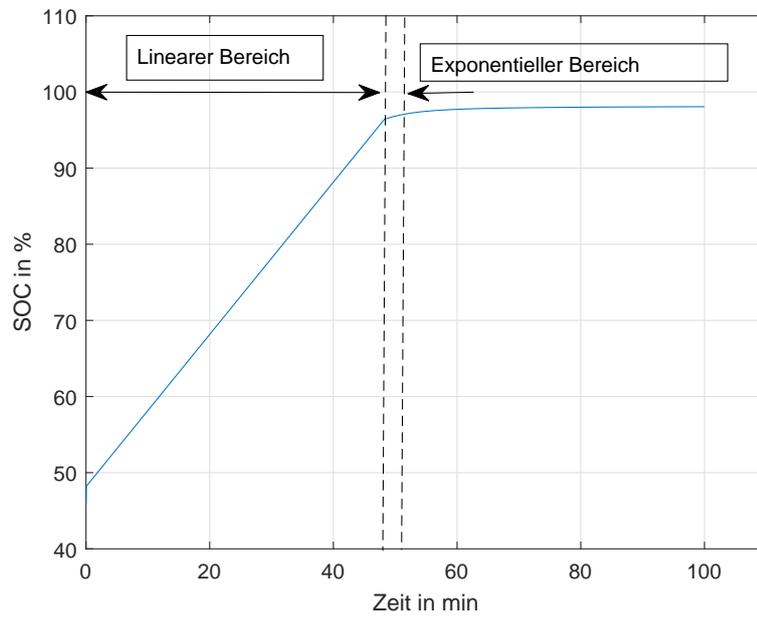


Abbildung 5.4: SOC bei 30 °C

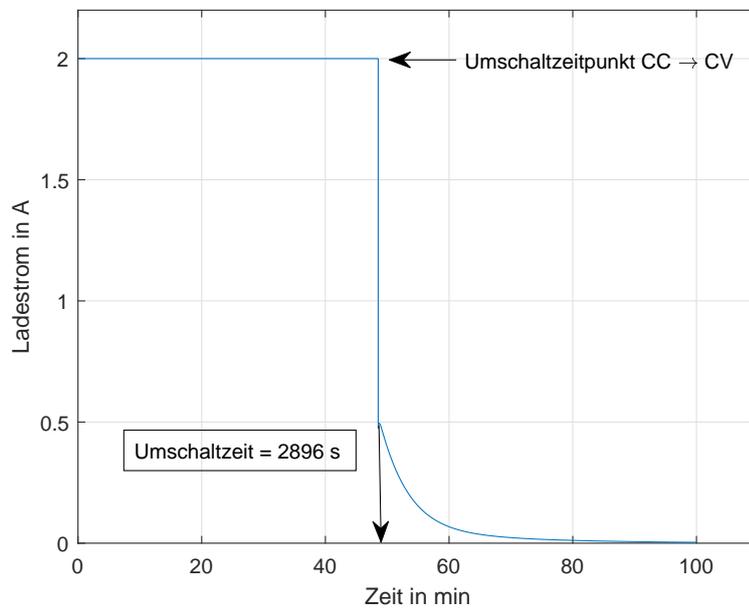


Abbildung 5.5: Ladestromverlauf bei 30 °C

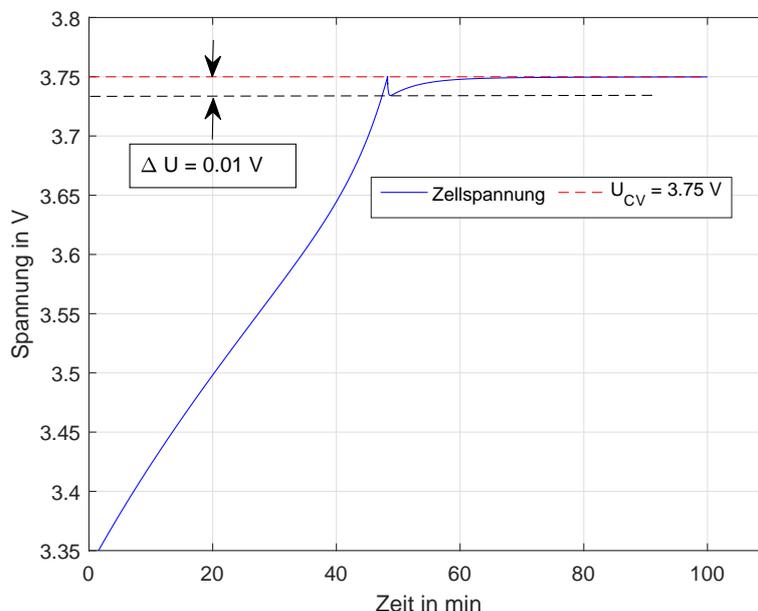


Abbildung 5.6: Zellspannung bei 30 °C

Der Wert der Umschaltzeit aus dem CC-Modus in den CV-Modus,  $t_{cc\_30}$  von 2896 s wird als Referenzwert geführt und somit als Grundwert mit anderen vorkommenden Umschaltwerten verglichen. Es gilt somit:  $t_{cc\_30} = 2896 \text{ s} = 100 \%$ . Die weiteren folgenden Werte der Umschaltzeit werden zu diesem Wert in Relation gesetzt.

### 5.2.2 Umgebungstemperatur 20 °C

Der Verlauf des **Ladestromes** in Abbildung 5.7 weist bei seinem Umschaltzeitpunkt, bei  $t_{cc\_20} = 2975 \text{ s} = 102,7 \%$  von  $t_{cc\_30}$  einen markanten und steilen Sprung auf 0 A auf. Im weiteren Zeitverlauf noch leicht ansteigende Ladestromwerte sind Modellierungs- und Simulationsungenauigkeiten geschuldet, und repräsentieren in keiner Weise physikalisch sinnvoll interpretierbare Messungen. Der Ladevorgang gilt als abgeschlossen, die Zelle als vollgeladen.

Der Verlauf des **SOC** in Abbildung 5.8 weist einen sehr scharfen Übergang zwischen linearem und exponentiellem Teil auf. Grund hierfür ist der abrupte Abfall des Ladestromes aus Abbildung 5.7. Es wird keinerlei Ladung mehr durch elektrochemische Halbreaktionen erzeugt, daher verharret der **SOC** auf dem Wert des Überganges. Auch bei 20 °C ist der Abfall des SOC gegenüber dem des Ausgangswertes von 50 % minimal und daher vernachlässigbar.

Der Verlauf der **Zellspannung** in Abbildung 5.9 weist keinen Spannungseinbruch beim Übergang der Lademodi auf. Die Zellspannung wächst nichtlinear bis zur Ladeschlussspannung von 3.75 V, um dann ohne kurzfristige Einbußen konstant auf diesem Spannungswert zu verharren. Vergleicht man die Ergebnisse mit denen aus der Abbildung 5.1, so decken sich diese mehr mit dem gemess-

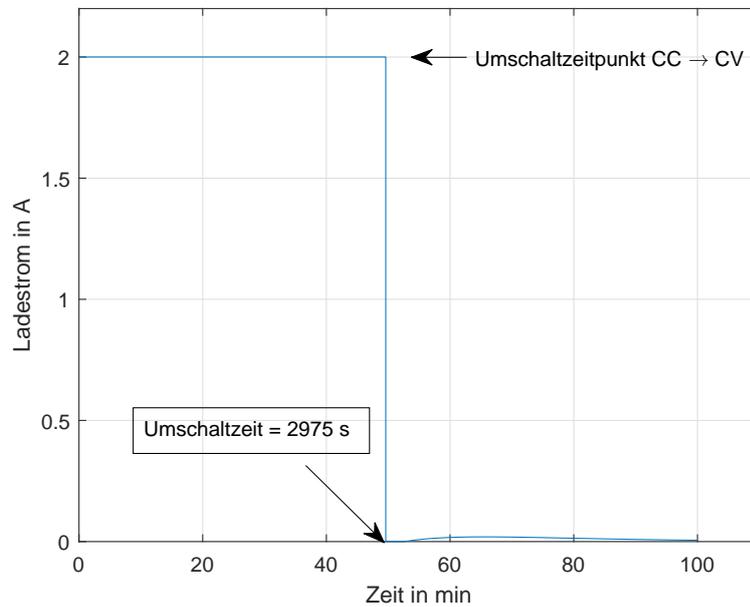


Abbildung 5.7: Ladestromverlauf bei 20 °C

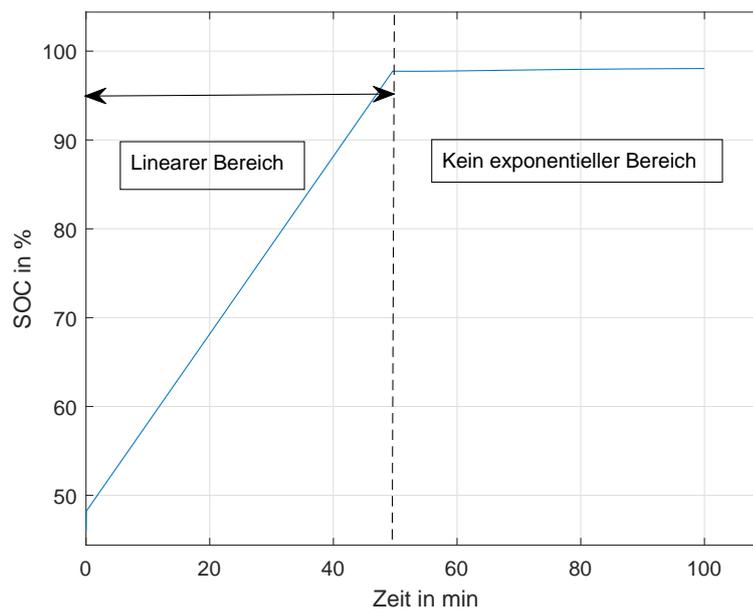


Abbildung 5.8: SOC Verlauf bei 20 °C

senen Verlauf für 30 °C als mit dem gemessenem für 20 °C. Hier stimmen also erstmals Messung und Simulation, wenn auch geringfügig, nicht überein. Der grundsätzliche Verlauf der Parameter ist aber weitestgehend deckungsgleich mit den Messwerten.

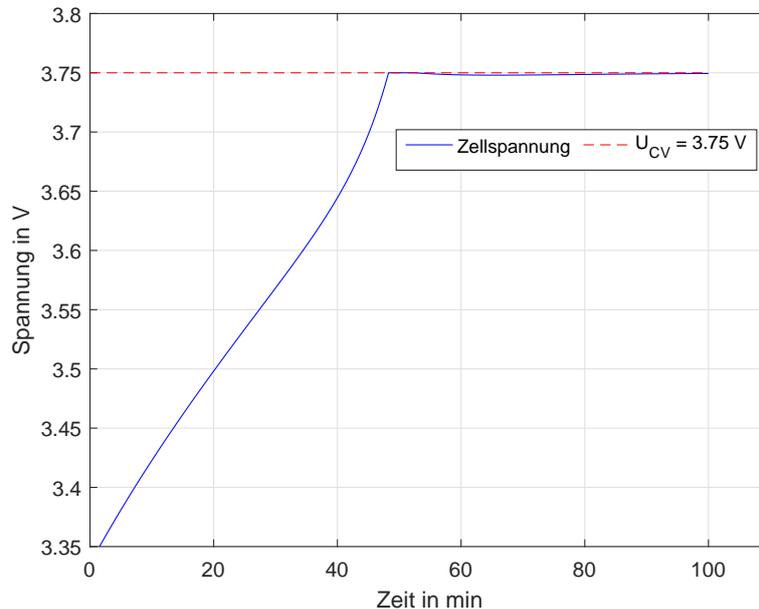


Abbildung 5.9: Zellspannung bei 20 °C

### 5.2.3 Umgebungstemperatur 10 °C

Der Verlauf des **Ladestromes** in Abbildung 5.10 unterscheidet sich nun etwas von dem der beiden der höheren Temperaturen. Zwar liegt der Zeitpunkt des Umschaltens bei  $t_{cc\_10} = 2954 \text{ s} = 102 \%$  von  $t_{cc\_30}$  über dem des Wertes der Simulation bei 30 °C, der Verlauf des Ladestromes nach Beendigung der „Constant Current“ Phase weist aber keinen deutlichen Sprung zu 0 A auf, sondern er verläuft nach einem linearem Abfall entsprechend einer Exponentialfunktion. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich noch Ausgleichsströme zwischen Zelle und externer Spannungsquelle bilden.

Der Verlauf des **SOC** in Abbildung 5.11 weist einen sehr dominierenden Anteil am linearen Anteil auf, zurückzuführen auf den zeitlich sehr langen Anteil an Konstantstromladung. Die elektrochemische Zelle ist nach dem Umschalten auf den „Constant Voltage“-Bereich nahezu vollständig geladen.

Bemerkenswert ist hier erstmalig die Reduktion des *Initial-SOC*, ausgehend vom Startwert 50 % hin zu 42 %. Dieser Einbruch steigt mit sinkender Temperatur an und stellt ein hohes praktisches Hindernis bei Ladevorgängen dar. Der noch fließende Ladestrom, welcher bei voller Zellladung noch in die Zelle gelangt, wird in Wärme umgesetzt. Dieses Verhalten ist hochgefährlich und wird im praktischen Betrieb unterbunden durch ständiges Messen des Ladezustandes und des Ladestromes, sodass es zu keinerlei thermischen Reaktionen kommt. Hier in diesem Modell wurde bewusst auf Absicherung bezüglich der Überladung verzichtet, da das Studieren und Vergleichen der physikalischen Werte im Zentrum der Arbeit steht und nicht die elektrothermische Absicherung.

Der Verlauf der **Zellspannung** in Abbildung 5.12 weist einen nahezu optimalen Übergang auf. Während der CC-Phase steigt die Spannung nichtlinear an, ab dem Moment des Umschaltens in den CV-Betrieb folgt die Spannung der angelegten externen Spannung ohne bemerkenswerten oder

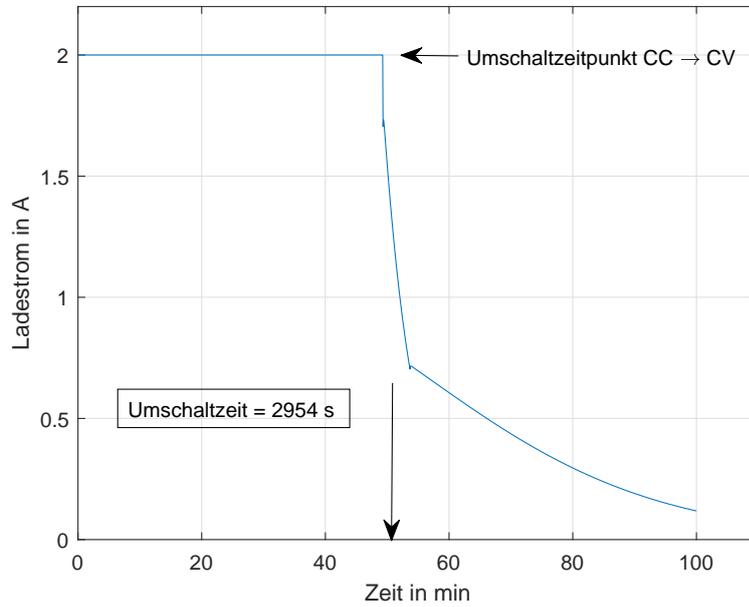


Abbildung 5.10: Ladestromverlauf bei 10 °C

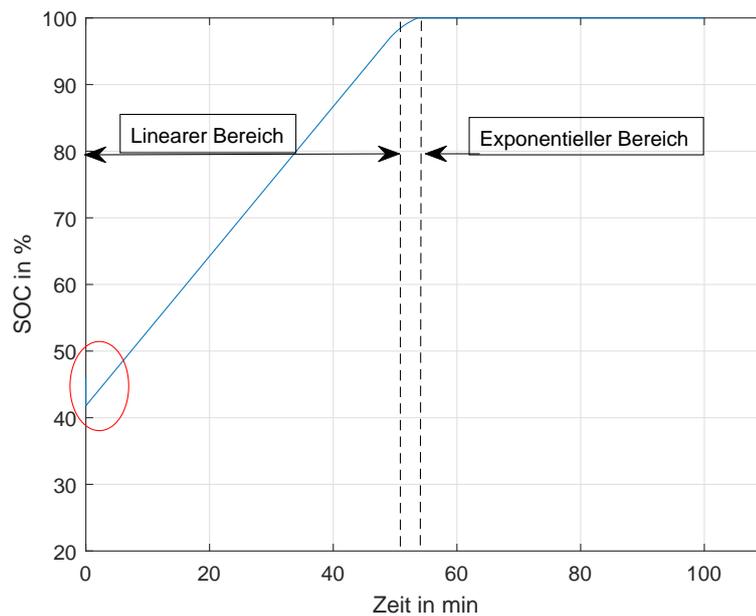


Abbildung 5.11: SOC bei 10 °C

gravierenden Spannungseinbruch.

Das hier präsentierte Modell für 10 °C zeigt, verglichen mit den Werten aus Abbildung 5.1, hohe strukturelle Ähnlichkeit auf. Der Ladevorgang wird bestimmt durch eine dominierende Konstant-

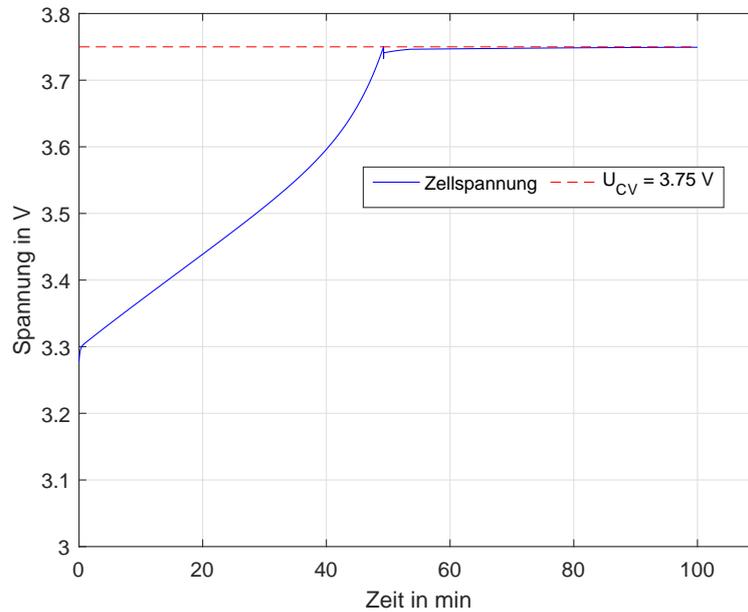


Abbildung 5.12: Zellspannung bei 10 °C

stromphase, die nach der Änderung des Ladevorganges einen exponentiell abfallenden Ladestromterm aufweist.

#### 5.2.4 Umgebungstemperatur 0 °C

Der Verlauf des **Ladestromes** in Abbildung 5.13 ist erstmals gekennzeichnet durch einen Rückgang der Umschaltzeit. Waren sowohl bei 30 °C als auch bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C gestiegene Werte gegenüber dem Referenzwert  $t_{cc\_30} = 2896$  s berechnet worden, so sinkt hier der Wert um 5.25 % auf 94.65 % gegenüber  $t_{cc\_30}$ . Die Constant Current Phase sinkt also mit sinkender Temperatur. Der Verlauf nach Erreichen des Umschaltzeitpunktes ist gekennzeichnet durch einen wesentlich geringeren Abfall des Ladestromes, als dies bei 10 °C zu beobachten war. Im weiteren Stromverlauf nähert sich der Ladestrom wieder dem in diesem Ladeteil dominierenden exponentiellen Verlauf an.

Die kürzere CC-Ladezeit wirkt sich auch auf den Verlauf des **SOC** in Abbildung 5.14, aus. Der lineare Bereich nimmt ab, erstmals ist auch deutlich zu erkennen, dass die Ladezeit im exponentiellen Teil der SOC-Kennlinie deutlich höher liegt als im linearen Teil. Dies ist ein wesentliches Merkmal des CC-CV Ladevorganges: Die Ladezeit des CV Teiles ist für vergleichbare Zeitintervalle deutlich höher.

Bemerkenswert ist auch der deutliche Einbruch des SOC zu Beginn der Simulation: Von in Simscape™ eingestellten 50 % startet die Simulation bei 37.5 %, dies entspricht einer Gesamt-reduktion des *Initial State of Charge* um 25 %.

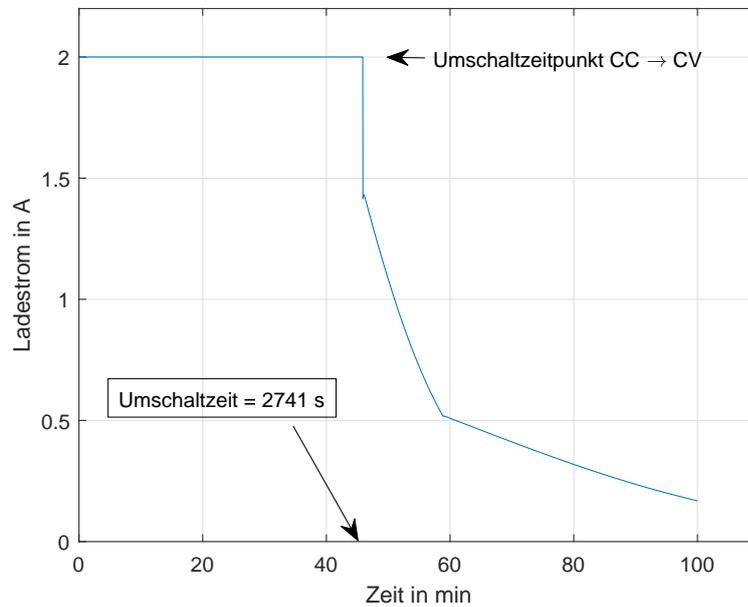


Abbildung 5.13: Ladestromverlauf 0 °C

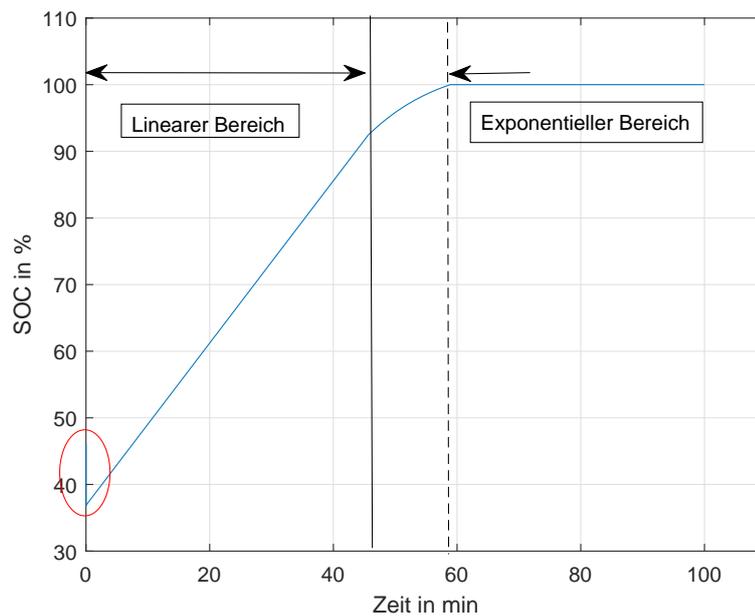


Abbildung 5.14: SOC bei 0°C

Betrachtet man den Verlauf der **Zellspannung** in Abbildung 5.15, sieht man erstmals keinen stetigen Übergang beim Wechsel der Ladeart, sondern es stellt sich im Moment des Wechsels ein Sprung von 0.06 V ein. Der fließende Übergang der Spannung, wie beim CC-CV Verfahren gefordert, kann also nicht mehr geliefert werden. Man stößt hier erstmals an die Grenzen der Modellierungsfähigkeit

der Software.

Setzt man das simulierte Modell in Vergleich zu Abbildung 5.1, erkennt man deutlich die die-

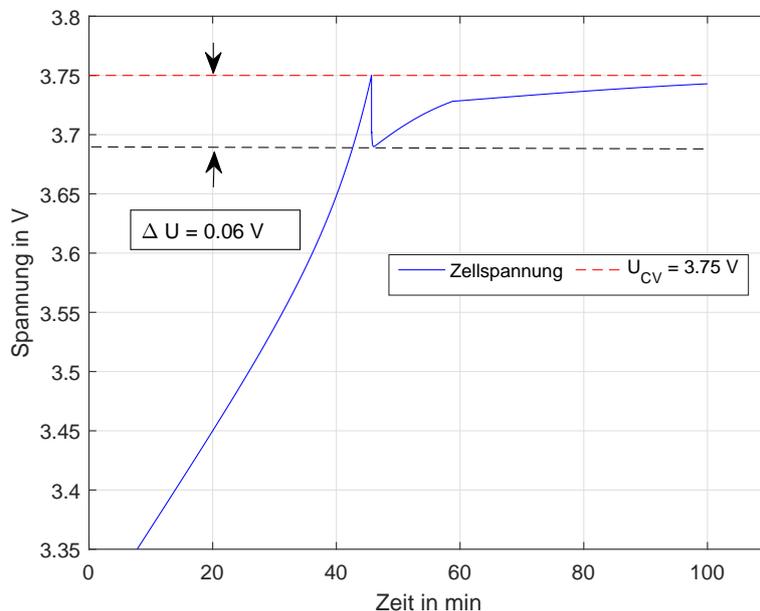


Abbildung 5.15: Zellspannung bei 0 °C

ser Temperatur zugehörige Charakteristik: Es sinkt der Zeitpunkt des Umschaltens gegenüber den höheren Temperaturen ab, zugleich erreicht der SOC aber ungefähr die Werte der höheren Temperaturen.

### 5.2.5 Umgebungstemperatur - 10 °C

Betrachtet man den Verlauf des **Ladestromes** in Abbildung 5.16, ist der Rückgang der Umschaltzeit gegenüber den zuvor betrachteten Temperaturbereichen deutlich ersichtlich. Die Umschaltzeit beträgt 1954 s, das entspricht nur mehr 67.5 % des zugrundeliegenden Referenzwertes  $t_{cc\_30}$  von 2896 s. Dieser Rückgang ist typisch für Lithium-Ionen-Akkus bei tieferen Temperaturen. Untypisch, und daher als Modell nur geringfügig brauchbar, ist der Verlauf des Ladestromes nach Erreichen der CC-Grenze: Während bei den bisher betrachteten Temperaturintervallen der Verlauf des Ladestromes für einen (nahezu) stetigen Übergang der Zellspannung sorgte, ist dies hier erstmals nicht der Fall. Der geforderte und notwendige Stromverlauf sollte nahezu stetig und exponentiell abfallend an das Ende des CC-Verlaufes anschließen.

Die Möglichkeit der Modellierung hierbei einzugreifen und zu steuern bietet eine Verkleinerung des ohmschen Widerstandes  $R1$  in der Abbildung 5.2. Hier setzen aber das Programm und der benutzte Solver Grenzen. Bei dem Versuch, den Widerstand zu verkleinern und somit einen Ladestrom zu generieren, welcher den stetigen Übergang der Zellspannung garantiert, liefert Simscape™ untenstehendes, in Abbildung 5.17 gezeigtes Resultat:

Simscape™ ist also nicht mehr in der Lage, die notwendigen Rechenoperationen zu verfeinern oder aufzulösen, um zu einem physikalisch-technisch zufriedenstellendem Ergebnis zu gelangen.

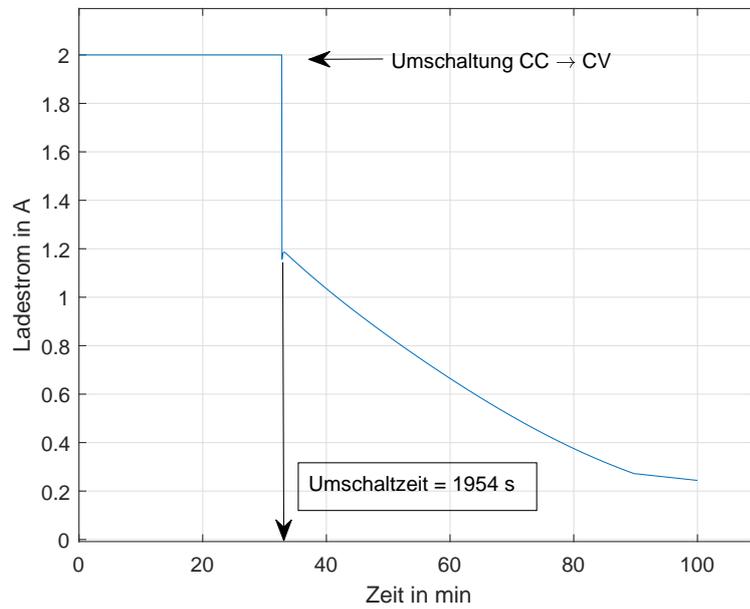


Abbildung 5.16: Ladestromverlauf bei - 10 °C

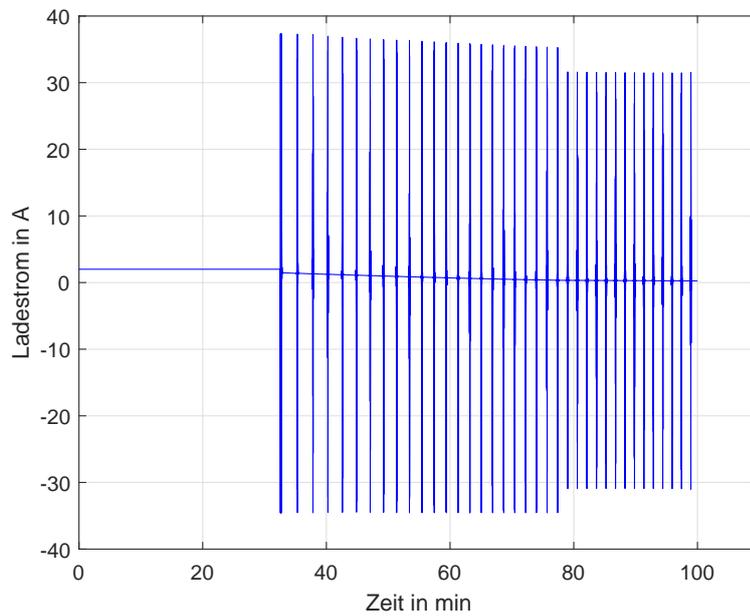


Abbildung 5.17: Simulationsergebnis des Ladestromes bei verkleinertem ohmschen Widerstand bei - 10 °C

Betrachtet man den Verlauf des **SOC**, dargelegt in Abbildung 5.18, so ist der starke Abfall des Initial State of Charge bemerkenswert. Ausgehend vom geforderten Wert von 50 % erhält man als Startwert 31 %, das entspricht einem Abfall um 38 % gegenüber dem Ausgangswert.

Am Verlauf des SOC ist deutlich erkennbar abzulesen, welcher großen Zeitanteil an der Gesamtauf-

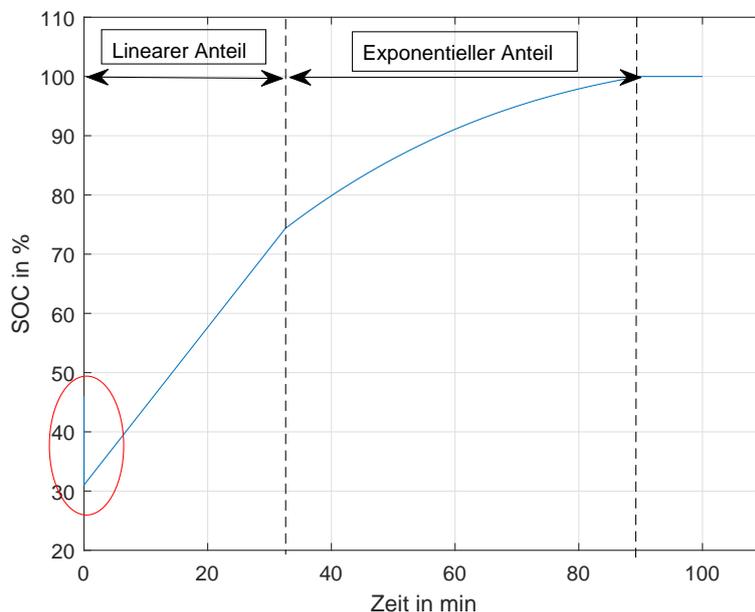


Abbildung 5.18: SOC bei - 10 °C

ladung der Batterie der exponentielle Teil (CV-Ladung) einnimmt und deswegen vermieden werden muss. Der lineare Teil, der bis zu einem SOC von 75 % lädt, nimmt vom Gesamtladevorgang  $\frac{1}{3}$  der Zeit ein, während der CV-Anteil, welche die noch verbleibenden 25 % lädt,  $\frac{2}{3}$  der gesamten Ladezeit ausmacht.

Der Verlauf der **Zellspannung** in Abbildung 5.19 dokumentiert das im Abschnitt über den Ladestrom Ausgeführte. Die Spannung bricht deutlich und abrupt ein, sogar unter die Nennspannung von 3,65 V. Eine technisch verantwortungsvolle Simulation des CC-CV Ladevorganges ist hiermit nicht mehr möglich.

Sehr wohl möglich ist allerdings eine Interpretation bei Vergleich mit Abbildung 5.1. Übereinstimmungen in Simulation und Messergebnissen gibt es bezüglich der Umschaltzeit der Lademodi und des Verlaufes des SOC's. Es besteht hier also hohe strukturelle Übereinstimmung. Es sei an dieser Stelle nochmal darauf hingewiesen, dass der *Final State of Charge* der Simulation hier bei 100 % und jener der Messwerte deswegen Unterschiede aufweisen, da bei dem hier präsentierten Modell keinerlei Strombegrenzung bezüglich des Ladestromes implementiert wurde.

### 5.2.6 Umgebungstemperatur - 20 °C

Beim Betrachten des Verlaufes des **Ladestromes** in Abbildung 5.20 fällt die im Vergleich zu höheren Temperaturen sehr kurze Ladephase des CC-Teiles sofort auf. Dieser im Vergleich zur Gesamtladung sehr kurze CC-Anteil ist typisch und kennzeichnend. Der CV-Teil des Verlaufes ist allerdings technisch unbrauchbar und physikalisch nicht argumentierbar. Der Stromverlauf benötigt

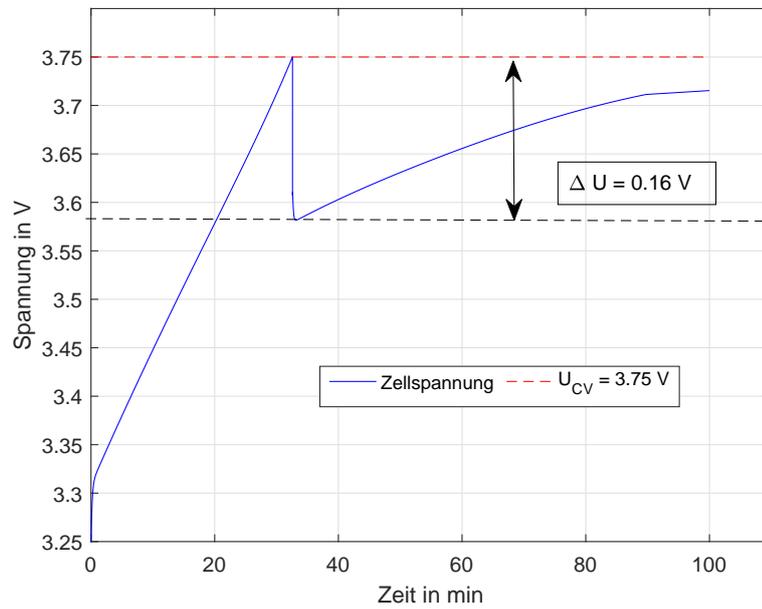


Abbildung 5.19: Zellspannung bei - 10 °C

eine Skizzierung, welcher dem Verlauf der Zellspannung einen stetigen Übergang in den Konstantspannungsteil gewährleistet.

Dies bedeutet, der an den CC-Teil anschließende Verlauf müsste geschlossen exponentiell an den

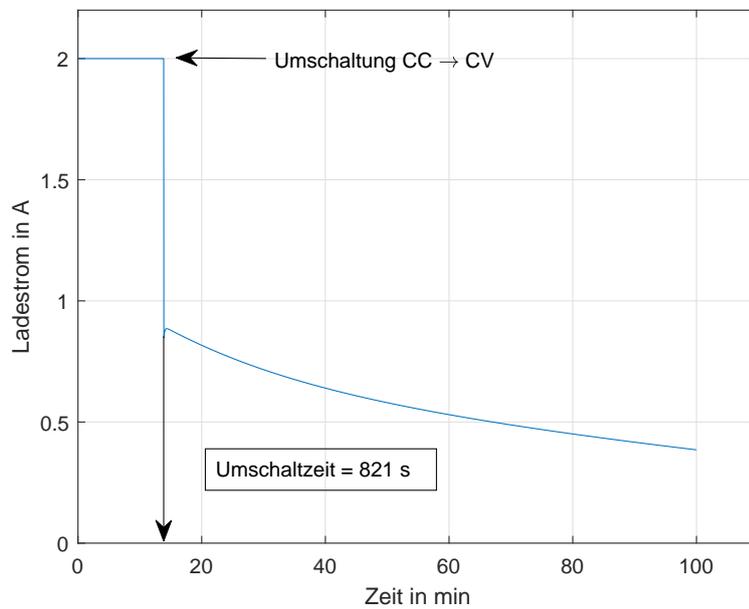
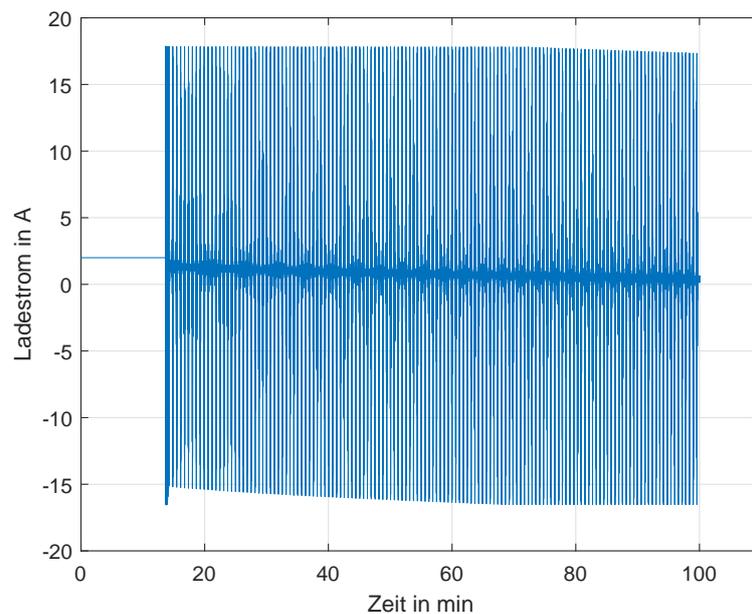


Abbildung 5.20: Ladestromverlauf bei - 20 °C

Konstantstromteil anschließen, der Verlauf dieser Simulation errechnet aber einen abrupt abfal-

lenden Stromanteil, der erst nach Absinken auf über die Hälfte seines Ursprungswertes in einen exponentiellen Teil übergeht. Die Möglichkeit, durch Verkleinerung des Widerstandes  $R1$  in Abbildung 5.2 einen geschlossenen Übergang der beiden Teilströme zu gewährleisten, scheitert an der Auflösungsfähigkeit des Programmes und des Solvers. In Abbildung 5.21 ist dokumentiert, dass eine solche physikalische notwendige Reduktion des Widerstandes nicht mehr ausreichend berechnet und simuliert werden kann.

Noch wesentlich deutlicher als bei dem Modell für  $-10\text{ °C}$  in Abschnitt 5.2.5 erkennt man hier am



**Abbildung 5.21:** Simulationsergebnis des Ladestromes bei kleinem ohmschen Widerstand bei  $-20\text{ °C}$

Verlauf des **SOC** die zeitliche Differenz zwischen CC und CV im Ladevorgang. Während der CC Anteil den **SOC** mit 17 % der Ladezeit zu 45 % lädt, benötigt der CV Anteil 83 % der Gesamtladezeit, um 35 % zu laden und somit auf insgesamt 80 % Gesamtladung zu kommen.

Weiters ist zu bemerken, dass der Initial State of Charge, welcher mit 50 % konfiguriert wurde, mit 25 % startet und somit 50 % des eigentlichen Startwertes beträgt.

Der Verlauf der **Zellspannung** in Abbildung 5.23 dokumentiert sehr eindrucksvoll die Unbrauchbarkeit der Modellierung für diesen Temperaturbereich. Die Spannung erfährt eine Einbuße von 0,38 V.

Betrachtet man den Verlauf des Ladestromes und des **SOC** und sucht strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Verlauf der Messungen aus Abbildung 5.1, so erkennt man, dass auch bei der Messung die Phase des Konstantstromladens deutlich kürzer ist als bei allen anderen Intervallen, und die Dauer des Ladevorganges somit dominant vom CV Teil abhängt.

Der **SOC** der Messung erreicht, wie auch in den Simulation nicht die Werte der höheren Temperaturbereiche; eine Vollladung ist somit bei dieser Temperatur ausgeschlossen, eine Teilladung sehr zeitintensiv.

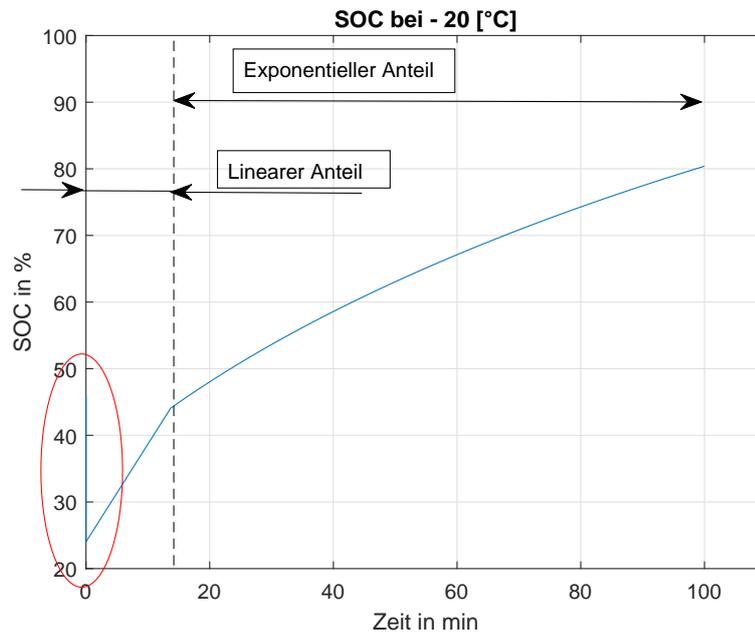


Abbildung 5.22: SOC bei - 20 °C

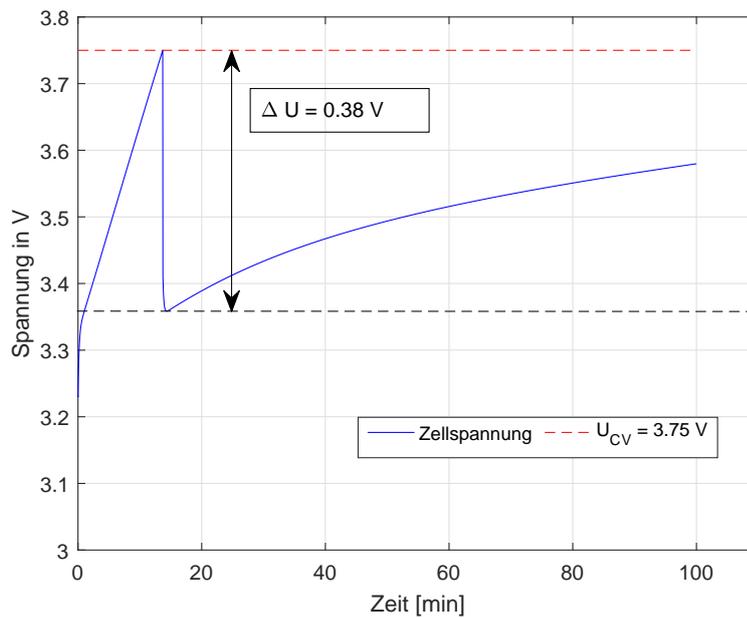


Abbildung 5.23: Zellspannung bei - 20 °C

### 5.2.7 Vergleich der Werte

In der untenstehenden Abbildung 5.24 sind die Ergebnisse der vorangegangenen Simulationen für den Verlauf der Ladeströme zusammengefasst. Vergleichsgrundlage für diesen Verlauf bietet Abbildung

5.1. Betrachtet man beide Daten, die errechneten sowie die gemessenen, und lässt dabei Einschränkungen der Modellierung sowie der Lösungsfähigkeit des benutzten Programmes außer Acht, so ist eine sehr hohe strukturelle Ähnlichkeit ersichtlich.

Bei beiden Diagrammen dominiert im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C der Anteil an der Konstantstromladung. Es zeigen sich allerdings Unterschiede bei der Länge des CC-Intervalls. Bei den zugrundeliegenden Messungen verfügt die Batterie bei der höchsten betrachteten Temperatur (30 °C) auch den Ladezeitanteil an Constant Current Ladung. Dies ist in der Simulation nicht der Fall. Hier sind sowohl die Ladezeiten bei 20 °C als auch bei 10 °C, wenn auch geringfügig, höher.

Nahezu ident, und somit sehr nahe den Messungen, fällt der CC-Anteil der Ladung in den tieferen Temperaturbereichen aus. Sowohl bei -10 °C und insbesondere bei -20 °C ist der CC-Anteil zunehmend marginal. Dies deckt sich sehr gut mit den zu Verfügung gestellten Messungen. Wo die Simulation allerdings unzulängliche Ergebnisse in den unteren Temperaturbereichen liefert, ist der geforderte Verlauf des Ladestromes. Er stimmt in keiner Weise mit den Aufzeichnungen überein. Die Versuche, durch Reduktion des Widerstandes  $R1$  im Modell Abbildung 5.2 höhere Ladeströme zu generieren, scheiterten an der Auflösungsgenauigkeit für sehr kleine Werte im Programm Simscape™. Zieht man die Werte aus Abbildung 5.25 und die Daten aus Abbildung 5.1 zu einer

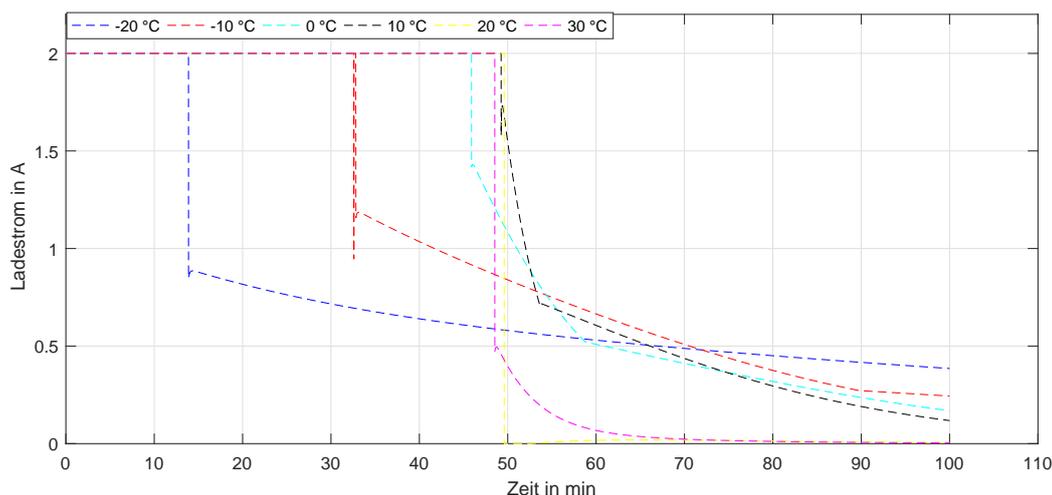


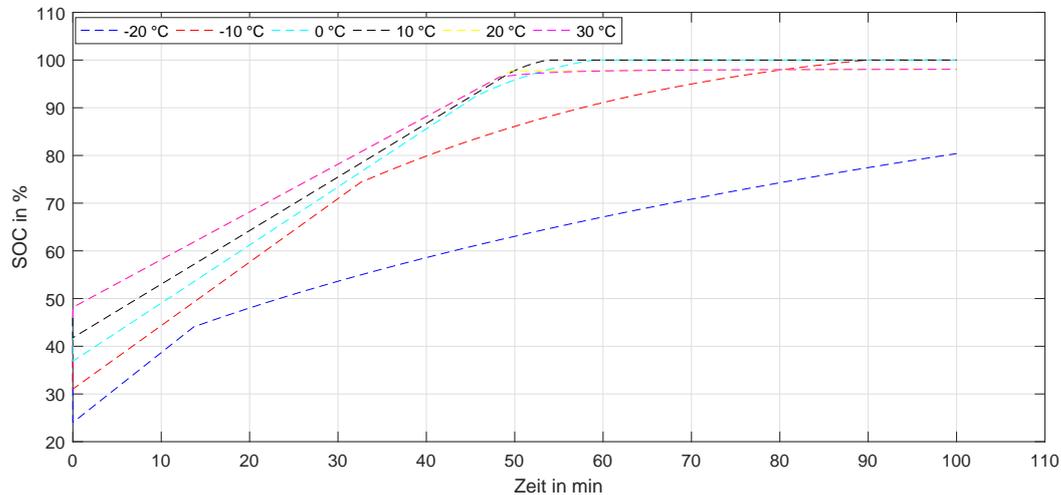
Abbildung 5.24: Ladeströme bei unterschiedlichen Temperaturen

vergleichenden Betrachtung heran, so fallen auch hier Kongruenzen und (modellierungsbasierte) Abweichungen auf.

Für den Temperaturbereich 0 bis 30 °C ist das dominierende Charakteristikum des CC-CV Ladevorganges, das Erreichen eines relativ hohen SOC-Wertes von über 90 %, nahezu deckungsgleich mit den Messparametern.

Wenig übereinstimmend ist allerdings, bedingt durch den unbrauchbaren Verlauf der Ladeströme, der Verlauf für die beiden tiefen Temperaturen. Da der Übergang zwischen den beiden Lademodi nicht geschlossen stetig erfolgt, sondern der exponentiell-abfallende Teil erst bei deutlich tieferen Werten ansetzt, kann der Verlauf der modellierten SOC-Kennlinien aufgrund von Gleichung (5.3) nicht die Steigung und somit den Verlauf erhalten, wie er den Messungen nach entsprechen sollte. Ein weiterer Einschnitt, dieser allerdings vorab beabsichtigt, die das Unterbinden des Ladestromes ab unterschreiten eines unteren Schwellenwertes, wie dies in der Praxis zum Schutze der Batterie

getätigt wird. Vor allem beim Verlauf des Ladestromes bei  $-10\text{ °C}$  führt dies zu einem untypischen und ungewolltem Stromverlauf, welcher daraus resultierend den SOC-Wert zu hoch und somit nicht mehr praxiskompatibel ansteigen lässt. In Tabelle 5.4 werden die Zeitpunkte des Umschaltens, re-



**Abbildung 5.25:** SOC bei unterschiedlichen Temperaturen

ferenziert auf die die Zeitspanne von  $30\text{ °C}$ , wiedergegeben. Im Gegensatz zu den Verläufen aus Abbildung 5.1, bei denen der höchsten Temperatur auch der längste Anteil an der CC-Ladung zugrunde liegt, liegen bei der hier durchgeführten Modellierung die Verhältnisse geringfügig anders: Sowohl bei  $10\text{ °C}$  als auch bei  $20\text{ °C}$  liegen die Umschaltwerte höher als bei  $30\text{ °C}$ .

In den negativen Temperaturbereichen entspricht die Systematik des Wechsels der Lademodi denen der gemessenen Werte.

**Tabelle 5.4:** Übersicht Umschaltzeitpunkte

Temperatur in °C	Variablenname	Umschaltzeit $t_{cc \rightarrow cv}$ in s	% von $t_{cc\_30}$
30	$t_{cc\_30}$	2896	100
20	$t_{cc\_20}$	2975	102,7
10	$t_{cc\_10}$	2954	102
0	$t_{cc\_0}$	2741	94,65
-10	$t_{cc\_minus10}$	1954	67,5
-20	$t_{cc\_minus20}$	821	28,35

## 6 Reflexion und Ausblick

Dieses Kapitel widmet sich zum Teil einer Abschlussbetrachtung und in gewisser Weise Aufarbeitung der Arbeit. Hierbei soll aber nicht auf die Ergebnisse und deren Interpretation eingegangen werden, hierzu sei auf das Kapitel 5.2 verwiesen. Es soll eher die zugrundeliegende Herangehensweise und den Einsatz bzw. den Ausschluss bestimmter Module oder Tools erklären.

Der zweite Teil bietet einen Ausblick auf die erwartete Zukunft über Verbreitung und Chancen der Lithium-Ionen-Batterie.

### 6.1 Reflexion

Wissenschaftliches Arbeiten erfordert Geduld, Lernfähigkeit, Präzision und Gründlichkeit, manchmal das Verlassen ausgetretener und das Erkunden neuer Pfade. Vor allem aber beinhaltet es ein hohes Maß an „trial and error“. Um sich aus dieser Rückkopplung aus Versuch und Irrtum zu lösen, sind Kompromisse notwendig. Diese bin auch ich eingegangen.

Die dieser Arbeit zugrundeliegende zu vergleichende Batterie ist die des Nissan Leaf. Ein Modul dieses Fahrzeuges besteht aus 4 elektrochemischen Zellen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , wobei je 2 Zellen parallel und 2 seriell zu einem Modul geschaltet sind. 48 dieser Module werden dann zur Gesamtbatterie seriell verschaltet [26].

Verschaltungen dieser Art, insbesondere einen dazugehörigen externen Ladeanschluss betreffend, sind in Simscape<sup>™</sup> leider nicht möglich. Als Alternative hierzu bietet Simscape<sup>™</sup> die Möglichkeit, Parameter mit konstanten Koeffizienten zu multiplizieren, um so eine Serien- oder Parallelschaltung zu simulieren. Nähere Informationen dazu unter [28].

Es ist aber auch mittels dieser numerischen Manipulation nicht möglich, sowohl Parallel- als auch Serienschaltung als *Black Box* zu modellieren, da diese Option nicht angeboten wird. Als notwendiger und begründbarer Kompromiss wurde daher eine Batterie gewählt, die der dem Messobjekt ähnlichste chemische Charakteristik aufweist.

Änderungen des Verlaufes der Messdaten und des Modelles waren daher unvermeidbar und wurden duldend in Kauf genommen, galt doch das übergeordnete Interesse dem strukturellen Verlauf einer CC-CV-Ladekennlinie und nicht deren spiegelbildlicher Nachahmung.

Eine der zentralen Fragen bei der Simulation nichtlinearer-dynamischer Prozesse in MATLAB<sup>®</sup>/Simulink<sup>™</sup> ist die des *Solvers*. In dieser hier vorliegenden Abschlussarbeit wurden einige vorwiegend *kontinuierliche Solver* auf ihr Lösungsvermögen und, gekoppelt damit, die damit verbundene Rechenzeit getestet. Es hat sich dann gezeigt, dass es bei allen ausgetesteten Solvern Lösungsschwierigkeiten und abgebrochene Rechenvorgänge aufgrund so bezeichneter „*algebraic loops*“ in Simulink<sup>™</sup> gab. Ursache für diese ist ein Rückkopplungszweig im thermischen Teil des Batteriemodelles in Simscape<sup>™</sup>. Es tritt beim Durchlaufen der Simulation eine *Singularität* auf, die ein

Weitersimulieren verunmöglicht. Der betreffende Teil des Modells ist in Abbildung 6.1 wiedergegeben und rot umrandet. In Abbildung 6.2 ist das Simscape™ Modell des thermischen Teiles der Batterie abgebildet samt der ihn beschreibenden Laplace-Transformationen, welche die Singularitäten verursachten.

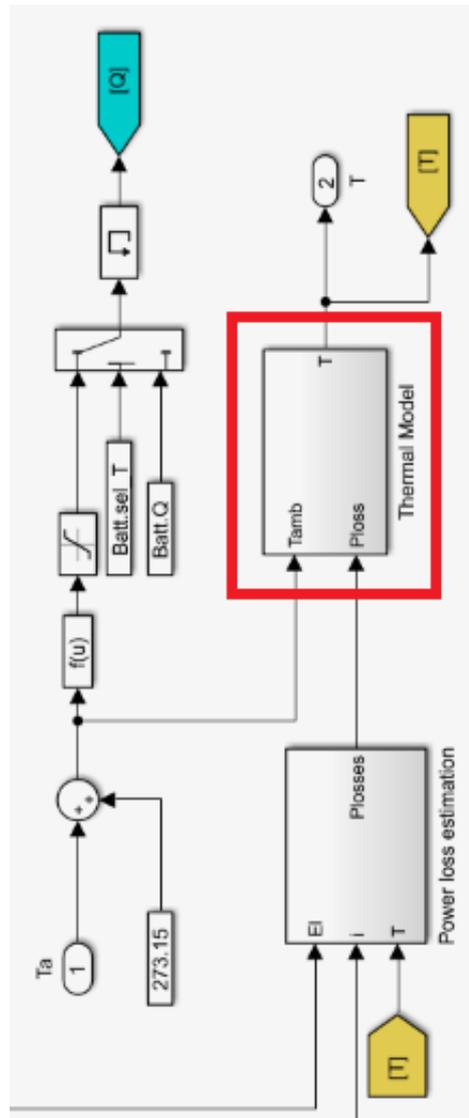


Abbildung 6.1: Thermischer Teil des Batteriemodells

Bei *diskreten Solvern*, wie sie schlussendlich für diese Arbeit benutzt wurden, trat dieses Rechenproblem nicht auf. Damit war der Ausschlag für den Einsatz dieses Solvers gegeben.

Die wohl umfassendste Vereinfachung wurde im Zuge des Modelles selbst getroffen. Ziel war es, sowohl das Verhalten und die Dynamik, als auch die Plausibilität der Werte zu untersuchen. Hierbei wurde unter anderem der Wert des ohmschen Widerstandes  $R1$  in Abbildung 5.3 in plausible und vertretbare Dimensionen verändert, um interessierende physikalische Werte zu generieren. Auch

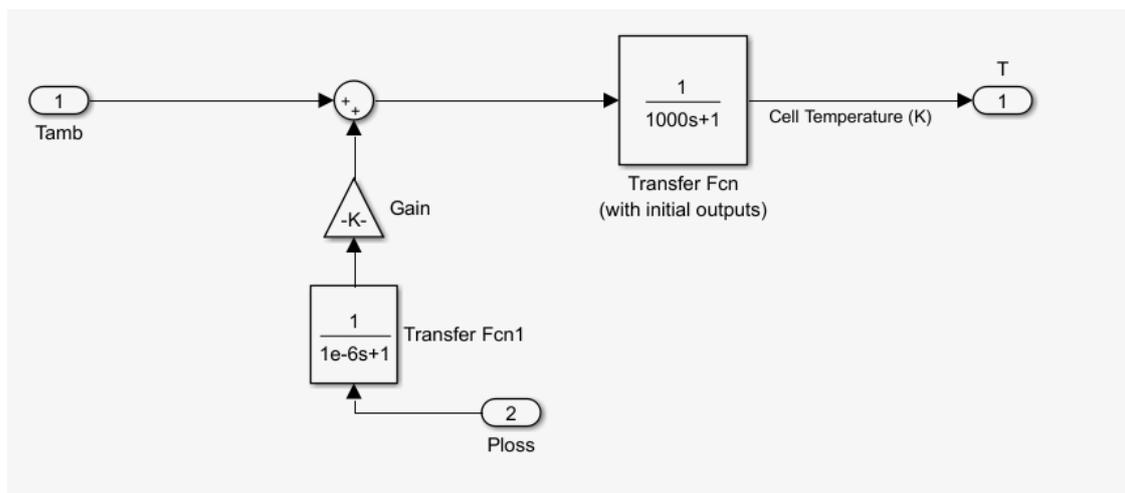


Abbildung 6.2: Thermisches Modell des Batteriemodells

wurde das Modell zweimal durchlaufen, siehe Kapitel 5.1.1, um den Zeitpunkt zur Umschaltung der beiden Ladeverfahren zu bestimmen. Beides trifft für ein praktisches Ladegerät nicht zu. Bei einem solchen verwendet man einen *Boost-Konverter*, bei dem sowohl Ladespannung als auch Ladestrom über einen PID-Regler beeinflusst werden. Ein sehr gutes Modell, welches dieses Verhalten beschreibt, findet man hier: [29]. Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das Modell sehr hohe Rechenzeit benötigt, vor allem aber, dass die Parameter nicht (ohne weiteres) manipuliert werden können.

Schlussendlich konnte mit den oben benannten Kompromissen ein Modell erstellt werden, welches in großen Teilen den gestellten Anforderungen genügt. Kritisch und somit unplausibel in der Errechnung der erwarteten Lösungswerte erwies sich die hier entwickelte Ersatzschaltung allerdings bei den negativen Temperaturwerten ( $-10\text{ °C}$  und  $-20\text{ °C}$ ). Der für den stetigen Anschluss der Ladestromfunktion maßgebliche Widerstand  $R1$  in Abbildung 5.3 konnte nicht unter Voraussetzung eines plausiblen Stromverlaufes verkleinert werden, es kam bei der Simulationsrechnung zu nicht vertretbaren Verläufen, siehe Abbildungen 5.17 und 5.21. Hier stieß das Modell an seine Rechengrenzen.

## 6.2 Ausblick

Derzeit kommen in Elektroautos nahezu ausschließlich Lithium-Ionen-Akkus zum Einsatz. Batterien dieses Typs besitzen eine *hohe Energiedichte*, vertragen eine Vielzahl an *Ladezyklen* und weisen keinen nennenswerten *Memory-Effekt* auf. Soweit die Vorteile. Leider weist die aktuelle Generation von Batterien auch eine ganze Reihe von Nachteilen auf. Die offensichtlichsten sind ihr hohes Gewicht, der hohe Preis und eine noch nicht zufriedenstellende Ladekapazität. Nicht ganz so augenfällig ist die mit der Rohstoffgewinnung und Produktion einhergehende hohe Umweltbelastung. Umweltfreundliche Recyclingverfahren sind zwar vorhanden, aber es mangelt noch an ausreichend Kapazitäten. Zusammenfassend lassen sich die Optimierungsziele für die Batterietechnik folgendermaßen auflisten:

- (i) Höherer Energiedichte
- (ii) Höhere Ladekapazität
- (iii) Geringeres Gewicht
- (iv) Geringere Umweltbelastung
- (v) Ausreichend Recycling-Kapazitäten

Ein Team der University of Texas hat im *Energy & Environmental Science Journal* ([30]) Forschungsarbeiten für einen neuen Akku vorgestellt, der sich besonders für Mobilgeräte, elektrische Fahrzeuge und stationäre Energiespeicher eignen soll. Im Vergleich zu den heute gängigen Lithium-Ionen-Akkumulatoren soll die Ladezeit der Neuentwicklung deutlich geringer ausfallen und sowohl in Sachen Haltbarkeit als auch Energiedichte Vorteile bringen.

In ihren Arbeiten setzen die Forscher statt flüssiger Elektrolyte Glas als Elektrolyt ein. Dadurch können sich beim schnellen Laden keine Kanäle im Akku formen, die zu Kurzschlüssen und in der Folge zu Explosionen und Feuern führen. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Bauart sowohl Anode als auch Kathode aus Alkalimetallen gefertigt werden können, was zum einen das Herstellen der Zellen erleichtert und zum anderen die Energiedichte und Lebensdauer des Akkus erhöht.

Darüber hinaus ist Glas auch bei  $-20\text{ °C}$  leitfähig, was entsprechend gefertigte Akkus auch für Fahrzeuge attraktiv machen könnte, die für kalte Gegenden gedacht sind. Sein Einsatz würde zudem bedeuten, dass sich Lithium durch Natrium ersetzen ließe, das etwa in Meerwasser zu finden ist. Natrium-Akkus wären in der Herstellung weniger aufwendig und dadurch umweltfreundlicher als die bisherigen Typen.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	11
2.2	Strukturgitter von Metalloxiden . . . . .	15
3.1	Elektrochemische Doppelschicht . . . . .	25
3.2	Stromdichte-Überspannung nach Butler-Volmer-Gleichung . . . . .	28
3.3	Elektrisches Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle . . . . .	30
3.4	Verschiedene Definitionen des Ladezustandes . . . . .	31
4.1	Blockförmiger Aufbau eines Lithium-Ionen-Batteriesystems . . . . .	34
4.2	Modularer Aufbau eines Lithium-Ionen-Batteriesystems . . . . .	35
4.3	Schematischer Aufbau verschiedener Batteriezellen . . . . .	36
4.4	Zylindrische Zelle . . . . .	37
4.5	Prismatische Zelle . . . . .	38
4.6	Pouchzelle . . . . .	39
4.7	Verschiedene Strukturen von Hybridantrieben . . . . .	40
4.8	Diagramm der Leistungs- und Energiedichte . . . . .	43
4.9	Übersicht Ladeszenarien . . . . .	47
4.10	Steckvorrichtung TYP 2 . . . . .	48
5.1	Messdaten Nissan Leaf . . . . .	52
5.2	Batteriemodell in Simscape™ . . . . .	54
5.3	MATLAB® Modell . . . . .	56
5.4	<i>SOC</i> bei 30 °C . . . . .	58
5.5	Ladestromverlauf bei 30 °C . . . . .	58
5.6	Zellspannung bei 30 °C . . . . .	59
5.7	Ladestromverlauf bei 20 °C . . . . .	60
5.8	<i>SOC</i> Verlauf bei 20 °C . . . . .	60
5.9	Zellspannung bei 20 °C . . . . .	61
5.10	Ladestromverlauf bei 10 °C . . . . .	62
5.11	<i>SOC</i> bei 10 °C . . . . .	62
5.12	Zellspannung bei 10 °C . . . . .	63
5.13	Ladestromverlauf 0 °C . . . . .	64
5.14	<i>SOC</i> bei 0 °C . . . . .	64
5.15	Zellspannung bei 0 °C . . . . .	65
5.16	Ladestromverlauf bei - 10 °C . . . . .	66
5.17	Kleiner ohmscher Widerstand bei -10 °C . . . . .	66
5.18	<i>SOC</i> bei - 10 °C . . . . .	67
5.19	Zellspannung bei - 10 °C . . . . .	68
5.20	Ladestromverlauf bei - 20 °C . . . . .	68

5.21	Kleiner ohmscher Widerstand bei $-20^{\circ}\text{C}$ . . . . .	69
5.22	<i>SOC</i> bei $-20^{\circ}\text{C}$ . . . . .	70
5.23	Zellspannung bei $-20^{\circ}\text{C}$ . . . . .	70
5.24	Ladeströme bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	71
5.25	<i>SOC</i> bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	72
6.1	Thermischer Teil des Batteriemodells . . . . .	74
6.2	Thermisches Modell des Batteriemodells . . . . .	75

# Tabellenverzeichnis

2.1	Definition von Anode und Kathode . . . . .	10
2.2	Eigenschaften grafitischer Anodenmaterialien . . . . .	12
3.1	Zusammenhang Überspannung und Stromdichte . . . . .	27
4.1	Übersicht Hybridvarianten . . . . .	42
4.2	Übersicht aktueller Hybrid- und Elektrofahrzeuge . . . . .	43
4.3	Anschlusstypen gängiger Elektroautos . . . . .	49
5.1	Gegenüberstellung Batterien . . . . .	53
5.2	Größen des generisch dynamischen Modelles . . . . .	55
5.3	Batterieparameter . . . . .	55
5.4	Übersicht Umschaltzeitpunkte . . . . .	72



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Franco, *Rechargeable Lithium Batteries: From Fundamentals to Applications*, Serie Woodhead Publishing Series in Energy. Elsevier Science, 2015. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=eUSdBAAAQBAJ>
- [2] W. Tober, *Praxisbericht Elektromobilität und Verbrennungsmotor*, H.-P. Lenz, Hrsg. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. [Online]. Available: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-658-13602-4>
- [3] P. Kurzweil und O. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=gftSCwAAQBAJ>
- [4] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=LPQfBAAAQBAJ>
- [5] Wikipedia, „BET-Messung — Wikipedia, Die freie Enzyklopädie,” 2017, Stand 7. August 2017. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=BET-Messung&oldid=166563667>
- [6] W. Bechmann und I. Bald, *Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler*, Serie Studienbücher Chemie. Springer Berlin Heidelberg, 2016. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=N-QgDAAAQBAJ>
- [7] Z. Zhang und S. Zhang, *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*, Serie Green Energy and Technology. Springer International Publishing, 2015. [Online]. Available: <http://www.springer.com/de/book/9783319154572>
- [8] D. J. Moosbauer, „Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien,” phdthesis, Universität Regensburg, Nov. 2010. [Online]. Available: <https://epub.uni-regensburg.de/18757/>
- [9] P. Atkins, P. Atkins, und J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford, 2014. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=sWTYAwAAQBAJ>
- [10] C. Czeslik, H. Seemann, und R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, Serie Studienbücher Chemie. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=3yBQoRRRw8UC>
- [11] G. Job und R. Rüffler, *Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*, Serie Studienbücher Chemie. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=QqNTYBDDZFwC>
- [12] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=MFajBAAAQBAJ>

- [13] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*. Dordrecht : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. [Online]. Available: <http://www.springer.com/de/book/9783658000851>
- [14] S. Dieter, Ziessow Marco, „Elektrolyse II - Elektrodeneigenschaften,” Online, 2017, Zuletzt abgerufen am 5 Januar 2017. [Online]. Available: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc\\_07/pc\\_07\\_04/pc\\_07\\_04\\_02.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc\\_07/pc\\_07\\_04/pc\\_07\\_04\\_15.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc_07/pc_07_04/pc_07_04_02.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc_07/pc_07_04/pc_07_04_15.vscml.html)
- [15] I. für Physikalische und Theoretische Chemie, „Dynamische Elektrochemie,” Online, 2011, Zuletzt abgerufen am 22.03.2017. [Online]. Available: [https://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/pci/\\_maul/pcf\\_echemie.pdf](https://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/pci/_maul/pcf_echemie.pdf)
- [16] C. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*. John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.
- [17] V. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Wiley, 2012. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=1y13h9SAnU0C>
- [18] U. Tröltzsch, „Modellbasierte Zustandsdiagnose von Gerätebatterien,” phdthesis, Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2005. [Online]. Available: <http://athene-forschung.unibw.de/doc/86231/86231.pdf>
- [19] Wikipedia, „Traktionsbatterie — Wikipedia, Die freie Enzyklopädie,” 2016, Stand 18. Januar 2017. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Traktionsbatterie>
- [20] P. Hofmann, *Hybridfahrzeuge; Ein alternatives Antriebssystem für die Zukunft*, 2. Aufl. Vienna: Springer Vienna, 2014. [Online]. Available: <http://www.springer.com/de/book/9783709117798>
- [21] P. Huynh, *Beitrag zur Bewertung des Gesundheitszustands von Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen*, Serie Wissenschaftliche Reihe Fahrzeugtechnik Universität Stuttgart. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=A9SCDQAAQBAJ>
- [22] H. Hopp, *Thermomanagement von Hochleistungsfahrzeug-Traktionsbatterien anhand gekoppelter Simulationsmodelle*, Serie Wissenschaftliche Reihe Fahrzeugtechnik Universität Stuttgart. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=IVdBDAAAQBAJ>
- [23] Technologiewissen, Zuletzt abgerufen am 24 April 2017. [Online]. Available: <http://www.itwissen.info/Ladeschlussspannung-end-of-charging-voltage.html>
- [24] A. Karle, *Elektromobilität: Grundlagen und Praxis*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2016. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=DIiZDQAAQBAJ>
- [25] austrian mobile power, „Elektroauto - Ladedauer und Anschlussstypen,” Zuletzt abgerufen am 01. Juni 2017. [Online]. Available: [http://www.austrian-mobile-power.at/amp/AMP\\_Factsheets/Austrian\\_Mobile\\_Power\\_Factsheet\\_12\\_Uebersicht\\_Netzanschluss\\_und\\_Ladedauer\\_bei\\_Elektroautos.pdf](http://www.austrian-mobile-power.at/amp/AMP_Factsheets/Austrian_Mobile_Power_Factsheet_12_Uebersicht_Netzanschluss_und_Ladedauer_bei_Elektroautos.pdf)
- [26] Qnovo, „Inside Nissan Leaf,” Zuletzt abgerufen am 06. Juni 2017. [Online]. Available: <https://qnovo.com/inside-the-battery-of-a-nissan-leaf/>

- [27] L.-A. D. Olivier, Tremblay, „Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications,” *World Electric Vehicle Journal*, Vol. 3, S. 10, Mai 2009. [Online]. Available: [http://www.etf.unssa.rs.ba/~slubura/diplomski\\_radovi/Završni\\_rad\\_MarkoSilj/Literatura/modeli%20baterija%20IEEE/A%20Generic%20Battery%20Model%20for%20the%20Dynamic%20simulation%20of%20hybrid%20electric%20vehicles.pdf](http://www.etf.unssa.rs.ba/~slubura/diplomski_radovi/Završni_rad_MarkoSilj/Literatura/modeli%20baterija%20IEEE/A%20Generic%20Battery%20Model%20for%20the%20Dynamic%20simulation%20of%20hybrid%20electric%20vehicles.pdf)
- [28] „Implement generic battery mode,” Online. [Online]. Available: <https://de.mathworks.com/help/physmod/sps/powersys/ref/battery.html;jsessionid=040d72bdee54980e7ea4ee52af79>
- [29] T. N. Xuan, „Charger for Battery 48V from DC source 32V with two mode CC and CV,” Online, Mar. 2012, Zuletzt abgerufen am 18 Juli 2017. [Online]. Available: <https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/35735-charger-for-battery-48v-from-dc-source-32v-with-two-mode-cc-and-cv>
- [30] M. Braga *et al.*, „Alternative strategy for a safe rechargeable battery,” *Environmental Science Journal*, Dez. 2016. [Online]. Available: <https://docs.wind-watch.org/braga2017.pdf>

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit gemäß dem Code of Conduct - Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis (in der aktuellen Fassung des jeweiligen Mitteilungsblattes der TU Wien), insbesondere ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel, angefertigt wurde. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Wien, 24 August 2017

---

(Michael Wögerer, BSc.)