

Verbundprojekt: Konzept eines neuartigen intelligenten Batteriemanagementsystems für Elektrofahrzeuge (NOVBATCON)

Schlussbericht

Förderkennzeichen: 16EMO0319

Zuwendungsempfänger: Technische Universität München

Autoren des Berichts und in die Forschung involvierte Wissenschaftler:

G. Yesilbas^{1,2}, C.Chen¹, L-Seidl¹, S. Martens¹, O. Schneider¹, G. Venakatakrischan², A. Knoll¹

¹Technische Universität München, Fakultät für Informatik, Schleißheimerstraße 90a, D-85748 Garching bei München, Deutschland

²Technische Universität München, Fakultät für Physik, James-Franck-Str. 1, 85748 Garching

Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2018-31.03.2021, kostenneutral verlängert bis 31.03.2022

Inhaltsverzeichnis

I. Kurzdarstellung	3
1. Aufgabenstellung	4
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	5
4. wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere	5
• Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden,	
• Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste,	
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
II. Eingehende Darstellung	8
1. der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele,	9
2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises,	47
3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit,	49
4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,	50
5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,	50
6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6.	50

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Ziel des vorgeschlagenen Projektes war die Erforschung der Grundlagen für ein neues intelligentes Konzeptes zum Batteriemangement. In diesem sollte der interne Zustand der Batterie einschließlich SOH und SOC unter Betriebsbedingungen kontinuierlich überwacht werden. Dies sollte mit einer neuartigen Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) geschehen, und Rückschlüsse auf Struktur und Zusammensetzung der Elektroden-schichten erlauben. Langfristiges Ziel war es, Informationen über den physikochemischen Zustand der Batteriematerialien zu erhalten, während des Ladevorgangs und während des Fahrbetriebs.

Während EIS-Spektren meist mit elektrischen Ersatzschaltbildern analysiert werden, sollten in diesem Vorhaben die Impedanzdaten mittels struktureller Daten und Daten zur Zusammensetzung kalibriert und in ein umfassendes physikalisches Batteriemodell integriert werden, das alle kritischen Batterieparameter beinhaltet. Eine sehr kurze Messdauer von jeweils 1-2 s wurde angestrebt. Aus diesen Daten, ihrer Veränderung im Laufe der Zeit und mit dem SOC, und unter Verwendung der Datenhistorie sollten Regelparameter abgeleitet werden, die ein effizientes Schnellladen bei verlängerter Batterie-lebensdauer ermöglichen. Ein effizienter Mechanismus für das Datenmanagement (z.B. über Cloud Computing) und von Methoden der künstlichen Intelligenz erschien für die erfolgreiche Umsetzung des Vorhabens nötig.

Die erhaltenen Informationen sollten dann in geeignete Kontrollstrategien umgesetzt werden, mit Konsequenzen für Standards für Schnellladung, für Datenverarbeitung und Datensicherheit von großen Flotten von Elektrofahrzeugen. Eine bessere Ausnutzung der Batterie, längere Lebensdauer und erhöhte Benutzerfreundlichkeit sollten sich aus der Möglichkeit ergeben, die Batterie ohne Lebensdauereinbuße komplett schnellzuladen. Es wurde angestrebt, die Datenerfassung und die Schnittstelle zur Cloud mit kostengünstigen Komponenten zu bewerkstelligen. Der umfassende Projektansatz erforderte eine interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen der Informatik (Verarbeitung großer Datenmengen, künstliche Intelligenz, sichere Kommunikation mit Clouds) und der Elektrochemie (grundlegende Arbeiten zur EIS und der Verknüpfung mit dem physikalischen Modell und relevanten Batteriekenngößen) unter Einbeziehung elektrotechnischer Aspekte (Integration der Methode in Batteriemangementsysteme, Hardwareaspekte).

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde im Rahmen der Bekanntmachung „Technologieforschung für die Elektromobilität im Verbund mit China (EV-China)“ beantragt. Ziel war die Bearbeitung relevanter Fragestellungen zur Elektromobilität in Zusammenarbeit mit Projektpartnern an chinesischen Institutionen. Das Vorhaben baute auf Seiten der TUM auf frühere Kooperationen mit chinesischen Partnern im Rahmen des Chinesisch-Deutschen Netzwerks zur Elektromobilität auf. Für die Arbeiten konnte auf umfangreiche Vorerfahrungen der Antragsteller zurückgegriffen werden. So waren in der elektrochemischen Arbeitsgruppe am Lehrstuhl bereits zuvor grundlegende elektrochemische Untersuchungen zu Li- und Na-Ionenbatterien im Rahmen des Sino-German Networks on Electromobility durchgeführt und publiziert worden. Der damalige Arbeitsgruppenleiter verfügte darüber hinaus über umfangreiche Vorkenntnisse in der Elektrochemie und elektrochemischen Messverfahren, auch der Impedanzspektroskopie. Am Lehrstuhl von Prof. Knoll bestand Expertise im Bereich Maschinenlernen und Cloud Computing, und waren auch bereits zahlreiche Arbeiten zu Elektronik- und Softwarekonzepten für die Elektromobilität durchgeführt worden. Mit Frau Dr. Chen konnte zudem eine Expertin im Bereich der Mikroelektronik für das Vorhaben gewonnen werden. Die elektrochemische Arbeitsgruppe am Lehrstuhl verfügte darüber hinaus über die erforderliche Ausstattung für die Durchführung der Forschungsarbeiten.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die ursprüngliche Planung des Vorhabens ist im Detail in der Vorhabenbeschreibung der TUM dargestellt. Insgesamt war das Verbundvorhaben in 6 Arbeitsbereiche und 17 Arbeitspakete untergliedert. Diese umfassten elektrochemische Grundlagenuntersuchungen einerseits und die Bearbeitung elektrotechnischer und IT-Fragestellungen andererseits.

Tabelle 1. Thematische Bereiche in NOVBATCON

TB	Kurzbeschreibung
1	Vorbereitende Arbeiten
2	Ermittlung der Alterungscharakteristika und Steuerungsgrößen mittels Impedanzspektroskopie
3	Datenaufnahme, Datenverarbeitung und IT-Implementierung in einem Batteriemanagementsystem
4	Validierung und Implementierung der Methodik (
5	Detaillierte Konzeption der BMS-Komponenten für EIS-basiertes Laden unter Berücksichtigung der Standardisierung (
6	Verwertung, Normung und Standardisierung

Gleich zu Beginn des Vorhabens ergaben sich einige Verzögerungen, insbesondere da sich die Personaleinstellung verzögerte. Damit begannen die Arbeiten im vollen Umfang erst 2019. Mit Frau Dr. Chen konnte eine Expertin im Bereich der Elektronik gewonnen werden, die sich dann rasch in die Materie einarbeitete. Zur Vertiefung ihrer Kenntnisse nahm sie am „The 3rd International Symposium on New Energy and Electrical Technology“ teil und auch an einer von Siemens organisierten Sommerschule.

Der Doktorand, G. Yesilbas, hatte bereits in unserer elektrochemischen Arbeitsgruppe seine Masterarbeit angefertigt, und war deshalb bestens mit den elektrochemischen Messverfahren vertraut. Darüber hinaus wurde er von einem früheren Doktoranden mit Vorerfahrungen im Bereich der Batterieforschung betreut. In kurzer Zeit baute er enge Kontakte sowohl zum Lehrstuhl von Prof. Gasteiger auf, was der Herstellung geeigneter Batteriezellen zugute kam. Dennoch gab es anfangs Schwierigkeiten mit der Zyklusstabilität der selbst hergestellten Halbzellen, die dann jedoch durch systematische Untersuchung der Ursachen gelöst werden konnten.

Im Laufe des Vorhabens schieden ein das Vorhaben mit betreuender Mitarbeiter mit großer Erfahrung, Dr. Lukas Seidl, aus. Zum Januar 2020 verließ auch einer der Antragsteller, Dr. Oliver Schneider, die TUM. Ansonsten liefen die Arbeiten anfangs, wie im Antrag vorgesehen. Frau Dr. Chen konnte einen ersten Forschungsaufenthalt in China durchführen. Weitere Verzögerungen kamen dann durch die Coronapandemie und die dadurch verursachten Einschränkungen zustande, die insbesondere weitere Forschungsaufenthalte verhinderten, sowie durch Gerätedefekte, die nicht rasch behoben werden konnten. In Folge dieser Probleme wurde der Projektplan leicht gestrafft und angepasst sowie das Projekt kostenneutral verlängert.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der Stand von Wissenschaft und Technik war im Antrag im Detail dargestellt worden. Ein erweiterter Überblick über wichtige Veröffentlichungen wurde auch im ersten Zwischenbericht gegeben. Diese umfassten klassische Veröffentlichungen zur Modellierung der physikalischen-elektrochemischen Eigenschaften, die auf Arbeiten von Newton et al. basieren, aber auch neuere Arbeiten [1-7], wie die von Gruet et al. (analytische Lösung für die Impedanz unter Annahme einer aus sphärischen Partikeln aufgebauten porösen Elektrode) [8], zum Einfluss der porösen

Elektrodenstruktur auf die effektive Leitfähigkeit und die Impedanz [9], zu verschiedenen für Batterien eingesetzten Ersatzschaltbildern (ESB) [10], und weiteren Veröffentlichungen zur Modellierung des Einflusses von state of charge (SOC) und Temperatur und Alterung auf Strom-Spannungskurven und Impedanz [11].

Die Batterie eines Elektrofahrzeugs besteht aus Modulen, die die Einzelzellen enthalten. Ein BMS aus Sensoren, Aktuatoren, Leitern, und Prozessoren mit geeigneter Software ist nötig, um die kritischen Betriebsparameter der Batterie und seiner Komponenten zu bestimmen, bestimmte Kontrollvorgänge auszuführen und Fehler zu detektieren. Typischerweise werden Gesamtstrom und -spannung der Batterie, die einzelnen Zellspannungen (z.T. nur mit einer Genauigkeit von 5 mV) und die Temperatur der Zellen gemessen [12,13]. Basierend auf diesen Daten und z.T. auf Impedanzdaten, die vor der Inbetriebnahme im Labor gemessen wurden, versucht das BMS den SOC, die Batteriekapazität, die verfügbare Leistung, den SOH zu ermitteln und die verbleibende Restlebensdauer (RUL, Remaining Useful Life) abzuschätzen [13]. Bei Unterschieden im SOC können die Spannungen oder SOCs verschiedener Zellen bedingt ausgeglichen werden [12]. Das Ungleichgewicht zwischen verschiedenen Zellen nimmt mit dem Alter zu und reduziert Systemleistung und -sicherheit [14]. Die Abschätzung des SOH – normalerweise als Prozentwert angegeben – und der RUL ist komplex. Bezogen auf die Energie erfordert die SOH-Bestimmung die Messung der verbleibenden Batteriekapazität. Die RUL-Berechnung kann auf Lebensdauermodellen unter Einsatz neuronaler Netzwerke beruhen, wobei die Zuverlässigkeit der Methode nicht geklärt ist [15].

Normalerweise werden in einem Batteriesystem feste Verbindungen verwendet [14]. Dynamisches Rekonfigurieren kann erhebliche Verbesserungen in der Batterieleistung und -sicherheit bewirken, aber auch das Risiko eines Kurzschlusses erhöhen und zusätzliche Maßnahmen zur Wärmeabfuhr erforderlich machen [14,16-19]. Die Technologie erlaubt es, den Ladevorgang durch Gruppierung der Zellen nach ihrem SOC zu verbessern [14, 20]. Das BMS muss entsprechend gestaltet werden. Designs mit zentralem Steuergerät sind preiswert, aber nicht skalierbar [14]. Eine modulare Architektur ist für erweiterte Funktionalität besser. Aspekte wie die Genauigkeit der Sensoren, der Zahlen der digitalen I/O Linien, und Systemgewicht müssen auch berücksichtigt werden [14]. Die Kommunikation mit dem BMS kann über einen CAN-Bus erfolgen (Controller Area Network Bus) [14].

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im ursprünglichen Arbeitsplan war eine sehr enge Kooperation mit chinesischen Projektpartnern vorgesehen, die auch über eine Kooperationsvereinbarung formalisiert wurden. Es handelte sich aber um keine gemeinsame Ausschreibung. Den chinesischen Partnern gelang es nicht, eine Gegenfinanzierung über ihre eigenen Fördereinrichtungen zu erhalten.

Dennoch fand eine intensive Zusammenarbeit mit einigen chinesischen Institutionen statt. Dies betrifft insbesondere die Tsinghua-Universität, an der Frau Dr. Chen auch einen Forschungsaufenthalt durchführte (08.11.2019-07.12.2019). Insbesondere eine fruchtbare Zusammenarbeit mit Prof. Song Ci ist zu erwähnen, der im Rahmen des Vorhabens auch die TU München besuchte, und dort einen Vortrag zur Speicherung von Batterieenergie hielt. Später wurde Prof. Ci von der TUM zum TUM Global Visiting Professor ernannt.

Einen Rückschlag für das Projekt stellte die Coronapandemie dar. Diese machte weitere Forschungsaufenthalte in China unmöglich. Dies wäre insbesondere für die Zusammenarbeit mit der Shanghai Jiao Tong University sehr wichtig gewesen. Auch wurden gemeinsame Experimente an einem in Peking vorhandenem Testbett dadurch verhindert. Außerdem wurden auch die Arbeiten an der TUM massiv behindert, da zum Teil die Nutzung der Labore nicht mehr möglich war.

An der TUM fand einerseits eine Kollaboration mit den Arbeitsgruppen von Prof. U. Heiz und Prof. H. Gasteiger statt. Der Großteil der experimentellen Arbeiten wurde in einem von Prof. Heiz zur Verfügung gestellten Labor durchgeführt, mit Ausrüstung, die zum Teil über frühere BMBF-Projekte beschafft worden war (Sino-German Network on Electromobility, Galactif). Die Arbeitsgruppe von Prof. Gasteiger stellte auch Ausrüstung, Materialien und Expertise insbesondere zur Herstellung von Elektrodenschichten für die Zellherstellung zur Verfügung. Andererseits bestand auch eine enge Zusammenarbeit mit Prof. A. Bandarenka in der Physik, der auch Betreuer der Doktorarbeit von Herrn Yesibas ist, und sich mit der Physik von Energiewandlungs- und -speicherungsprozessen beschäftigt.

Eine weitere Zusammenarbeit bestand mit Prof. U. Stimming, der über einen Beratungsauftrag in das Vorhaben eingebunden wurde. Er ist ein ausgewiesener Experte in der elektrochemischen Energiewandlung mit detaillierten Kenntnissen in der Impedanzspektroskopie und Li-Ionenbatterien. Er führte nach dem Ausscheiden von Dr. O. Schneider regelmäßige Besprechungen mit den am Vorhaben beteiligten Vorhaben durch, und beriet diese zu verschiedenen wichtigen Aspekten des Projekts, insbesondere im Bereich des physikalischen Modells.

Unter den assoziierten Partnern ist eine Abteilung der Siemens AG hervorzuheben, mit der insbesondere in der Anfangsphase des Projektes intensive und den Arbeiten im Projekt förderliche Diskussionen geführt wurden. Dazu fanden mehrere Treffen in Erlangen und Garching statt. Dr. Chen und Dr. Schneider nahmen auch an einem Workshop zum Thema Batterie-SOC und SOH Monitoring teil, in dem unter anderem eine englische Arbeitsgruppe den Einsatz von Methoden des Maschinenslernens zur SOH Prognose diskutierte. Prof. Knoll übernahm dann auch die Betreuung einer bei Siemens angesiedelten Doktorarbeit.

Die DKE wurde über einen Dienstleistungsauftrag in das Vorhaben eingebunden, und leistete zunächst wertvolle Beratungsarbeiten zu dem Thema Normung und Standardisierung. Später fanden intensive Diskussionen zur Fragestellung in NOVBATCON statt, die in einem gemeinsamen White Paper zum Thema Batteriemanagementsysteme mündete.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die Zuwendung wurde im Wesentlichen für die Beschäftigung von Doktoranden und promovierten wissenschaftlichen Mitarbeitern zur Bearbeitung der wissenschaftlichen Fragestellungen, zur Anschaffung der benötigten Verbrauchsmaterialien, für eine Reise nach China und für Beratungsaufträge verwendet.

Im Folgenden werden die wissenschaftlichen Ergebnisse des Projekts im Detail vorgestellt, der Struktur des Arbeitsplans entsprechend gegliedert.

AB1: Vorbereitende Arbeiten

AP 1: Literaturanalyse zum mathematischen Modellieren von Batterien

Literatursuchen wurden regelmäßig mittels Web of Science und Scifinder durchgeführt. Die für den Bericht wesentliche Literatur ist im Literaturverzeichnis nach Teil II zusammengefasst. Außerdem wurde in den IEEE Transactions on Transportation Electrification ein Übersichtsartikel zu den Ergebnissen von AP1 und zentralen Aspekten von AP14 und AP15 veröffentlicht, in dem zahlreiche wichtige Publikationen zitiert werden [21].

AP2: Durchführung erster EIS-Messungen

Ziele und Methoden

Ziel der Arbeiten in AP2 war es, durch Messungen an kommerziellen Vollzellen parallel zu Lade- und Entladekurven bei verschiedenen Stromstärken EIS-Messungen durchzuführen, und erste Rückschlüsse auf Veränderungen der Spektren als Funktion des State of Charge zu erhalten. Dafür wurden anfangs kommerzielle 18650 Laptopbatterien ((LGAAS31865) eingesetzt.

Zur elektrochemischen Charakterisierung kamen vier Gamry® Interface 1000 Potentiostaten (Halbzellen) und ein Gamry® Interface 5000 (Vollzellen) Potentiostat, der aus NOVBATCON gekauft wurde, zum Einsatz. Der Gamry® Interface 5000 Potentiostat lässt 5 A Lade-/Entladestrom zu, wohingegen maximal 1 A Strom mit den Gamry® Interface 1000 Potentiostaten gemessen werden können. Die Vollzellen wurden in einen speziellen Batteriehalter eingebaut. Die Potentiostaten werden über eine Gamry® Interface Software angesteuert.

Die kommerziellen Batterien wurden zwischen 3.0 V und 4.2 V mit verschiedenen Strömen ge- und entladen (unterschiedliche C-Raten in Abhängigkeit von der nominellen Kapazität).

Frühe Vollzellenstudien

In den hier verwendeten, gebrauchten, Batterien war Graphit die negative Elektrode und LiNiMnCoO₂ die positive. Abbildung 1 a) zeigt Spannungsprofile der 18650-Zelle, die basierend auf der nominellen Kapazität mit einer Rate von 0.25C zwischen 3.0 V und 4.2 V zyklisiert wurde. Weil es sich hier um bereits gebrauchte Zellen handelt, ist es nicht verwunderlich, dass nur noch ca. 75% der nominellen Kapazität erreicht wurden; vergleiche hierzu 4 h nominelle Ladezeit mit 3 h gemessene Ladezeit (Erreichen der Abbruchspannung).

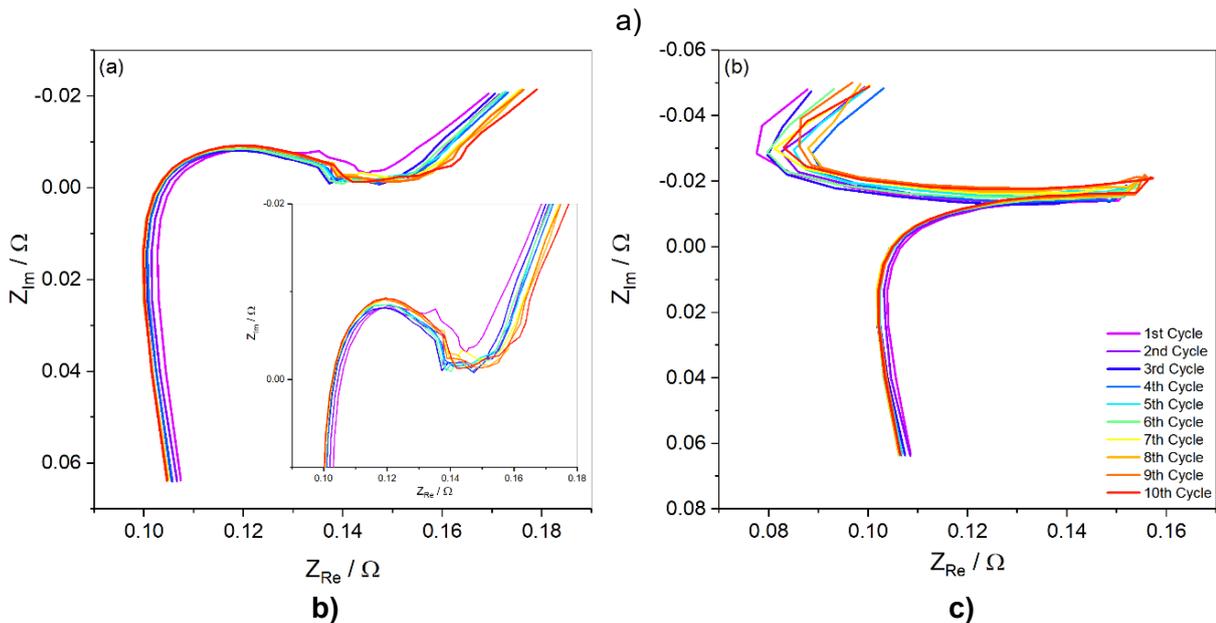
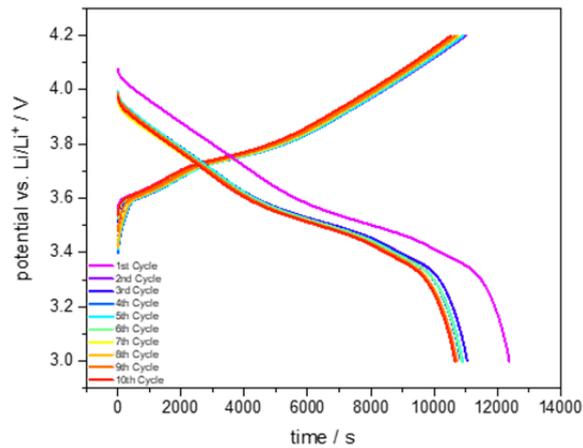


Abbildung 1. a) Lade-/Entladekurven einer 18650 Vollzelle (LGAAS31865) mit einer Lade-/Entladerate von 0.25C. b und c) Nyquist-Plots einer galvanostatischen EIS-Messung zur SOH-Bestimmung der 18650 Vollzelle im (b) geladenen und (c) entladenen Zustand bei einer Rate von 0.25C (I_{DC} : 0.0 A, I_{AC} : 0.01 A).

Nach jedem Lade- und Entladevorgang wurde nun ein galvanostatisches Impedanzspektrum mit IDC von 0.0 A und IAC von 0.01 A gemessen (Abbildung 1 b und c). In beiden Fällen ist der Imaginärteil der Impedanz bei hohen Frequenzen positiv, was beispielsweise mit einer auftretenden Induktivität im elektrischen Kreis erklärt werden kann. Bei mittleren Frequenzen erkennt man einen gut ausgeprägten Halbkreis. Verglichen mit den Widerständen einer Halbzelle (vgl. AP4) ist der Halbkreis der Vollzelle um drei Größenordnungen kleiner. Dies liegt an der deutlich größeren Elektrodenoberfläche in der gewickelten Vollzelle. In diesem Frequenzbereich verhalten sich die Impedanzspektren nach dem Lade- und Entladevorgang gleich. Bei tiefen Frequenzen ergeben sich dann allerdings Unterschiede zwischen den EIS-Daten der geladenen und entladenen Batterie. In der geladenen Zelle folgt dem Halbkreis ein linearer Teil, der einem Warburelement gleicht. Für die entladene Zelle sieht man ein ‚Umkippen‘ zu kleineren Z_{Re} -Werten. Die Ursache hierfür war nicht klar, könnte aber daher rühren, dass sich die Zelle nicht komplett im Gleichgewicht befindet. Dies wurde durch Kontrollexperimente mit geringeren Lade-/Entladeraten verifiziert.

LFP-Zellen

Für diese Messungen wurden zylindrische LFP-Zellen (US18650FT- Zylinderzelle, KC1113ZK08J, Nennkapazität: 1,1 Ah) von Sony verwendet. Dies ist eine Batterie auf Lithiumeisenphosphat (LFP)-Basis, wobei die Anode Graphit und die Kathode LFP enthält. Die Zelle wurde mit einer Rate

von 1 C zwischen 2,0 V und 3,6 V zyklisiert. Nach jedem Lade- und Entladevorgang wurde ein galvanostatisches Impedanzspektrum mit I_{DC} von 0,0A und I_{AC} von 0,01A gemessen.

Abbildung 2 stellt die Impedanzspektren für den 2. Zyklus einer SONY US18650FT Zelle nach dem Laden und nach der Entladung einander direkt gegenüber. In beiden Fällen ist der Imaginärteil der Impedanz bei hohen Frequenzen positiv, was durch die Elektrodenstruktur erklärt werden kann, die als gewickelte Rollenstruktur in einer zylindrischen Vollzellenbatterie aufgebaut ist. Dies wurde auch durch Beobachtungen von Kollegen erhärtet: Je größer die Rollenstruktur, desto ausgeprägter wird der induktive Bereich. Bei mittleren Frequenzen zeigen die Impedanzspektren erste Unterschiede zwischen geladenem und entladene Zustand. Auf dem ersten Blick ist nur ein Halbkreis sowohl für Laden als auch Entladen zu sehen. Der Realteil des Halbkreises im geladenen ist kleiner als der im entladene Zustand (0,027Ω statt 0,04Ω). Für den Imaginärteil beträgt der Extremwert im geladenen -0,0034Ω und im entladene Zustand -0,007Ω. Der Unterschied kann durch die Erhöhung des Widerstandes im Entladungsfall (Lithiierung der positiven Elektrode) aufgrund der Lithiumeinlagerung erklärt werden. Dies gibt den Hinweis, dass die Impedanzspektren für die Schätzung des Ladezustands (SoC) verwendet werden und genauer sein könnten als die spannungsbasierte SoC-Vorhersage, die normalerweise für Batterien durchgeführt wird.

Bei genauerer Betrachtung ist es jedoch wahrscheinlich, dass in der geladenen Zelle ein einziger Halbkreis vorhanden ist, während nach dem Entladen wahrscheinlich ein weiterer Halbkreis nach dem ersten vorhanden ist. Bei niedrigen Frequenzen folgt auf das Impedanzspektrum des Halbkreises ein linearer Teil, der sowohl für Lade- als auch für Entladevorgänge einem Warburg-Element ähnelt. Im Vergleich zu den Widerständen der Halbzellen sind die Halbkreise der Vollzellen viel kleiner. Dies liegt an der deutlich größeren Elektrodenfläche in der zylindrischen Vollzelle.

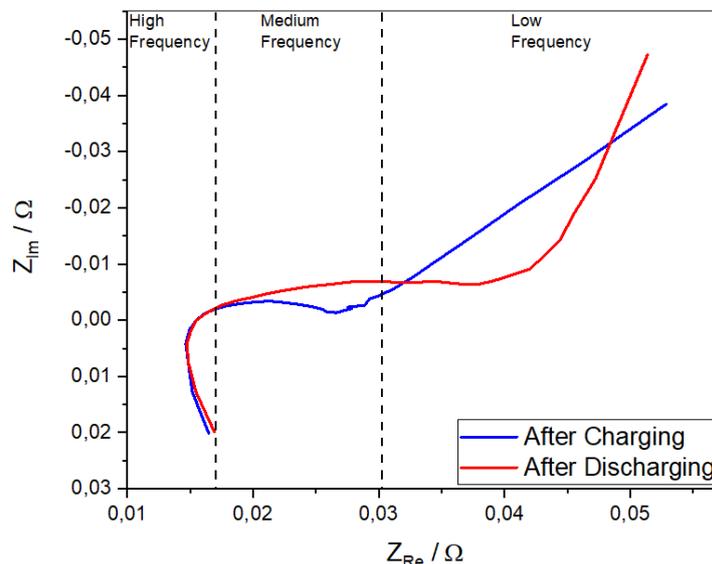


Abbildung 2. Unterschiede der Impedanzspektren einer SONY US18650FT Vollzelle nach dem zweiten Lade- (blau) und Entladezyklus (rot) in verschiedenen Frequenzbereichen. Die C-Rate beim Zyklisieren betrug 1C..

Die Spektren wurden, wie im Zwischenbericht für 2019 im Detail ausgeführt, mit einem elektrischen Ersatzschaltbild gefittet. Die Induktivität der Elektrodenrolle wurde durch eine Induktivität (L1) und ihr Widerstand durch einen Widerstand (R2) dargestellt. Der effektive Widerstand aller Stromabnehmer und der Elektrolytwiderstand wurde durch einen reinen Widerstand (R1) dargestellt. Die elektrochemischen Grenzflächen wiesen sowohl resistive als auch kapazitive Eigenschaften auf: Die Ladungsdurchtrittswiderstände werden durch Widerstände R3 und R4 dargestellt, während die Verwendung von Konstantphasenelementen (CPE1, CPE2) statt

Kapazitäten der porösen Natur der Elektroden und Inhomogenitäten geschuldet war. Die erhaltenen Fitparameter zeigten, dass der zweite Halbkreis des EIS-Nyquist-Diagramms im entladenen Zustand größer wird, da der R4-Widerstand mit 392,2 m Ω im entladenen Zustand ein viel größeres Ergebnis zeigte als mit 1,5 m Ω im geladenen Zustand.

Um den Einfluss des Ladezustands (SoC) zu untersuchen, wurde ein Akku in ungefähr zehn gleichen Schritten (0,11 Ah) der Nennkapazität teilweise geladen / entladen (Nennkapazität von US18650: 1,1 Ah). Anschließend wurde jeweils ein galvanostatisches EIS gemessen (Signalamplitude 0,01 A, Gleichstromanteil 0,0 A, Frequenz 0,01 Hz - 20000 Hz). Der Halbkreisradius der Impedanzspektren wies eine Beziehung mit dem SOC auf. Die Impedanzspektren zeigten eine nur geringfügige Änderung während des Aufladens und waren nahezu deckungsgleich bei hohen bis mittleren Frequenzen. Unterschiede wurden erst bei mittleren und tiefen Frequenzen erkennbar. Andererseits konnte man während des Entladevorganges deutlichere Veränderungen sehen, insbesondere bei niedrigeren SoC-Zuständen.

Hilfreich zur Beurteilung der Daten sind die dreidimensionalen Kurven (Abbildung 3). Es ist zu erkennen, dass der oder die Halbkreise nach jedem Ladevorgang/Entladevorgang allmählich kleiner werden und umgekehrt.

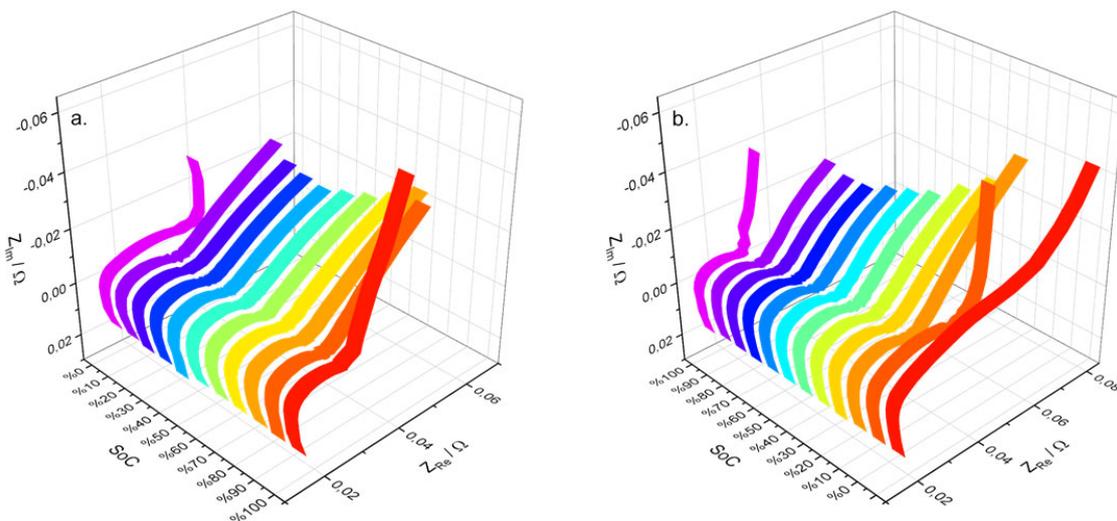


Abbildung 3. 3D-Darstellung der Nyquist-Diagramme der galvanostatischen EIS-Messungen der SONY US18650FT-Vollzelle beim schrittweisen (a) Laden und (b) Entladen. (I_{AC} : 0,01 A, I_{DC} : 0,0 A)

Obwohl es für den Alterungsprozess notwendig ist, den Nieder- und Hochfrequenzbereich zu verstehen, kann die SoC-Bestimmung zwischen dem Frequenzbereich von 1 kHz und 10 Hz durchgeführt werden, was für eine zuverlässige Analyse ausreichen sollte. Solche EIS-Messungen können in unter 1s durchgeführt werden, wodurch der Lade- und Entladevorgang nur für kurze Zeit unterbrochen wird.

AP3: Evaluierung derzeitiger Batteriemanagementsysteme

Zielsetzung

In diesem AP sollten derzeitige BMS insbesondere im Hinblick auf Smart Charging und den Umgang mit Alterungsprozessen evaluiert werden. Wichtig waren auch die Spezifikationen der handelsüblich verbauten Sensoren im Hinblick auf die Integration der EIS-Methode, und eine Auswahl gegebenenfalls besser geeigneter Komponenten.

Ergebnisse

Die Evaluierung der derzeitigen BMS wurde bereits in den beiden ersten Zwischenberichten vorgestellt, und floss später auch in das VDE Fact Sheet zu Batteriemanagementsystemen ein. Wie in Abbildung 4 gezeigt, umfasst ein Batteriemanagementsystem (BMS) in der Regel fünf Teile, die Messeinheit, die Überwachungseinheit, die Protokollierungs- und Telemetrieinheit, und die Kommunikationseinheit. Ein kommerzielles BMS wird immer diese fünf Funktionsgruppen beinhalten, aber nicht alle Teilaspekte, die in Abbildung 4 aufgeführt sind.

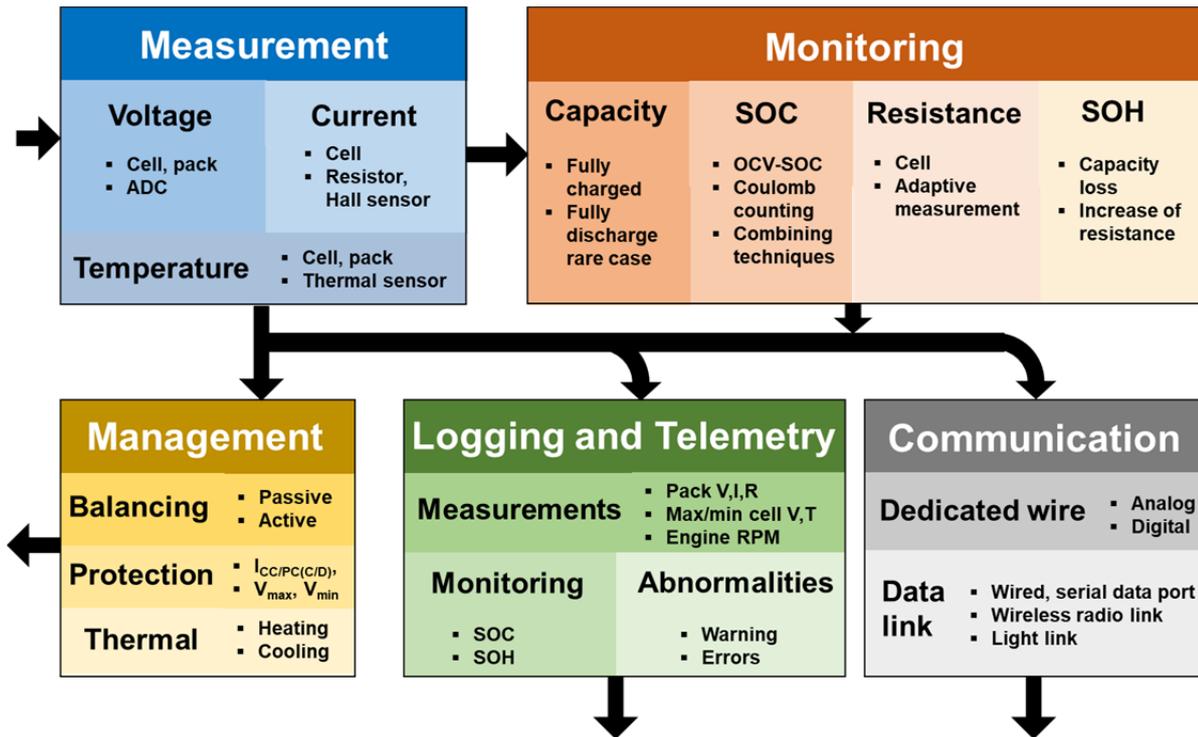


Abbildung 4. Allgemeine Funktionalitäten eines BMS.

Die Messeinheit sammelt Informationen wie die Spannung der Einzelzellen und der gesamten Batteriepackung, den Zellstrom und die Zell- und Packungstemperatur. Die Spannung wird mit Analog-zu-Digital-Konvertern gemessen. Der Messschaltkreis kann eingeteilt werden in diskrete Messungen, single-end gemultiplexten Messungen und differentiell gemultiplexten Messungen. Wichtige Kriterien beinhalten die Abtastrate, die Genauigkeit und die Isolation. Die Strommessung wird durch Nebenschlusswiderstände oder Hallsensoren erreicht. Zusätzliche Aufmerksamkeit ist erforderlich, wenn Nebenschlusswiderstände verwendet werden, um den Sensorschaltkreis vom Spannungsversorgungsschaltkreis zu trennen und sicherzustellen, dass der richtige Strom gemessen wird. Die Spannungs-, Strom- und Temperaturmessungen werden dann als Eingangssignale für die anderen Einheiten verwendet.

Die Managementeinheit beinhaltet vitale Funktionen einschließlich dem Ausgleich des Ladungszustandes (balancing) zwischen den Zellen, der Batteriesicherheit und dem thermischen Management. Dabei wird das Balancing minimiert, um den Einfluss eines Short-Board-Effekts zu minimieren. Verschiedene Ausgleichstopologien wurden vorgeschlagen und können in passive und aktive Ansätze eingeteilt werden. Durch passives Ausgleichen wird die zusätzliche Ladung von den Zellen durch Wärmeabfuhr entfernt. Beim aktiven Ausgleichen wird der Stromfluss beim Laden um die am stärksten geladenen Zellen herumgeleitet (oder zusätzlicher Ladestrom für die am

wenigsten geladenen Zellen hinzugefügt), so dass die am wenigsten geladenen Zellen weiter geladen oder die zusätzliche Ladung der am stärksten geladenen Zellen auf die am wenigsten geladenen Zellen umverteilt werden kann. Für den passiven Ausgleich beträgt der Ausgleichstrompegel 10 mA bis 1A. Für einen aktiven Ausgleich variiert der Strompegel von 100 mA bis 100 A in Abhängigkeit von den verwendeten Techniken. Das aktive Ausgleichen benötigt somit weniger Zeit als das passive Ausgleichen. Ein aktiver Ausgleich erfordert jedoch zusätzliche Investitionen und erzeugt auch signifikante Wärme, wenn der Leistungsbedarf für jede Zelle höher als 10 W ist. Der aktive Ausgleich über On-Chip-Widerstände (einer der passiven Ausgleichsansätze) ist die bevorzugte Konfiguration. Das Schutzteil und das Wärmemanagement tragen dazu bei, dass die Batterie im sicheren Betriebsbereich arbeitet. Die betreffenden Parameter umfassen den Spitzen- / konstanten Lade- / Entladestrom, die maximale / minimale Spannung sowie die Temperatur, die zum Heizen und Kühlen verwendet wird. Die Beheizung erfolgt mit einer separaten Heizung oder dem Ladungsausgleichskreis. Normalerweise wird ein Lüfter zur Kühlung verwendet. Das Ergebnis der Managementeinheit ist, die Verwendung des Akkus zu steuern.

In der Überwachungseinheit werden die Messungen zur Schätzung der Kapazität, des Ladezustands (SOC), des Widerstands und des Gesundheitszustands (SOH) verwendet. Die Kapazität ist ein wichtiger Parameter für die SOC- und SOH-Bestimmung. Sie wird im Allgemeinen gemessen, indem der Akku vollständig geladen oder entladen wird. Bei der Anwendung von Elektrofahrzeugen ist eine vollständige Entladung jedoch nicht akzeptabel. Darüber hinaus ändert sich die verfügbare Kapazität im Laufe der Zeit abhängig von den Arbeitsbedingungen. Daher sollte die Kapazität ständig überwacht werden. Die wichtigsten SOC-Schätzmethoden bestehen in der Ausnutzung des Zusammenhangs zwischen Ruhespannung (in der Praxis allerdings der Klemmenspannung ohne Stromfluss, OCV - Open Circuit Voltage) und dem SOC [22] und der Coulomb-Zählung [23]. Dabei leidet der OCV-SOC-Ansatz unter der geringeren Auflösung im mittleren Bereich der SOC-OCV-Kurve und dem Relaxationseffekt. Die Genauigkeit der Coulomb-Zählung wird durch die Genauigkeit der Strommessung und den anfänglichen SOC beeinflusst. Während der Schätzung können sich Abweichungen oder Fehler ansammeln. Um diese Mängel zu überwinden, wird die Kombination aus OCV-SOC und Coulomb-Zählverfahren für die SOC-Bestimmung bevorzugt, wobei die OCV-SOC-Methode aufgrund der besten Auflösung im unteren und oberen SOC-Bereich und das Coulomb-Zählen im mittleren SOC-Bereich verwendet werden. Der Widerstand der Batterie hilft bei der Bestimmung von SOH und OCV. Der SOH spiegelt sich in einem Kapazitätsverlust oder einem Anstieg des Innenwiderstands wider. In der Praxis ist das Hauptproblem der Überwachungseinheit die Genauigkeit. Die Schätzungen weisen keine gute Genauigkeit auf, was zu einer redundanten Konfiguration des Batteriesystems oder einem eingeschränkten Arbeitsbereich führt. Neben dem Genauigkeitsproblem ist das Fehlen eines effektiven SOH-Kriteriums ein weiteres Problem. Harte Randbedingungen werden verwendet, z. B. ein Verlust von 20% Kapazität oder die Verdopplung des Batteriewiderstands. Diese spiegeln nur die irreversible Alterung der Batterie wider.

Sowohl die Messungen als auch die Überwachungsergebnisse werden an die Protokollierungs- und Telemetrieinheit und die Kommunikationseinheit übermittelt. Die Protokollierungs- und Telemetrieinheit zeichnet nicht nur die BMS-Betriebs- und die Arbeitsbedingungen des Elektrofahrzeugs auf, sondern auch deren Anomalien wie Warnungen und Fehler. Die Kommunikationseinheit kann entsprechend ihrer Funktion in zwei Teile unterteilt werden, nämlich eine dedizierte Schaltung und eine Datenverbindung. Es gibt zwei Arten von dedizierten Schaltkreisen, den für Analogsignale und den für Digitalsignale. Die Datenverbindung bezieht sich auf verschiedene Kommunikationsarten, z. B. drahtgebundene Kommunikation wie RS232, Controller Area Network (CAN) und drahtlose Internetkommunikation wie Bluetooth. Die Kommunikationseinheit umfasst die Kommunikation des BMS mit anderen Einheiten innerhalb und außerhalb der EVs. Kommunikationsfunktionen innerhalb von EVs können mit RS232, CAN und

Bluetooth realisiert werden. CAN ist aufgrund seiner schnellen und zuverlässigen Datenübertragung weit verbreitet. Diese Art der BMS-Kommunikation umfasst Funktionen wie das Senden von Signalen an das EV-Steuerteil, um die Ausgangsleistung anzupassen, die Ladebedingungen zu ändern usw. Die Kommunikation mit Geräten außerhalb von EVs erfolgt in der Regel über Ethernet. Dies wird hauptsächlich zur Fernsteuerung und Überwachung verwendet.

AB2: Ermittlung der Alterungscharakteristika und Steuerungsgrößen mittels Impedanzspektroskopie

AP4: Elektrochemische Halbzellenmessungen an Modellsystemen

Zielsetzung

Ziel der Arbeiten war, aus Untersuchungen an Halbzellen in Dreielektrodenschaltung Informationen zur Impedanzantwort der Elektroden zu erhalten, die dann zu dem Verständnis der Impedanzantwort in Vollzellen beitragen können. Der Einfluss des Ladezustands (SOC) und von Degradationsprozessen durch gezielte Alterung auf die Impedanz sollte zunächst diskontinuierlich zwischen Lade- und Entladeschritten ohne Gleichstrom untersucht werden. Anschließend sollten auch kontinuierliche Messungen während Lade- und Entladevorgängen durchgeführt werden.

Für Halbzellenstudien in Swagelok®-zellen wurde eine Arbeitselektrode (WE) gegen eine Li-Elektrode als Gegenelektrode (CE) und eine weitere Li-Elektrode als Referenzelektrode (RE) vermessen. Die luftdichten T-Zellen wurden unter Inertgasatmosphäre (Ar, Westfalen, 99,999%) in einer Glovebox zusammengesetzt. Lithium-Metall (99,8%, MaTeck Material- Technologie & Kristalle GmbH) wurde auf dem Anodenstromkollektor aufgebracht, und dieser mittels einem passend gefertigten Röhrchen aus PTFE, bzw. PE elektrisch vom Gehäuse isoliert. Danach wurden zwei Glasfaserseparatoren auf den Anodenstromsammelr geleitet und so eingebaut, dass die ionisch leitfähige Verbindung zur Referenzelektrode gewährleistet war. Nach dem Befüllen der Separatoren mit 80 µl des Elektrolyten wurde die Arbeitselektrode (WE) auf den Separatoren positioniert, wobei der mit Aktivmaterial beschichtete Bereich nach innen zeigte. Die Verbindung zwischen der Al- (oder Cu-) Seite der Elektrode und dem Kathodenstromkollektor wurde dann durch eine Edelstahlscheibe mit Feder hergestellt, die gleichzeitig Druck auf die WE ausübte. Für die Referenzelektrode wurde ein Stück Lithiummetall auf den Referenzstromkollektor der Zelle aufgebracht. Nach dem Einsetzen eines weiteren mit 40 µl Elektrolyt getränkten Separators wurde der Referenzstromkollektor auf den Separator gelegt und die Zelle mittels Klemmhülsen luftdicht verschraubt. Für die Herstellung von Knopfzellen in 3-Elektrodenkonfiguration wurden Knopfzellegehäuse vom Typ 304SS CR2032 verwendet. Gegenelektrode war eine metallische Lithiumscheibe (Durchmesser: 15,6 mm, Mateck GmbH). Die Referenzelektrode wurde abweichend von dem Vorgehen bei den Swagelokzellen nach einem von der Literatur für Knopfzellen vorgeschlagenen Verfahren hergestellt [24].

Untersuchte Elektrodenmaterialien und experimentelle Details

Untersuchte Elektrodenmaterialien umfassten verschiedene Typen von Graphit, Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid-Elektroden ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ x:1, y:1, z:1, NMC111), und LiFePO_4 .

Unterschiedliche Verfahren wurden für die Herstellung der Elektrodenschichten aus den Aktivmaterialien eingesetzt. Für die Kathode wurde z.B. NMC111 (BASF, Deutschland), Polyvinylidendifluorid (PVDF, Kynar oder Solef) und Kohlenstoff schwarz (Super C65, Timcal) in einem Verhältnis von 96:2:2 (Gewicht: Gewicht: Gewicht) unter Zusatz von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, 99,5 %, wasserfrei, Sigma Aldrich, 6:4, fest: Flüssigkeitsmassenverhältnis) gemischt. Der zugesetzte Ruß soll die Leitfähigkeit der Elektrode erhöhen. Als Anode wurden u.a. Graphitelektroden benutzt, die durch Mischen von T311-Graphit (SGL Carbon GmbH) und PVDF

(Kynar, Solef oder MTI) in einem Massenverhältnis von 95:5 unter Zugabe von NMP (5:4, Feststoff: Flüssigkeitsmasse) hergestellt wurden. Alle Gemische wurden mit einem Planetenmischer (Thinky Corp., USA) gemischt, bis eine viskose (honigartige) Tinte erhalten wurde.

Anschließend wurde mit einer montierten Rakel unterschiedlicher Spaltdicke des Gap Bar Coater (RK Print Coat Instruments, Großbritannien) die vorbereitete NMC-Tinte auf Aluminiumfolie (Al-Folie, MTI Corp., USA) und die Graphittinte auf Kupferfolie (Cu-Folie, MTI Corp., USA) verteilt. Die vorbereiteten Elektroden wurden mehrere Stunden bei etwa 50°C getrocknet, bis das NMP-Lösungsmittel vollständig verdampft war. Die Batterieelektroden wurden mithilfe eines Laborkalanders (GK 300L, Saueressig) zwischen zwei polierten Edelstahlzylindern gepresst, um die gewünschte Dicke und Porosität zu erhalten. Die Elektroden für Knopfzellen wurden durch einen Elektrodenstempel ausgestanzt (12 mm). Bevor die Elektroden in Batterien eingebaut wurden, werden sie über Nacht bei 120°C in einem Vakuumofen (Trockenofen 585, Büchi, Schweiz) getrocknet, um die Restfeuchtigkeit in den Elektroden zu verringern, und in eine Glove Box (MBraun, Deutschland, $O_2 < 0,1$ ppm und $H_2O < 0,1$ ppm) überführt, ohne die Elektroden der Umgebungsluft auszusetzen. Die Elektroden wurden über Separatoren, z.B. Glasfaserseparatoren (VWR, Filtergröße: 1.6 μm) getrennt, wobei jeder Separator mit Elektrolyt getränkt wurde.

Ausgewählte Ergebnisse

Graphitelektroden

Im ersten Projektjahr wurden, um ein Gefühl für den Einsatz der EIS und der Zusammenhang mit SOC und SOH zu bekommen, Graphitelektroden genauer untersucht, in Swagelokzellen in Dreielektrodenkonfiguration. Dabei wurden auch sogenannte Dualionenbatterien untersucht, in denen in die positive Elektrode PF_6 -Ionen eingelagert werden. Beispielhafte Impedanzmessungen einer solchen Elektrode sind in Abbildung 5 gezeigt. Eine Methode zur Quantifizierung der Zellalterung (SOH) ist es, EIS als Funktion des Lade-/Entladezyklus zu messen [13, 25]. Im Bereich hoher Frequenzen bestehen die Spektren jeweils aus einem Halbkreis, gefolgt von einem linearen Warburg-ähnlichen Element. Dabei ist zu erkennen, wie der Halbkreisradius mit steigender

Zykluszahl größer wird.

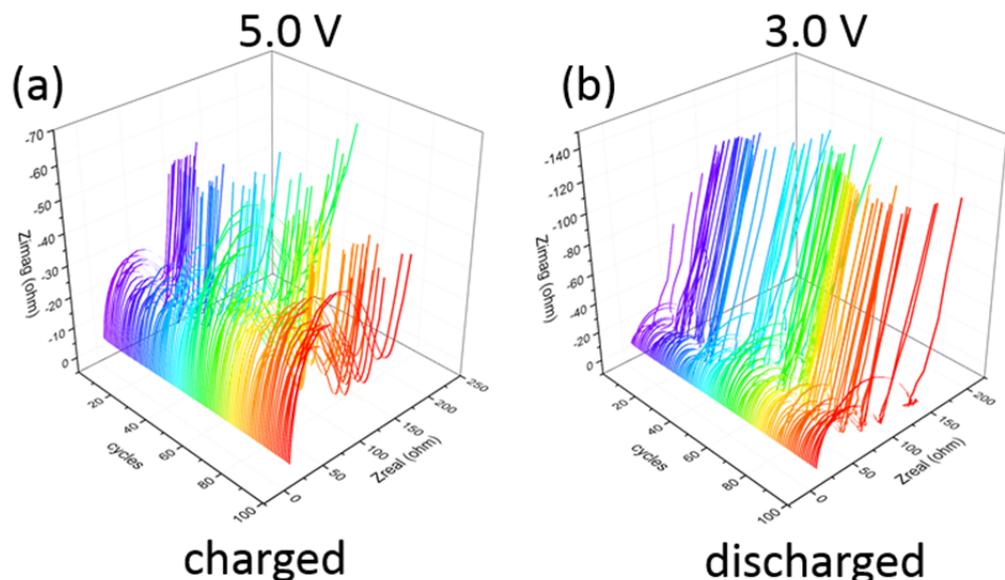


Abbildung 5. Nyquist-Plots einer Graphitelektrode in einer Dual-Ionen Zelle im (a) geladenen Zustand bei 5.0 V (PF_6 ist interkaliert) und im entladenen Zustand bei 3.0 V (de-interkaliertes Graphit) als Funktion der Zyklus.

Zur Bestimmung des Ladezustands (SOC) wurde die Graphitelektrode nun partiell in ca. 10% Schritten mit 50 mA g^{-1} , also ca. 2C, geladen/entladen und anschließend schrittweise mittels galvanostatischer EIS-Spektroskopie mit einer Wechselstromamplitude von 0.227 mA g^{-1} um den Gleichgewichtsstrom von 0.0 mA charakterisiert. Die Impedanzspektren änderten sich während des Ladens nur wenig und lagen nahezu deckungsgleich aufeinander. Während des Entladens erkannte man deutlichere Änderungen, speziell für niedrigere Ladezustände, wo eine Schleife (Loop) im Spektrum auftauchte und man negative Realteile der Impedanz erhielt.

Für den Einsatz von Graphit als negative Elektrode, der übliche Einsatz bei Lithiumionenbatterien, wurden auch systematische Studien zum Einfluss des SOC auf die Impedanzspektren durchgeführt. Dabei wurde ein klarer Zusammenhang zwischen dem Ladungszustand der Elektroden und dem Halbkreisradius in den Nyquistdiagrammen beobachtet (vgl. Abbildung 6). Im Vergleich zwischen Impedanzspektren, die während des Ladens und des Entladens gemessen wurden, zeigte sich, dass speziell beim gleichen SOC während des Ladevorgangs oberhalb von 60% SOC größere Halbkreise erhalten werden als während des Entladevorgangs. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied könnte sein, dass während des Ladevorgangs bei hohen SOC auch höhere Spannungen erreicht werden, als während des gesamten Entladevorgangs, wo die Spannungen stets deutlich unterhalb von 0.9 V liegen. Für SOC unterhalb von 60% waren die Unterschiede der Lade- und Entladespektren gering und sehr reproduzierbar. Die Wechselstromamplitude hatte in dem gewählten Bereich ebenfalls einen geringen Effekt.

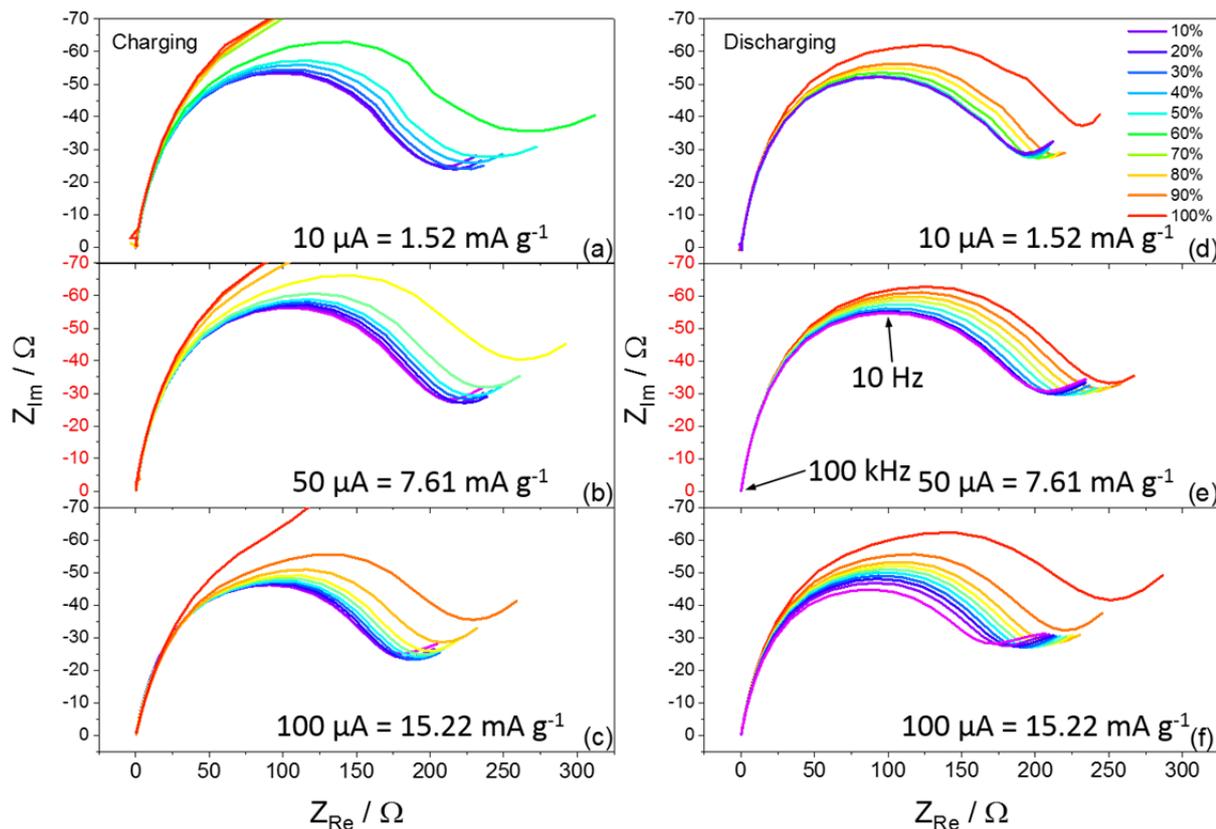


Abbildung 6. Galvanostatische EIS-Messungen einer Graphitelektrode in einer LIB zur SOC-Bestimmung während des Ladens (a-c) und Entladens (d-f). Dabei erfolgte die galvanostatische EIS-Messung ohne Gleichstrom ($I_{DC}: 0.0 \text{ A}$) mit variierender Wechselstromamplitude ($10 \mu\text{A}$, $50 \mu\text{A}$ und $100 \mu\text{A}$).

Bei weiteren frühen Halbzellenmessungen in Swagelok-Konfiguration traten Probleme auf.

In Abbildung 7 sind die Spannungsverläufe einer positiven MCMB-Elektrode ($\varnothing 10 \text{ mm}$) in einer Halbzellenbatterie mit einem 1 M LiPF_6 in EC: DMC (1: 1) -Elektrolyten dargestellt. Die Batterie wurde zwischen $0,05 \text{ V}$ und $2,0 \text{ V}$ mit einem Strom von 50 mAh/g betrieben, wobei der Strom auf

die Masse des aktiven Materials normiert ist. Der Kapazitätsunterschied zwischen dem ersten Entlade- und dem ersten Ladezyklus beruht auf dem Lithiumverlust während der SEI-Bildung, dies gilt auch für alle anderen ersten Zyklen und wird erwartet. Während der ersten drei Zyklen war die Batterie recht stabil, aber nach dem vierten Zyklus begann sie schnell an Kapazität zu verlieren, und zwar von 316,6 mAh/g auf 132 mAh/g nach 33 Zyklen.

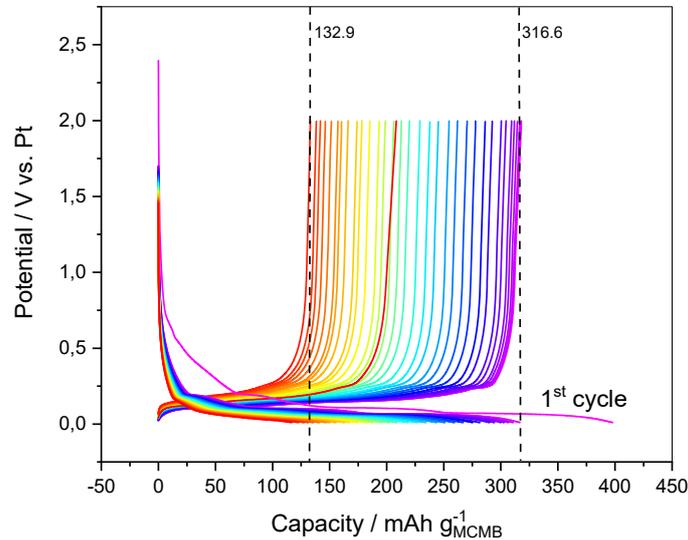


Abbildung 7. Lade-/Entladeprofil einer als Arbeitselektrode in einer Halbzelle betriebene MCMB-Elektrode (50mAh/g) in 1M LiPF₆ in EC:DMC (1:1).

Impedanzmessungen an der MCMB-Halbzelle zeigten Halbkreise im Hochfrequenzbereich. Dabei nahm der Halbkreisradius mit zunehmender Anzahl von Zyklen zu. Mit zunehmender Zyklenzahl konnte man den Zusammenhang zwischen dem Kapazitätsverlust und den Impedanzspektren der Batterie erkennen. Wie aus der Literatur und dem Datenblatt des Graphitmaterials hervorging, wurde ein Kapazitätsrückgang in etwa von 370 mAh/g auf 340-350 mAh/g erwartet. Daher waren Optimierungen Prozessschritte für Herstellung und Betrieb der Zellen erforderlich: Eine andere Sorte Graphit (T311, SGL Carbon GmbH) wurde ausgewählt, alle Zellbestandteile vor Benutzung im Ofen getrocknet und im Vakuum aufbewahrt, und der Elektrodenradius angepasst. Damit wurde eine wesentliche Verbesserung der Zyklenstabilität erhalten.

Abbildung 8 zeigt die Impedanzmessungen der Graphit-Halbzellenbatterie für jeden 5. Zyklus. Abbildung 8 (a) zeigt die galvanostatischen EIS-Messungen für 100 Zyklen der Elektrode im geladenen (delithiierten) Zustand. Abbildung 8 (b) entspricht den galvanostatischen EIS-Messungen für 100 Zyklen der entladenen (lithiierten) Elektrode. Man kann die Halbkreise im hohen und mittleren Frequenzbereich sehen. Es ist ersichtlich, dass der Halbkreisradius mit zunehmender Anzahl von Zyklen zunimmt. Der Zusammenhang zwischen den Impedanzspektren und dem Kapazitätsverlust durch Zyklen ist in der Grafik zu sehen. Nach dem 80. Zyklus sind die Impedanzspektren für die Entladung sehr unzuverlässig und zeigen sehr uncharakteristische Werte. Impedanzspektren können somit nützliche Informationen über den Gesundheitszustand (SoH) der Batterie anzeigen.

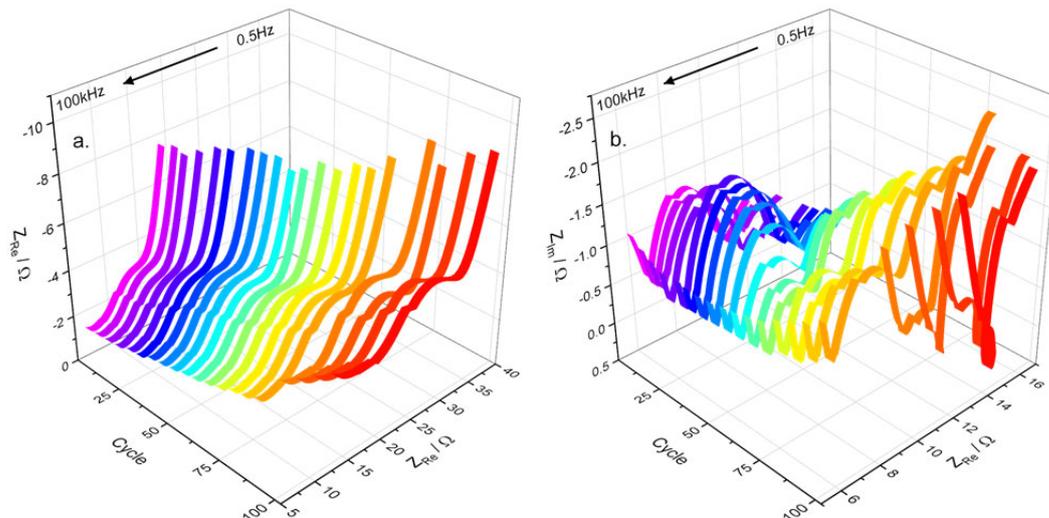


Abbildung 8. 3D-Nyquist-Diagramme der Graphitelektrode in 1M LiPF₆ in EC:EMC (1:1) im (a) geladenen Zustand (Delithierung) und im (b) entladenen Zustand (Lithierung) als Funktion des Zyklus.

Um den Ladezustand (SoC) der Batterie zu bestimmen, wurde eine Graphitelektrode in ungefähr 5 (20%) Schritten mit konstantem Strom (C/2) teilweise geladen / entladen. Das Ende des jeweiligen Prozesses wurde durch Teilen der experimentellen Batteriekapazität auf 5 bestimmt. Dies bedeutet, dass der Potentiostat, wenn er die von / zur Elektrode bewegte Ladungsmenge erreicht, mit dem nächsten Schritt fortfährt. Anschließend wird zur Charakterisierung ein galvanostatisches EIS mit einer Wechselstromamplitude von 0,001A nach jedem SoC-Schritt aufgenommen, wobei die Anfangsfrequenz 100kHz und die Endfrequenz 0,5Hz beträgt. Abgesehen vom letzten und ersten Zyklus ist das Spektrum beim Laden und Entladen relativ ähnlich. Während des Entladens trat beim ersten SoC-Test eine signifikante Änderung im Bereich von 20 bis 40% auf. Das Auftreten von Schleifen (Loops) wurde mit dem Auftreten von Adsorptions-/Desorptionsreaktionen erklärt.

NMC Elektroden

Eine NMC-Halbzelle mit einer theoretischen Kapazität von ungefähr 0,9mAh wurde mit konstantem Strom (C/2) zwischen 2,7V und 4,2V zyklisiert. Diese Halbzelle zeigte anfangs eine stabile Kapazität von 135mAh/g, die nach 125 Zyklen auf 112mAh/g gesunken war. Die Coulombeffizienz lag nahe 100%.

Abbildung 9 zeigt die Impedanzmessungen der NMC111-Halbzellenbatterie für jeden 5. Zyklus. Abbildung 9 (a) zeigt die galvanostatischen EIS-Messungen für 125 Zyklen der Elektrode im geladenen (delithierten) Zustand. Abbildung 9 (b) entspricht den galvanostatischen EIS-Messungen für 125 Zyklen der entladenen (lithierten) Elektrode. Die Amplitude des galvanostatischen EIS betrug 0,5mA, die Anfangsfrequenz 40kHz und die Endfrequenz 0,5Hz. Man kann die Halbkreise im hohen und mittleren Frequenzbereich sehen. Es ist ersichtlich, dass der Halbkreisradius mit zunehmender Anzahl von Zyklen zunimmt. Der Zusammenhang zwischen den Impedanzspektren und dem Kapazitätsverlust durch Zyklen ist in der Grafik zu sehen. Der Zusammenhang zwischen dem SoH und den Impedanzspektren ist offensichtlich, es war jedoch ein detailliertes Modell erforderlich, um die Impedanzdaten zu analysieren. Aus diesem Grund wurden detailliertere Experimente mit dem Potentiostaten BioLogic® VMP-300 durchgeführt. Diese Ergebnisse werden unter AP7 diskutiert.

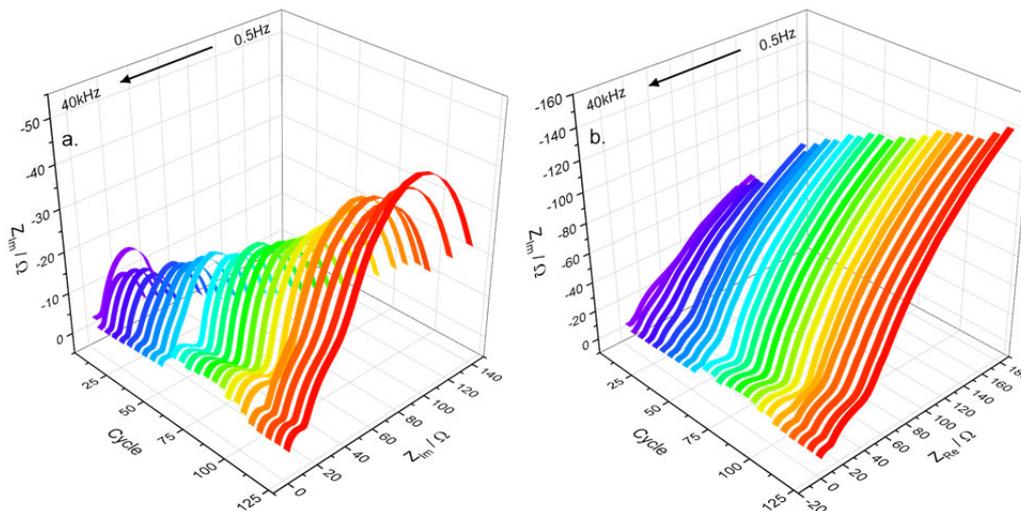


Abbildung 9. 3D-Nyquist-Diagramme der NMC111 elektrode in 1M LiPF₆ in EC:EMC (1:1) im (a) geladenen Zustand (Delithierung) und im (b) entladenen Zustand (Lithierung) als Funktion der Zyklenzahl.

Ähnlich wie bei der Graphitelektrode wurde die NMC111-Elektrode in ungefähr 5 gleichen (20%) Schritten mit konstantem Strom (C/2) teilweise geladen / entladen. Der jeweilige Endzustand wurde durch Teilen der experimentellen Batteriekapazität durch 5 bestimmt. Zur Charakterisierung wurde nach jedem SoC-Schritt ein galvanostatischer EIS mit einer Wechselstromamplitude von 0,5 mA aufgenommen, mit der Anfangsfrequenz 100kHz und der Endfrequenz 0,5 Hz. Die Impedanzspektren änderten sich sowohl beim Laden als auch beim Entladen nur geringfügig zwischen 40 und 80%. Die deutlichste Änderung trat bei einer Entladung von 20 bis 0% auf.

Lithiumeisenphosphat

Abbildung 10 zeigt die Spannungsverläufe einer positiven LFP-Elektrode in einer Halbzelle in 1M LiPF₆ in EC: EMC (1:1). Für die SEI-Bildung wurde die Lithierung (Entladung) mit CC bei C/10 mit einer Grenzspannung von 2,0 V und die Delithierung durch CCCV mit C/10 und einer Abschaltspannung von 4,0 V durchgeführt, wobei diese Spannung gehalten wurde, bis der Strom auf C/100 sank.

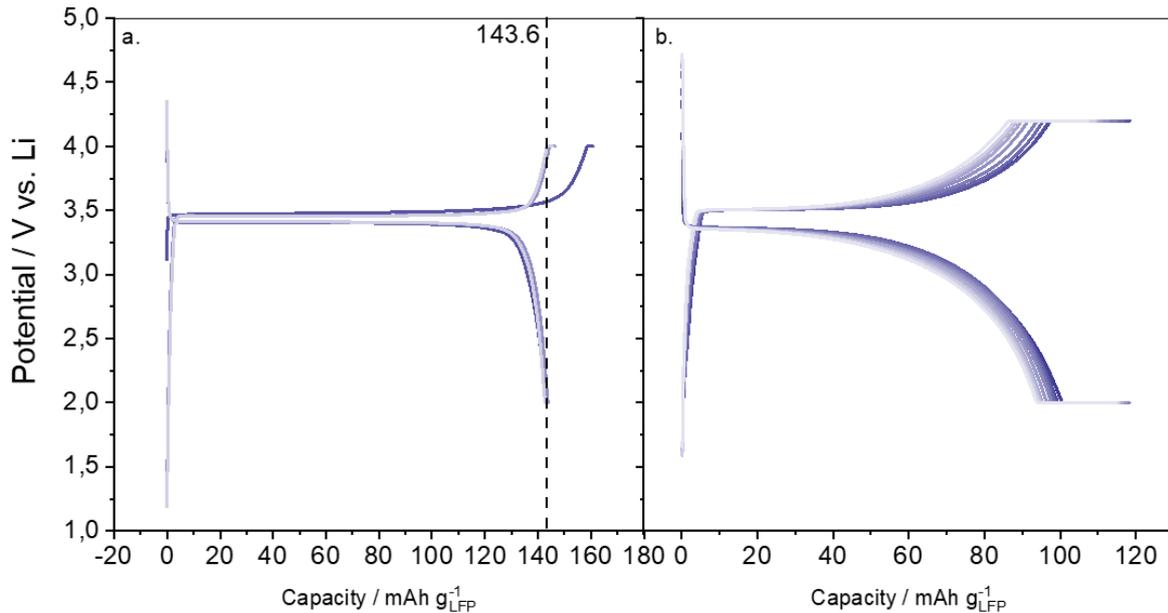


Abbildung 10. Lade- / Entladekurven einer LFP-Halbzelle in 1 M LiPF₆ in EC:EMC (1:1) (a) SEI-Bildung bei C / 10 und (b) 10 Zyklen bei 1C

Für den Stabilitätstest der Zelle wurde CCCV sowohl zum Laden als auch zum Entladen mit einer Rate von 1C verwendet. Die Abschaltspannungen betragen 4,25 V und 2,0 V beim Laden bzw. Entladen. Nach stabilen drei SEI-Bildungszyklen war die Batterieperformance recht vielversprechend, da der Kapazitätsverlust nicht so schwerwiegend war. Es gab jedoch noch Raum für Verbesserungen. Eine Hypothese war, dass die Porosität der Elektrode zu hoch war (ungefähr 66%) und dass nicht jedes zyklisch eingelagerte Lithium beim Delithierungsschritt aus der LFP-Elektrode austreten kann. Einer der Gründe für die hohe Porosität der Elektrode war die Menge an CB (5%), die bei der Herstellung der Elektrodenaufschlämmung verwendet wurde.

Abbildung 11 zeigt ein ähnliches Experiment für eine LFP-Halbzelle. Die Halbzelle wurde schrittweise von 2,6 V bis 4,2 V in 200mV Schritten geladen und eine potentiostatische EIS-Messung nach jedem Schritt ausgeführt. Danach wurde die Zelle schrittweise mit 200 mV von 4,2 V auf 2,6 V entladen und jeweils eine potentiostatische EIS-Messung ausgeführt.

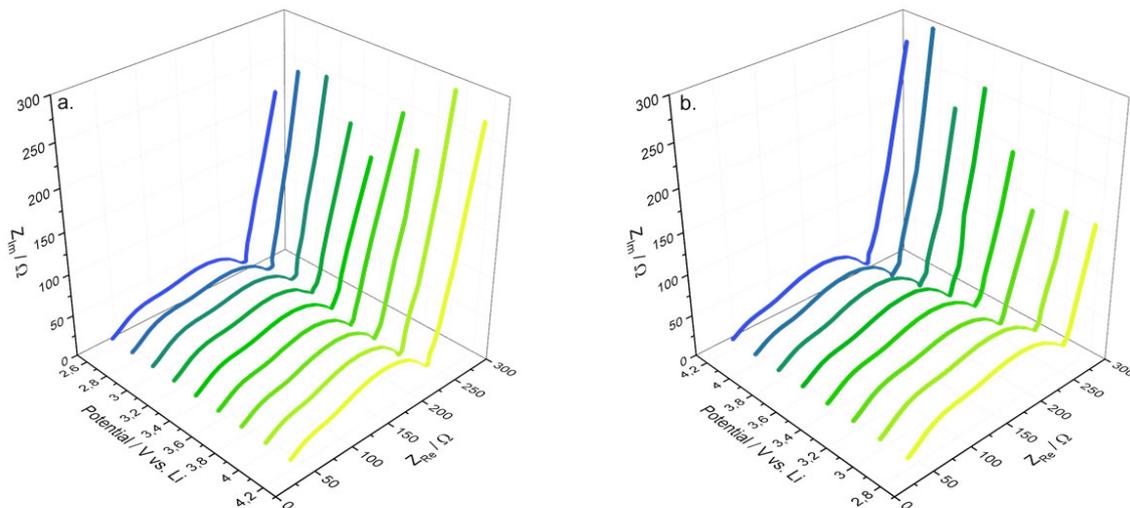


Abbildung 11. Nyquist-Diagramme der potentiostatischen EIS-Messung zur SoC-Bestimmung einer LFP-Halbzelle nach schrittweisem (a) Laden und (b) Entladen.

Die Impedanzspektren hatten sich während des Ladevorgangs nur leicht verändert und waren kaum zu unterscheiden. Während des Entladens wurde jedoch deutlicher, dass eine direkte Korrelation zwischen dem Potential und den Halbkreisen der LFP-Spektren besteht. Diese Ergebnisse stützen auch die Graphit-EIS-Ergebnisse, da es theoretisch möglich ist, die Beziehung zwischen Potential, Ladung und Impedanzspektren zu bewerten. In diesen Experimenten wurde ein Aufbau mit drei Elektroden verwendet und das Elektrodenpotential der Elektrode ist im Gegensatz zu Vollzellen bekannt. An Vollzellen kann die galvanostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt werden, um die Beziehung zwischen Spannung, Ladung, SoC und Impedanzspektren zu finden. Außerdem kann aus den Impedanzspektren u.U. das sonst nicht messbare Elektrodenpotential der Halbzelle erschlossen werden.

AP5: EIS-Untersuchungen an Modellvollzellen

Zielsetzung

Hier sollten Vollzellen in Zweielektrodenschaltung untersucht werden, die aus den Halbzellen aus AP4 aufgebaut waren.

Durchgeführte Arbeiten

Erste durchgeführte Messungen für Vollzellen basierten auf dem Konzept der Swagelok-Zellen. Im Laufe des Vorhabens stellte sich jedoch heraus, dass Knopfzellen besser geeignet sind. Es gelang, auch in solche Knopfzellen Referenzelektroden zu integrieren, basierend auf in der Literatur beschriebenen Vorgehensweisen [24]. Wie weiter unten gezeigt, wurden u.a. Modellvollzellen aus Graphit und NMC111 auf diese Art hergestellt und charakterisiert. Darüber hinaus wurden auch kommerzielle Vollzellen untersucht. So wurde z.B. eine Sony US18650FT-Zylinderzelle mit 4C zyklisiert, unterbrochen von regelmäßigen Impedanztests und langsameren Lade/Entladezyklen zur Charakterisierung nach einer gewissen Zahl von Schnell-Lade-/Entladezyklen. Der 4C-Lade-/Entladevorgang wurde durchgeführt, um die Auswirkungen des schnellen Ladens zu untersuchen. Zur Quantifizierung der Auswirkungen waren zwei verschiedene Analysen geplant, nämlich die inkrementelle Kapazitätsanalyse (ICA) und die Rasterelektronenmikroskopie (SEM). ICA kann die verschiedenen Alterungsmechanismen anzeigen und wird wegen seiner nicht-invasiven Eigenschaft bevorzugt.

ICA zeigt progressive elektrochemische Variationen von LiB durch die Peaks in der dQ/dV vs V -Kurve. Die Alterungsmechanismen, auf die ICA hinweisen kann, umfasst den Verlust von aktivem Material, chemische Veränderungen, Unterentladung und Unterladung. Die Implementierung von ICA erfordert, dass die Batterie unter Gleichgewichts- oder Quasi-Gleichgewichtsbedingungen arbeitet, also mit niedriger C-Rate geladen/entladen wird. Aus praktischer Sicht ist ein Betrieb mit niedriger C-Rate zeitaufwändig. Daher werden in dieser Untersuchung Inkrementalkapazitätskurven (IC-Kurven) bei unterschiedlichen Stromraten miteinander verglichen. Ein Vergleich der Messungen an einer frischen und einer gealterten Zelle, untersucht bei drei C-Raten, 0,2C, 1C und 4C, zeigte, dass die Anzahl erkennbarer Peaks mit zunehmender C-Rate abnimmt. Im Vergleich zur frischen Zelle sind die Peaks der gealterten Zelle kleiner. Dies zeigt u.a. den Verlust des Lithiuminventars nach 4C-Alterung an.

Herstellung und Validierung von Knopfzellen in 3-Elektrodenkonfiguration

Zur besseren Analyse der Impedanz wurde eine Referenzelektrode in die Knopfzellen eingefügt. Dies erforderte einen etwas anderen Ansatz als nur ein Stück Lithium in die Halbzelle zu stecken.

Es musste eine graphitbasierte Referenzelektrode gebaut und lithiiert werden. Die Lithierung der Referenzelektrode erfolgte sehr langsam (ca. $1\mu\text{A}$ - $2\mu\text{A}$ Strom), da sich an der Spitze der Elektrode nur sehr wenig Graphit befand. Dieser Vorgang dauert 3-4 Tage. Anschließend wurden ein Potential von 0 V gegen eine Li-Elektrode an die Spitze angelegt, um Lithiumabscheidung auf der Oberfläche der Spitze auszulösen. Das Potential wurde manchmal bis zu 10 Stunden gehalten. Sobald das im offenen Kreis gemessene Potential zwischen Lithium und der Referenzelektrode unter 1mV lag, konnten die Impedanzmessungen durchgeführt werden.

Um die Korrektheit der Referenzelektrode zu prüfen, wurden auch coulometrische Experimente mit der präparierten Elektrode durchgeführt. Abbildung 12 stellt das Lade- und Entladeprofil (C/20) während der SEI-Bildung einer Graphitelektrode in 1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) mit einer Referenzelektroden Spitze dar. Daraus können die drei Plateaus der Graphiteinlagerung abgelesen werden, sowie die Lade- / Entladezeit, die fast 20 Stunden beträgt, wie es sein sollte.

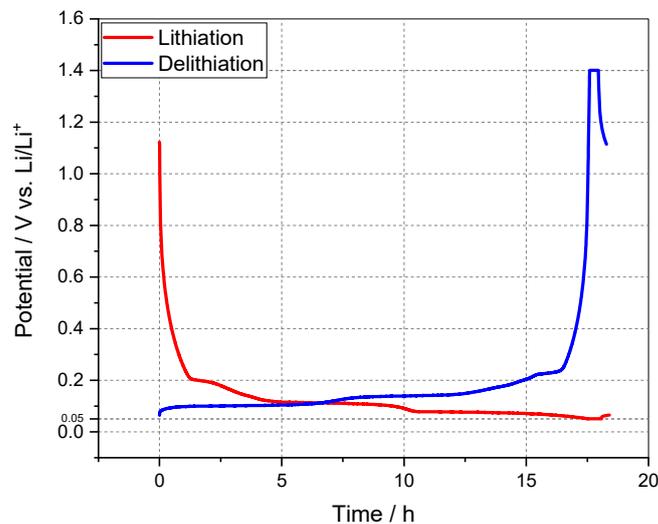


Abbildung 12. Lade-/Entladeprofil (C/20) während der SEI-Bildung einer Graphitelektrode in 1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) mit einer Referenzelektroden Spitze.

In Abbildung 13 sind die Nyquist-Diagramme der PEIS-Messung einer Graphitelektrode in 1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) bei 25°C mit der Referenzelektrode zu sehen.

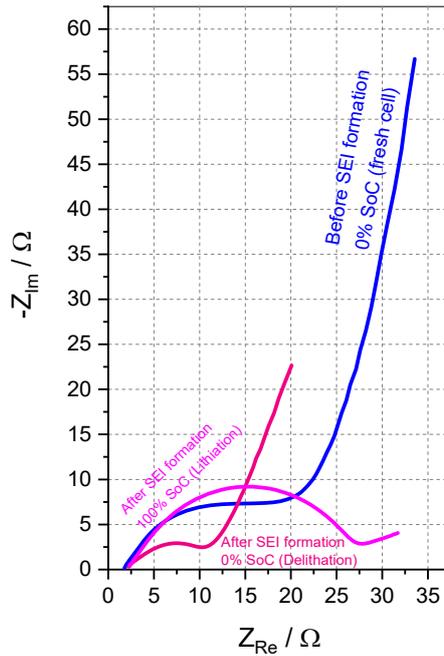


Abbildung 13. Nyquist-Diagramme der PEIS-Messung einer Graphitelektrode in 1M LiPF₆ in EC: DEC (1: 1) bei 25 ° C mit der Referenzelektrode.

Abbildung 14 zeigt die Nyquist-Diagramme des Aufbaus einer Graphit-Lithium-Zelle mit drei Elektroden. Diese Studie war auf dem 30. Thementreffen der International Society of Electrochemistry mit dem Best Poster Award vertreten. Wie die Impedanzmessung funktioniert, kann der Grafik entnommen werden. Die Antwort der Vollzellenimpedanz ist die Kombination aus Kathode gegen RE und Anode gegen RE. Für den unkompensierten Widerstand ist die Berechnung nicht trivial, da der unkompensierte Widerstand von Anode zu RE bei ~ 1,8 Ω und die Impedanz des unkompensierten Widerstands von Graphit bei ~ 2,2 Ω liegt. Daher wird ihre Kombination ~ 4Ω, wie es auch der Impedanzantwort der Vollzelle entnommen werden kann.

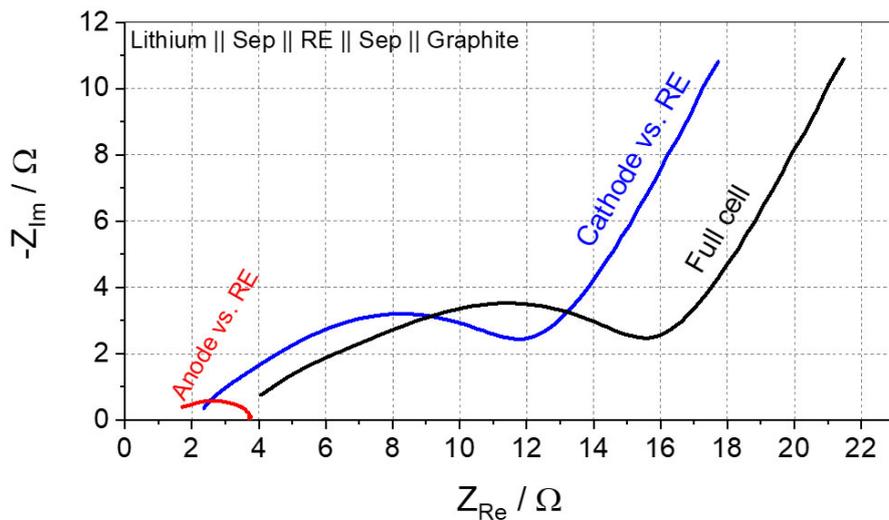


Abbildung 14. Nyquist-Diagramme der PEIS-Antwort der Graphitelektrode gegen RE, Lithium gegen RE und Graphitelektrode gegen Li.

AP6: Untersuchung von Struktur und Zusammensetzung der Elektroden-schichten

Zielsetzung

Die elektrochemischen Messungen sollten durch Untersuchung von Struktur und Zusammensetzung der Elektroden-schichten ergänzt werden. Der Schwerpunkt sollte auf ex-situ Messungen liegen. Die Luft- und Feuchteempfindlichkeit der Schichten stellten besondere Ansprüche an die experimentelle Umsetzung. In-Operando Neutronenstreuexperimente waren auch vorgesehen, wurden aber nicht durchgeführt. Die in AP6 erhaltenen strukturellen Daten sollten helfen, die fundamentalen Zusammenhänge zwischen den Spektren, dem SOC, der Schichtmorphologie und der chemischen Zusammensetzung, und insbesondere Veränderungen im Zusammenhang mit Alterungsprozessen und zu schnellem Laden zu erarbeiten.

Ergebnisse

Nachdem zahlreiche experimentelle Probleme gelöst wurden, konzentrierten sich die im Projekt durchgeführten Arbeiten auf ex-situ Messungen an kommerziellen zylindrischen Li-Ionen-batterien.

Dazu wurden zylindrische LFP-Zellen (US18650FT- Zylinderzelle, KC1113ZK08J, Nennkapazität: 1,1 Ah) verwendet. Das Gleichgewichtspotential für die Li-Interkalation in Graphit liegt dicht am Potential für die Lithiumabscheidung / -auflösung [26-28], was problematisch ist. Während des Ladens lagert sich Li^+ in einem engen Potentialbereich in Graphit ein. Mit fortschreitender Li-Einlagerung sinkt das Potential von 0,35 V gegen Li^+/Li in der LiC_{72} -Stufe auf etwa 0,05 V in der LiC_6 -Stufe [29, 30]. Mit fortschreitendem Einlagerungsprozess nimmt das Potential gegenüber Li^+/Li ab. Wenn der Einlagerungsprozess sich der Sättigung nähert, der Prozess der Li-Interkalation also nicht mehr ausreicht, den angelegten Ladestrom zu tragen, sinkt das Potential unter den Wert der Li-Abscheidung, und metallisches Lithium wird abgeschieden [31]. Dies führt zur Bildung von Lithiumdendriten, die schließlich zu internen Kurzschlüssen und thermischem Durchgehen der Zelle führt [28].

Es wurden zwei kommerziell erhältliche LFP-Zellen getestet. Zelle 1 wurde als Referenz verwendet, die dieselbe Kalenderalterung wie Zelle 2 aufwies. Zelle 2 wurde 3287-mal mit 4C (4,4A) geladen und entladen. Theoretisch bedeutet 4C, dass der Akku innerhalb von 15 Minuten vollständig aufgeladen ist, was einer Schnellladung entspricht. Daher wird dieser Vorgang im Folgenden Zusammenhang als High C-Rate Power Cycling bezeichnet. Die Leistungszyklen mit hoher C-Rate wurden periodisch für elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)-Messungen und/ oder andere Charakterisierungstests zur Bestimmung der Restkapazität der Batterie unterbrochen. Charakterisierungstests wurden bei 1C und 0,2C durchgeführt. Dieser gesamte Test dauerte 199 Tage, vom 31.07.2020 bis zum 14.02.2021. Alle Tests wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

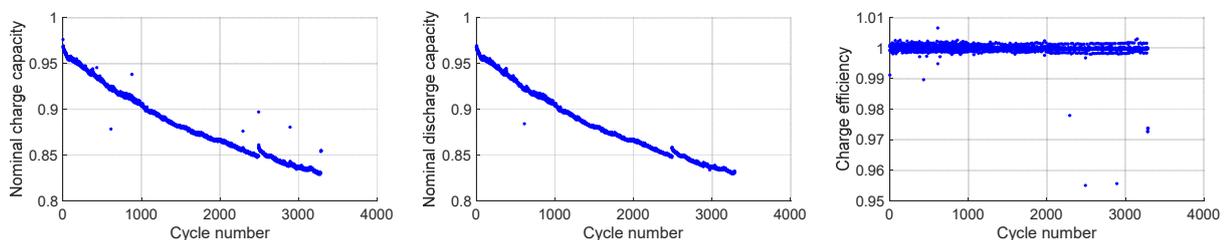


Abbildung 15. (a) Ladekapazität gegen Zyklusnummer. (b) Entladungskapazität gegen Zyklusnummer. (c) Ladeeffizienz.

Abbildung 15 (a) und Abbildung 15 (b) zeigen die Variation der normalisierten Lade- und Entladekapazität während hoher C-Raten-Leistungszyklen. Sowohl die Lade- als auch die Entladekapazität nehmen mit dem Fortschreiten der hohen C-Rate-Leistungszyklen ab. Es gibt eine abnormale Kapazitätserhöhung um den 2500 Zyklus. Dies ist der Relaxationseffekt aufgrund einer langen Ruhezeit von 43 Stunden und 06 Minuten. Der Relaxationseffekt wird durch die Fehlanpassung zwischen dem Laden / Entladen mit hoher C-Rate und dem trägen

Ionendiffusionsprozess verursacht. Der Einfluss des Relaxationseffekts wird in [32] erläutert, wo nach 2 Stunden ein Kapazitätsinkrement von 0,1% erfasst wird. Ansonsten treten einige Ausreißer auf. Der Grund dafür ist unbekannt. Ein ähnliches Phänomen tritt in NASA-Ergebnissen auf, wie in [33] gezeigt. Der Ladungswirkungsgrad η_c ist in Abbildung 15 (c) beschrieben. η_c ist nahe 1.

Nach dem Power-Cycling mit hoher C-Rate wurde die Zelle # 2 für die Post-Mortem-Analyse demontiert. Sie wurde in einer argongefüllten Handschuhbox geöffnet (H_2O , $O_2 < 0,1$ ppm, M Braun Inertgas-Systeme GmbH). Anschließend wurden Proben mit $\Phi 10$ mm für Rasterelektrodenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) aus den Elektrodenblechen ausgeschnitten. Danach wurde die demontierte Zelle in der argongefüllten Handschuhbox aufbewahrt.

Für die SEM-Analyse wurde ein Detektor mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Hiermit konnte eine 1500/150-fache Vergrößerung der Probe realisiert werden. Proben aus einer frischen Zelle (Zelle #1) und der gealterten Zelle (Zelle #2) wurden zur Analyse entnommen. Die frische Zelle wurde nach Demontage im entladenen Zustand in der normalen Laborumgebung gelagert.

Die SEM-Aufnahme der frischen Zelle ist in Abbildung 16 dargestellt. Eine klare Schichtstruktur der Anode ist zu erkennen wie in Abbildung 16 (a) gezeigt. Abbildung 16 (b) veranschaulicht die Struktur der Kathode. Die zu erkennenden dünnen Linien im Bild können auf die Reste des Separators zurückgeführt werden.

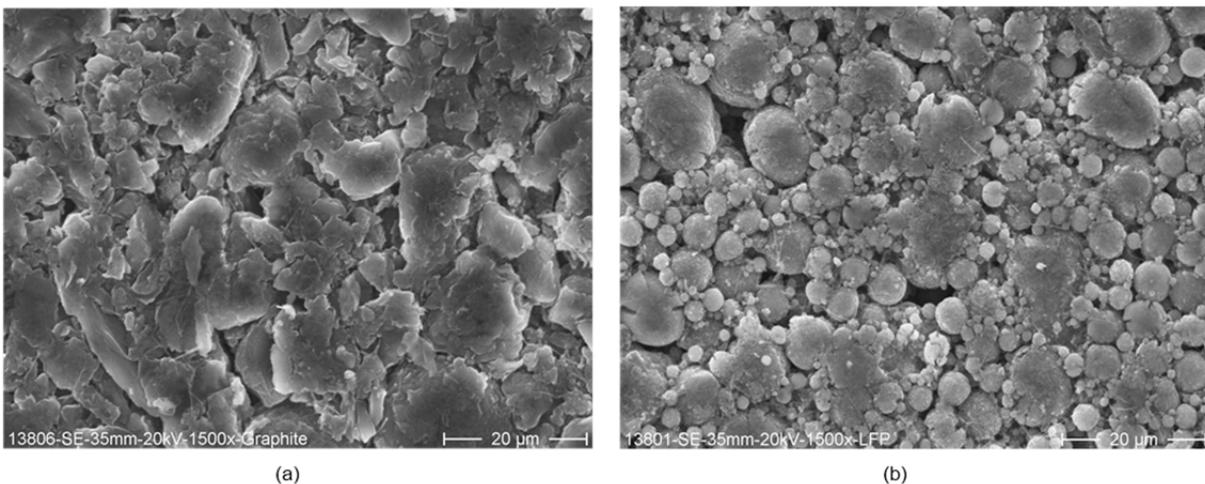


Abbildung 16. SEM-Aufnahme der frischen Zelle. (a) Graphitanode. (b) LFP-Kathode

Abbildung 17 zeigt die aus Zelle 2 gewonnenen Proben. Die Anode besteht aus zwei Bereichen, einem weiter außen liegenden und einem näher in der Mitte. Die aus dem Bereich nahe des Batteriezentrum gewonnene Probe zeigte mit bloßem Auge sichtbare Veränderungen, welche in Form von hellen Flecken in Abbildung 17a zu erkennen ist. Für die Analyse wurden zwei Positionen auf der Probe ausgewählt, wie in Abbildung 17 gezeigt. Der graue Teil, welcher die Alterungsflecken widerspiegelt, wurde als Position 1 ausgewählt. Zusätzlich wurde eine weitere Position im schwarzen Bereich festgelegt. Der schwarze Bereich wies keine sichtbare Veränderung der Anode auf. Zusätzlich gab es keine sichtbare Änderung auf der Kathodenseite. Somit wurde Position 3 zur Untersuchung gewählt. Im Separator (Polyolefin) gab es zwei abnormale Positionen: Position 4 mit grauer Markierung und Position 5 mit schwarzer Markierung, daher wurden sie für die Analyse ausgewählt.



Abbildung 17. Proben im Durchmesser von 10 mm von (a) Graphitanode, (b) LFP-Kathode und (c) Separator.

SEM-Bilder für alle fünf Positionen sind in Abbildung 18 dargestellt. Abbildung 18 (a) ist das zugehörige SEM-Bild für Position 1 auf der Anode in Abbildung 17. Der Schichtaufbau ist in Abbildung 18 (a) nicht zu erkennen. Die Morphologie unterscheidet sich stark von der frischen Zelle in Abbildung 16 (a). Die Oberfläche ist mit den hellen Partikeln bedeckt, die auf das abgeschiedene Lithium hinweisen, da diese Probe aus der Nähe des Kerns der Gelrolle stammt und im äußeren Teil der Gelrolle kein solches Phänomen auftritt. Das bedeutet, dass im inneren Teil mehr Lithiumablagerungen stattfinden. Dies stimmt mit einer Aussage in [34] überein (der Effekt einer erhöhten Stromdichte dominiert gegenüber dem Effekt einer erhöhten Kinetik und eines erhöhten Transports), aber ist den Erkenntnissen in [35] entgegengesetzt. Das abgeschiedene Lithium ist verantwortlich für den Verlust des Lithiuminventars. Zusätzlich sind Risse an der Oberfläche erkennbar. Der Zustand an Position 2 ist viel besser. Der Schichtaufbau des Graphits ist noch zu erkennen. Verglichen mit der Anode der Frischzelle in Abbildung 16 (a) ist die Partikelgröße an Position 2 in Zelle 2 größer, wie in Abbildung 18 (b) gezeigt. Zusätzlich verringert sich auch die Porosität zwischen den Partikeln. Ähnliche Veränderungen wurden in [34] beobachtet. Für die Kathode gibt es keinen offensichtlichen Unterschied zwischen der frischen Zelle in Abbildung 16 (b) und der Zelle #2 in Abbildung 18 (c). Dies deutet auf eine geringere Degradation an der Kathodenelektrode hin. Das SEM-Bild der Position 4 im Separator ist in Abbildung 18 (d) dargestellt. Neben dem Separatormaterial gibt es vor allem in der Mitte einige helle Partikel. Dies könnten die abgeschiedenen Lithium- und Graphitflocken von der Anodenseite sein. Abgeschiedenes Lithium impliziert die Bildung von Lithiumdendriten. Abbildung 18 (e) zeigt das Position 5, wo ein Teil des Graphits von der Anode abgezogen wird (partielle Delamination) und am Separator haftet. Nach Ansicht der Autoren wird dies durch die starke Lithiumablagerung verursacht, die eine starke Verbindung zwischen dem Graphit und dem Separator herstellt. Das vergrößerte Bild in Abbildung 18 (f) zeigt die Schichtstruktur des Graphits. Die Partikelgröße ist vergleichbar mit der in einer Frischzelle. Dies bedeutet, dass sich die Graphitpartikelgröße mit der Dicke des Graphits ändert. Nach Zyklisieren mit hoher C-Rate ist die Graphitpartikelgröße auf der Oberfläche größer als die in der tieferen Schicht. Dies deutet zusätzlich darauf hin, dass an der Oberfläche mehr Lithiierung / Delithiierung stattfindet als in der tieferen Schicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein vollständiger Diffusionsprozess aufgrund der hohen Lade- / Entlade-C-Rate und der kurzen Ruhezeit nicht erreicht werden konnte.

Zusätzlich wurde eine EDX-Analyse für die Frischzellprobe in Abbildung 16 und für alle fünf Positionen in Abbildung 17 durchgeführt. Mit der EDX-Analyse kann eine Elementkarte der Elektrode und des Separators erstellt werden. Aufgrund der methodischen Beschränkung ist Lithium jedoch zu leicht, um detektiert zu werden. In dieser Studie sind die ausgewählten Elemente zum Vergleich Kohlenstoff (C), Fluor (F), Phosphor (P), Eisen (Fe), Aluminium (Al) und Kupfer (Cu), wie in Abbildung 19 gezeigt. Es sollte erwähnt werden, dass die EDX-Messungen normalisiert sind, so dass Elementkonzentrationen verschiedener Proben vergleichbar sind.

Abbildung 19 (c) zeigt die Elementkonzentration im Separator. Alle Daten stammen aus der gealterten Zelle # 2. Gealterte Zelle 1, Gealterte Zelle 2, gealterte Zelle 3 entsprechen den Ergebnissen aus Abbildung 18(d), Abbildung 18(e) bzw. Abbildung 18(f). Eine offensichtliche Variation wird für C, P und Fe erfasst. Für C ist die Konzentration in der gealterten Zelle 1 aufgrund der Lithiumabscheidung gering. Die höhere Konzentration von P könnte auf die Bildung von

Sedimenten wie Li_xPF_y und Li_xPOF_y zurückzuführen sein. Nach Ansicht der Autoren stimuliert die Lithiumabscheidung auch einen Phasenübergang, der zur Erhöhung der Fe-Konzentration führt.

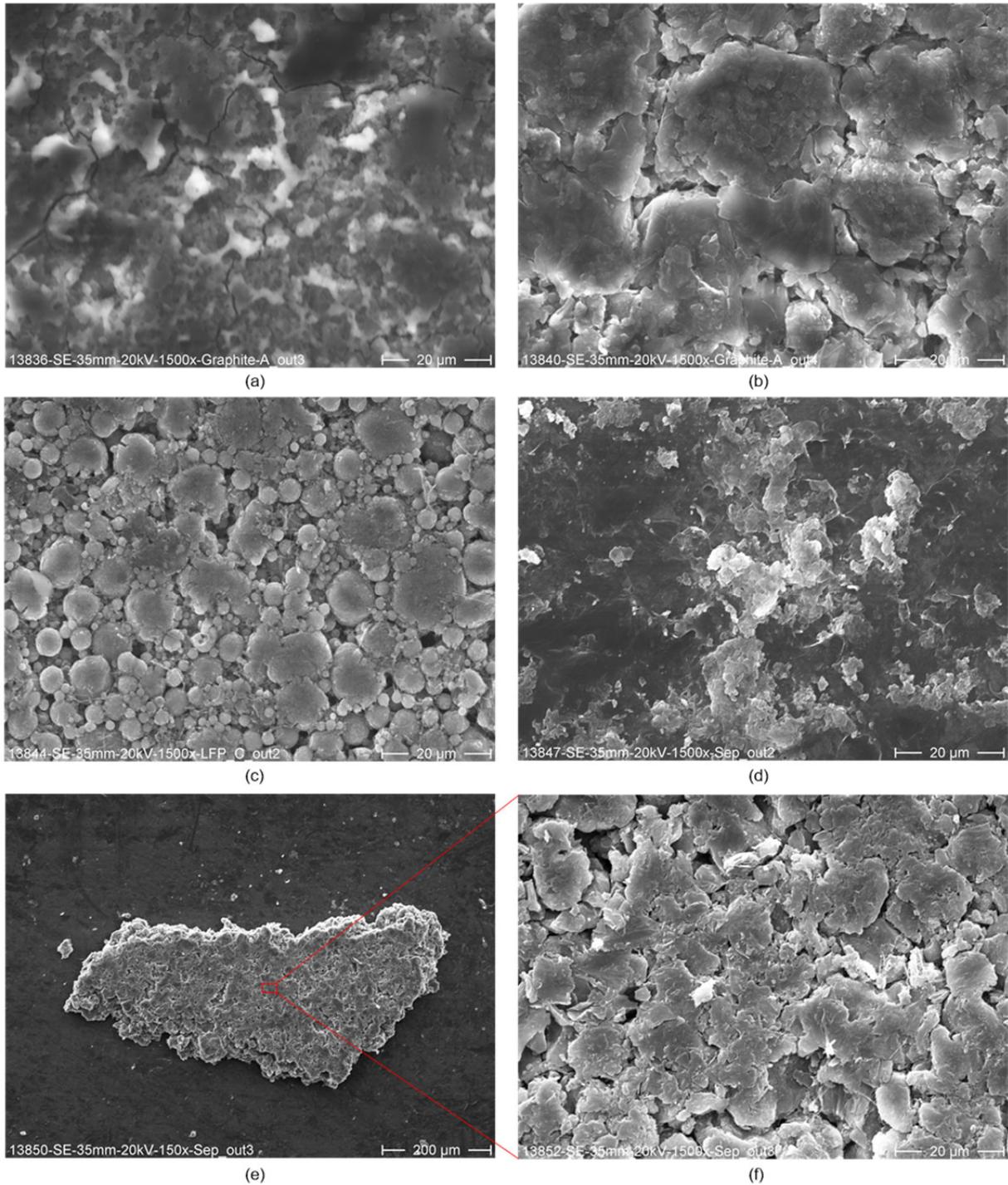
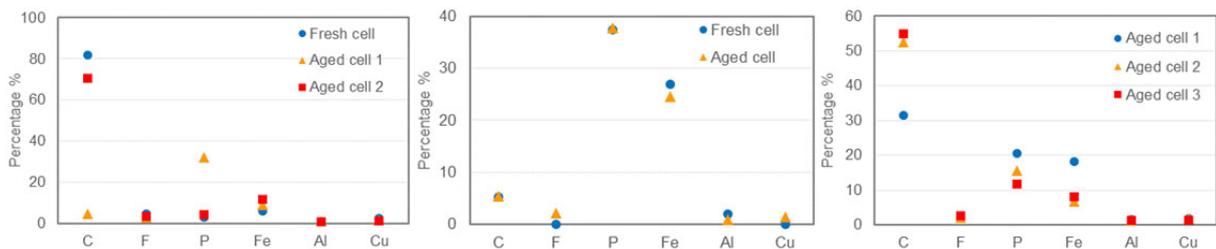


Abbildung 18. SEM-Bilder für (a) Position 1 in der Anode, (b) Position 2 in der Anode, (c) Position 3 in der Kathode, (d) Position 4 im Separator, (e) Schrägansicht von Position 5 im Separator und das vergrößerte Bild (f) seines Mittelteils.



a)**b)****c)**

Abbildung 19. Vergleich der Materialzusammensetzung zwischen frischer und gealterter Zelle. (a) Graphitanode, (b) LFP-Kathode und (c) Separator. Hinweis: Die Y-Achse ist der Prozentsatz der Röntgenzählungen.

AP7: Erarbeitung des physikalischen Modells

Zielsetzung

Basierend auf den Ergebnissen von AP4-AP6 sollte sukzessive ein physikalisches Modell zur Beschreibung der in AP4 gemessenen Impedanzspektren erarbeitet und die erforderliche Software implementiert werden. Der Schwerpunkt der Arbeiten sollte zunächst auf der Beschreibung einer Halbzelle liegen. Für diese Arbeiten waren auch Beiträge durch die Zusammenarbeit mit chinesischen Partnern vorgesehen, die infolge der Pandemie und der fehlenden Finanzierung in China nicht in dem geplanten Umfang erbracht werden konnten. Später sollte eine Erweiterung auf Vollzellen erfolgen. Schließlich sollten Zusammenhänge zwischen physikalischen Parametern, strukturellen Eigenschaften und der Betriebshistorie hergestellt werden und quantitative Kriterien für eine automatisierte Bewertung von Alterungszustand, SOH und RUL gefunden werden.

Frühe Modellierungsansätze

Verschiedene Optionen zur Impedanzberechnung aus physikalischen Modellen wurden in der Frühphase des Projektes evaluiert:

In Delphi wurde eine Routine programmiert, basierend auf dem klassischen Modell von Meyers et al [1]. Dieses Modell ist dreistufig: Zunächst wird ein physikalisches Modell für die elektrochemischen Vorgänge an einem einzelnen Teilchen einer bestimmten Größe angenommen. Die Impedanz ist abhängig von der Teilchengröße, insbesondere in Zusammenhang mit finiten Diffusionsprozessen (vgl. Abbildung 20a). Eine Teilchengrößenverteilung wird in einem zweiten Schritt angenommen. Dann wird das Impedanzverhalten eines porösen Systems errechnet. An einer planaren Elektrode mit einer bestimmten Grenzflächenimpedanz ändert sich der Stromleitungsmechanismus an einer scharfen Grenzfläche schlagartig von rein ionisch im Elektrolyten zu rein elektronisch im elektronischen Leiter. In einer porösen Elektrode findet dieser Übergang graduell statt, wobei die Poreneigenschaften und die mittlere Grenzflächenadmittanz die genauen Anteile bestimmen. Dieses Verhalten ist für physikalisch einfachere Systeme bereits früh beschrieben worden, zunächst für sogenannte blockierende Elektroden (rein kapazitive Grenzfläche). Die selbst geschriebene Delphiroutine wurde durch die Annahme einer rein kapazitiven Partikelimpedanz (statt des vollen Newmanmodells) überprüft. Ein Verhalten, wie von de Levie vorhergesagt, wurde erhalten (Abbildung 20b) [36]. Insgesamt werden zur vollständigen Systembeschreibung einer echten Batterieelektrode zahlreiche Eingangsparameter benötigt. Diese sind zum Teil den Spezifikationen der Materialhersteller zu entnehmen. Ein Anfitzen tatsächlicher Impedanzspektren kann z.B. über einen Simplexalgorithmus erfolgen, wurde aber nicht implementiert – der Zeitaufwand für eine solche Analyse wäre zu hoch für einen Echtzeiteinsatz in elektrischen Fahrzeugen.

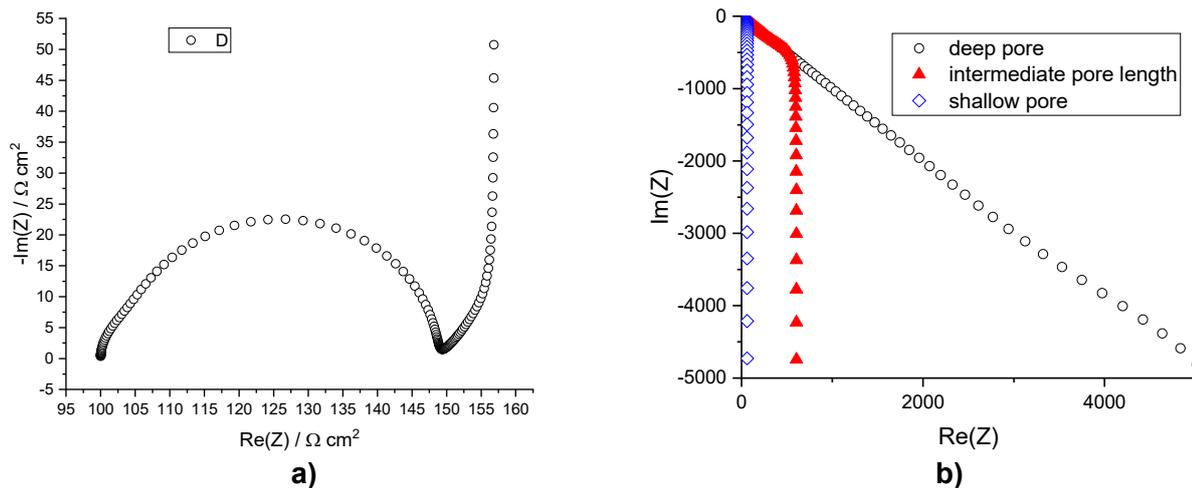


Abbildung 20. a) Simuliertes Impedanzspektrum eines einzelnen elektrochemisch aktiven Partikels mit einem Radius von 2 µm und mit einer SEI. b) Impedanz einer porösen blockierenden Elektrode. Im Falle einer sehr flachen Pore wird ein Verhalten wie bei einer idealen Kapazität beobachtet. Bei tieferen Frequenzen ist das Verhalten analog zu einer Diffusionsimpedanz mit reflektierender Grenzfläche, obschon physikalisch kein Diffusionsprozess und kein Konzentrationsgradient auftreten. Bei sehr tiefen, unendlich langen Poren wird ein warburgartiges Verhalten beobachtet.

Die ursprünglich von Newman und Mitarbeitern entwickelten Algorithmen sind frei verfügbar und wurden in Matlab übertragen. Die elektrochemische Modellversion heißt Dualfoil52. Dieses Modell wurde für Lithium-Ionen-Batterien mit einer Auswahl positiver und negativer Materialien für die Simulation entwickelt. Folgende Annahmen wurden getroffen: a) die Teilchen sind kugelförmig und monodispers, b) Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen treten durch ihren Einfluss auf den Elektrolyten auf, c) Porosität, elektrische Leitfähigkeit und Diffusivität in den Materialien sind gleichmäßig. Der Modellcode enthält eine Hauptfunktion Dualfoil52.m und achtzehn Unterprogramme. Die Unterprogramme werden verwendet, um die Festkörperdiffusion in Teilchen des Aktivmaterials zu berechnen, die Butler-Volmer-Gleichungen auszuwerten, die Eigenschaften von Elektrodenmaterialien zu definieren, das Leerlaufpotential zu berechnen und so weiter. Die Batterie kann mit einem elektrochemischen Modell in Matlab simuliert werden. Dieser Ansatz war zur Verbesserung des Verständnisses der elektrochemischen Prozesse gedacht, lässt sich aber auch nicht direkt in eine online-Anwendung übertragen.

Eine weitere Möglichkeit bestand in dem Einsatz von COMSOL Multiphysics. COMSOL Multiphysics ist ein leistungsfähiges Modellierungsprogramm, womit der Benutzer Designs, Gerätegeometrien, Materialeigenschaften, physikalische Prozesse usw. simulieren kann. In unserem Fall, insbesondere für LFP- und NMC-Batterien, ist die Verwendung von COMSOL Multiphysics aussagekräftiger als die Verwendung eines einfachen Ersatzschaltbilds, da es mehr Informationen über chemische Reaktionen, Tortuosität, Impedanz und sogar Oberflächenreaktionen liefern kann. COMSOL Multiphysics geht weit über eine reine Impedanzmodellierung hinaus, und erlaubt auch viele andere Modellierungen, (z.B. thermische Modelle, Kapazitätsverlust, innerer Kurzschluss, Massentransport, elektrochemische Reaktionen, Stromdichteverteilung). Basierend auf Literaturdaten wurden COMSOL Multiphysics-Simulationen zu NCA-Batterien von 10-MHz bis 1-kHz durchgeführt. Aus den Ergebnissen liess sich ableiten, dass die positive NCA-Elektrode den höchsten Beitrag zum realen Impedanzergebnis liefert. Die simulierten Daten unterschieden sich jedoch erheblich von der experimentellen Impedanz von NCA gegenüber der Referenz. an NCA-Batterien von 10-MHz bis 1-kHz.

Da die NCA-Elektrode den höchsten Beitrag leistet, wurden einzelne Parameter geändert und das Modell erneut simuliert, um die Impedanzänderungen zu sehen. Beispielsweise beeinflusst das Ändern des Filmwiderstands sowohl den SEI- als auch den Durchtrittswiderstand. Wie die Spektren zeigten, ändern sich die Ergebnisse in den Nieder-, Mittel- oder Hochfrequenzonen je nach geändertem Parameter.

Experimentelle Messungen an NMC-Elektroden zur SEI Schichtbildung und Modellierung

In diesem Abschnitt wurden Experimente zur Untersuchung der SEI-Schichtbildung und die Entwicklung entsprechender Ersatzschaltbilder durchgeführt. Ersatzschaltbilder wurden verwendet, um ein grundsätzliches Verständnis zu den Prozessen in der Batterie zu erhalten, die für die Entwicklung eines umfassenderen physikalischen Modells erforderlich sind. Experimente wurden sowohl an symmetrischen NMC111-Zellen als auch an Halbzellen durchgeführt.

Symmetrische Zellen

Für dieses Experiment wurde eine symmetrische NMC111-NMC111 Swagelok 3-Elektrodenzelle (Li-Referenzelektrode) mit 1M LiPF₆ in EC:EMC (1:1) Elektrolyt hergestellt. Die Nassdicke beider Elektroden betrug 200µm mit einem Radius von 10 mm und einer Kapazität von ca.1.5mAh. Abbildung 21 zeigt die Ladesequenz der symmetrischen NMC111-Zelle mit dem konstanten Strom von 0,15mA (C/10) in Intervallen von 10 Minuten. Zwischen diesen Intervallen wurde bei der Leerlauf-Spannung ein potentiostatisches Impedanzspektrum (PEIS) zwischen 7MHz und 1Hz aufgenommen.

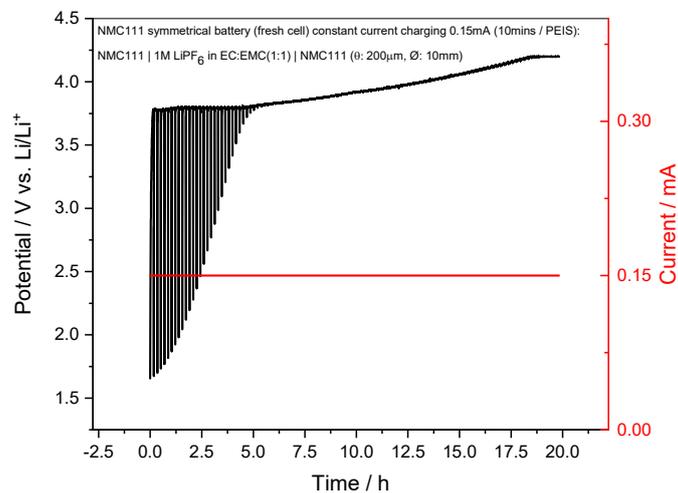


Abbildung 21. Frische symmetrische NMC111-Zelle: Ladesequenz mit jeweils 0,15mA Konstantstrom (C/10) für 10 min, unterbrochen durch potentiostatische Impedanzmessungen.

Abbildung 22 zeigt die Impedanzantwort der symmetrischen NMC111-Zelle nach jeder Ladesequenz. Die ersten Spektren zeigen einen kleinen Halbkreis. Mit dem Laden (Delithierung) wird der Halbkreis immer größer durch Zunahme des Innenwiderstands. Der Halbkreisradius stabilisiert sich nach einem bestimmten Punkt. Das Interessante sind die Schleifen (Loops) auf diesem Bild. Die Schleifen werden auch entsprechend der Halbkreise größer. Diese Schleifen treten auch in anderen Systemen wie Graphit auf [37].

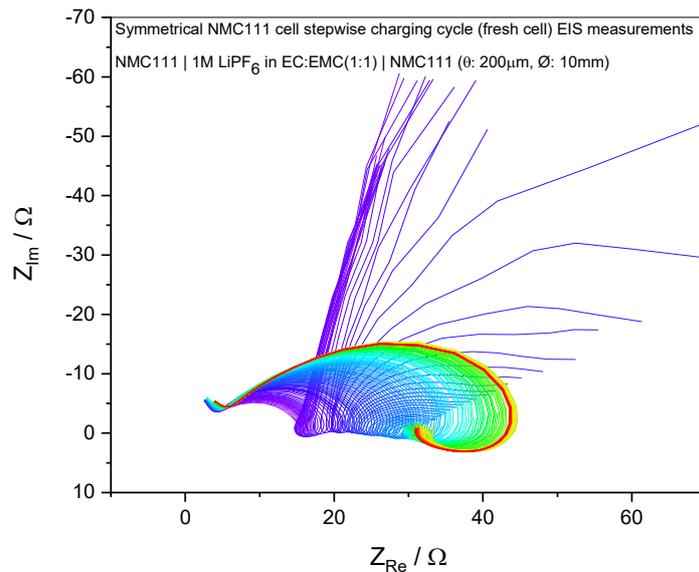


Abbildung 22. Potentiostatische elektrochemische Impedanzspektren (PEIS) der symmetrischen NMC111-Zelle nach jedem Ladeschritt. Frequenzbereich: 7MHz-1Hz.

Loops waren auch für die Entladesequenz beobachtbar. Bei der Lithiierung sollte sich eine CEI-Schicht auf der Elektrodenoberfläche bilden. Eine Reihe weiterer Experimente wurde durchgeführt. Diese zeigten, dass das Impedanzspektrum ein zuverlässiger Indikator für eine SoC-Abschätzung ist. Beim zweiten Ladezyklus verschwanden die Loops, was auf eine Verbindung mit der Bildung einer Oberflächenschicht in den erste Entlade/Ladezyklen hindeutete. Loops können auch die Grenzflächenmerkmale wie Adsorption, Desorption und andere chemische oder elektrochemische Aktivitäten darstellen. Die Analyse der Schleifen und der Impedanzdaten wurde mit einem EIS-Datenanalyseprogramm (Version 1.3) durchgeführt, das von Prof. Aliaksandr Bandarenka intern codiert wurde. Dieses Programm kann die Impedanzdaten an vorgegebene Werte eines Ersatzschaltbilds anpassen oder es kann auch als Simulation arbeiten, um die entsprechende Werte zu finden.

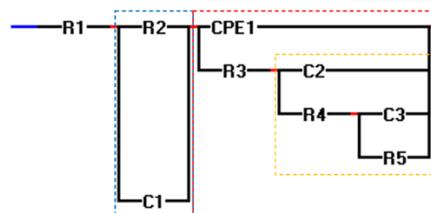


Abbildung 23. Schematische Darstellung des elektrochemischen Ersatzschaltbildes, das für EIS-Messungen an symmetrischen NMC-Zellen herangezogen wurde.

Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 23 dargestellt. R1 repräsentiert Widerstandsbeiträge aus Kontakten, Verkabelung und Stromkollektor. Die Kathodenelektrolytgrenzschicht (CEI) bildet sich auf der Oberfläche der Elektrode und wird als parallele RC-Schaltung dargestellt, bei der es sich (blau gestrichelte Box in Abbildung 23 mit R2/C1). CPE1 repräsentiert die Doppelschichtimpedanz (Z_{dl}) und R3 repräsentiert den Durchtrittswiderstand (R_{ct}) (rot gestrichelter Rahmen). Schließlich repräsentieren die Elemente im orangefarbenen Rahmen die Adsorptions- und Desorptionsprozesse dar, die von A. S. Bandarenka et al. über einen dreistufigen Mechanismus erklärt werden. (2018) [37]. Diese Elemente können formal negative oder positive Werte haben, um den spezifischen Prozess zu beschreiben. Die Analyse ist beispielhaft für eine Messung im

Ladezyklus in Abbildung 24 dargestellt. Die Messwerte wurden zuvor durch lineare und logarithmische Kramers-Kronig-Prüfung überprüft.

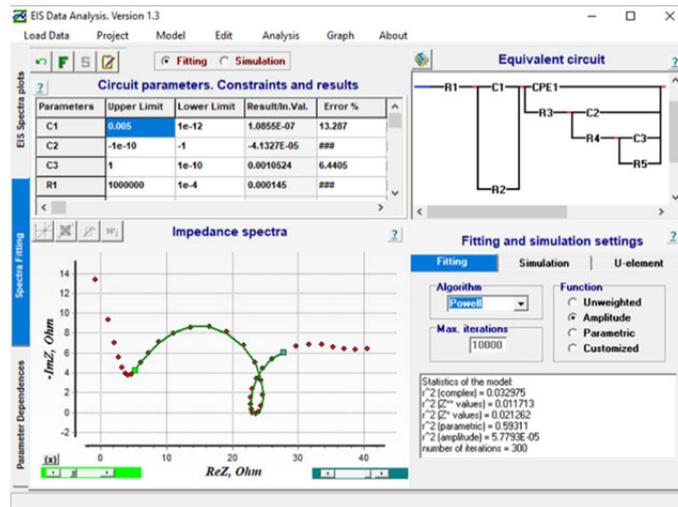


Abbildung 24. Analyse, Anpassung und Simulation der Impedanzdaten beim Laden.

Abbildung 25 zeigt die Werte von C1 (rot) und R2 (blau) für jede Impedanzmessung der Ladesequenz. Zu Beginn bis zum 40. Zyklus besteht eine gewisse Instabilität, danach zeigt das System einen stabilen Anstieg auf 5,6 Ω für R2 und einen stabilen Wert für C1 um 0,1 μF . Dieser Widerstandsanstieg kann durch die Bildung einer Grenzfläche oder die Lithiumdeinterkalkation verursacht werden, daher der Innenwiderstandsanstieg. Die Fitergebnisse der während des schrittweisen Entladens durchgeführten Messungen zeigten eine größere Streuung.

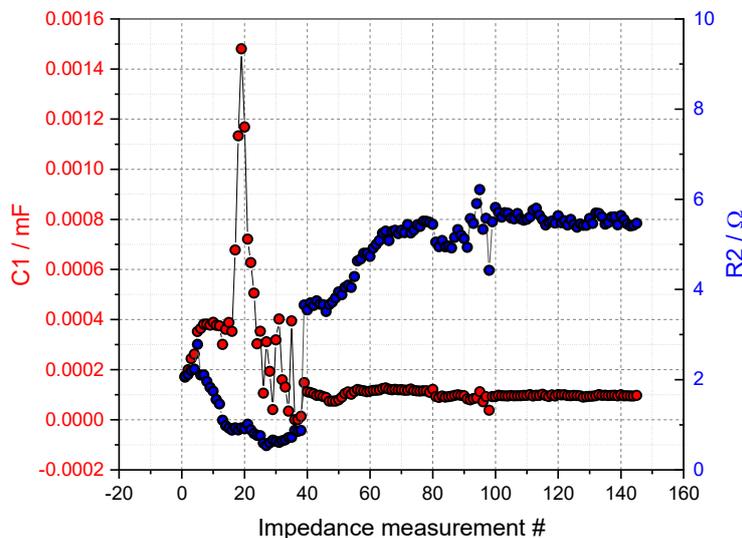


Abbildung 25. C1- und R2-Werte für jede Impedanzmessung nach den Ladeschritten.

Halbzellen

Ähnliche Messungen wurden auch auf Halbzellen angewendet. Für dieses Experiment wurde eine NMC111 Swagelok 3-Elektroden-Halbzelle (Li-Referenz) mit 1M LiPF_6 in EC:EMC (1:1) -Elektrolyt hergestellt. Die Nassdicke der Elektrode beträgt 200 μm bei einem Radius von 10mm. Die Elektrode hat eine Kapazität von ungefähr 1.5mAh. Abbildung 26 zeigt das Nyquist-Diagramm des Impedanzspektrums für die NMC111-Halbzelle nach jedem Ladeschritt. Anders als bei symmetrischen Zellen beginnt diesmal der Halbkreis der Impedanzantwort mit einem größeren Halbkreis und wird mit jedem Zyklus kleiner, bis er sich stabilisiert. Dies kann darauf hinweisen, dass eine (fast) unbegrenzte Menge an Lithiumionen in der Zelle zur Verfügung stehen. Obwohl

auch diese Messungen teilweise trotz exzellenten Fits instabile Fitergebnisse aufwiesen, sind sie für das Verständnis von NMC in echten Vollzellen besser geeignet.

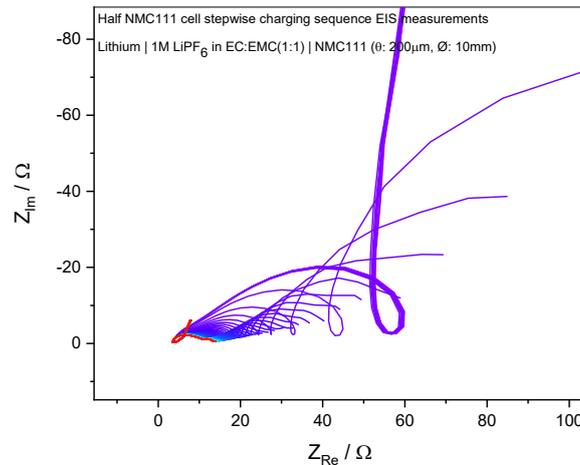


Abbildung 26. Potentiostatisches elektrochemisches Impedanzspektrum (PEIS) der NMC111-Halbzelle nach jedem Ladeschritt. Frequenzbereich: 7MHz-1Hz.

Untersuchungen an Graphithalbzellen und Modellvollzellen

Graphithalbzellen

Zum sinnvollen Einsatz eines physikalischen Modells ist ein vertieftes Verständnis der elektrochemischen Prozesse in der Batterie erforderlich. Zu diesem Zweck wurden detaillierte Arbeiten zur Li-Interkalationskinetik in Graphit durchgeführt (Knopfzellen). Da eine Publikation zu den Ergebnissen eingereicht ist, werden diese Arbeiten nur kurz zusammengefasst, und einige ausgewählte Detailinformationen im nächsten Abschnitt präsentiert. In den Messungen wurden im Potentialbereich der Li-Interkalation lineare Sweep Voltammetrie durchgeführt, unterbrochen von potentiostatischen Impedanzmessungen. Diese Experimente wurden bei Temperaturen von 60°C, 40°C, 20°C und 5°C durchgeführt.

Nach Durchführung der Experimente wurden die Impedanzdaten für hohe und mittlere Frequenzen modelliert und angepasst. Der Niederfrequenzteil war im Allgemeinen verrauscht und es gab dort große Stabilitätsprobleme, da die Experimente direkt nach den Anpassungen des Potentials durchgeführt wurden und die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts nicht abgewartet wurde. Der niederfrequente Teil bildet im Allgemeinen langsame Prozesse wie Diffusion ab, welche hier nicht untersucht werden sollten. Der Durchtrittswiderstand kann aus den mittleren Frequenzen entnommen werden, sodass die Modellierung nur die ersten beiden Halbkreise in den Nyquist-Diagrammen berücksichtigte. Dabei wurden sowohl der Beitrag der SEI-Schicht als auch der des die Interkalationsreaktion charakterisierenden Durchtrittswiderstandes (ein Maß für die Kinetik der Li-Einlagerung) berücksichtigt. Eine klare monotone Abhängigkeit des Durchtrittswiderstands vom Potential wurde beobachtet. In der Folge wurden die Anfangsstadien der Interkalation genauer untersucht. In bisherigen Studien wurde gezeigt, dass die Graphiteinlagerungsreaktion nicht in einem einzigen Schritt, sondern in drei Schritten erfolgt [37]. Anhand dieser Informationen schlugen wir eine modifizierte Version des dreistufigen Mechanismus vor. Daher können wir ein physikalisches Modell zur Interpretation der Impedanzdaten der Graphitelektrode während der Anfangsstadien der Lithiumeinlagerung und während des Wachstums der Festelektrolytgrenzschicht (SEI) vorschlagen. Für diese Experimente wurden potentiostatische EIS-Messungen durchgeführt, aber erst nachdem der Strom unter 1 μ A gesunken war. Es wurden nunmehr auch bei niedrigen Frequenzen rauscharme Impedanzspektren erhalten. Während der ersten Li-Einlagerung sank der Widerstand der SEI-

Schicht deutlich ab. Die Ergebnisse wurden auch in einem Poster präsentiert. Zusätzlich wurden Experimente an HOPG (einkristalliner Graphit) durchgeführt, um nähere Informationen zur Doppelschichtgraphit zu erhalten, gemessen außerhalb des Potentialbereiches, in dem Li eingelagert wird.

Details zur Li-Interkalationskinetik

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist ein vielseitiges Werkzeug, um wertvolle Informationen über die Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche zu gewinnen. Für eine sinnvolle Interpretation ist jedoch ein physikalisches Modell erforderlich. Es reicht auch nicht aus, nur ein physikalisches Modell zu haben, da insbesondere sinnvolle Werte für das Modell gefunden werden müssen. Daher untersuchte diese Arbeit systematisch die Graphitelektrode bezüglich der Lithium-Interkalationskinetik.

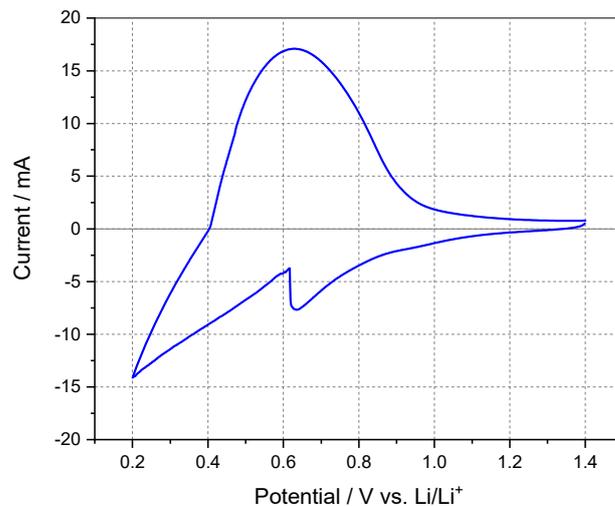


Abbildung 27. CV von Graphitelektrode in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:1) bei Raumtemperatur (~25°C), Abtastrate: 25mv/s.

Abbildung 27 zeigt das Cyclovoltammogramm (CV) einer Graphitelektrode in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:1) bei Raumtemperatur mit einer Abtastrate von 25 mV/s. Der Versuch wurde im Einlagerungsbereich der Graphitelektrode durchgeführt. Das obere Umkehrpotential wurde auf 1,4 V gegen Li/Li⁺ und das untere Umkehrpotential auf 0,2 V gegen Li/Li⁺ festgelegt. Nach diesem Experiment wurden zur Ermittlung des Durchtrittswiderstands aufeinanderfolgende Experimente durchgeführt. Die Temperatur wurde in Intervallen geändert und bei jedem Temperaturintervall wurde ein schrittweiser Potential-Verlauf durchgeführt. Bei diesen Potentialen wurde ein Experiment mit potentiostatischer elektrochemischer Impedanzspektroskopie (PEIS) zwischen 100 kHz und 0,7 Hz durchgeführt.

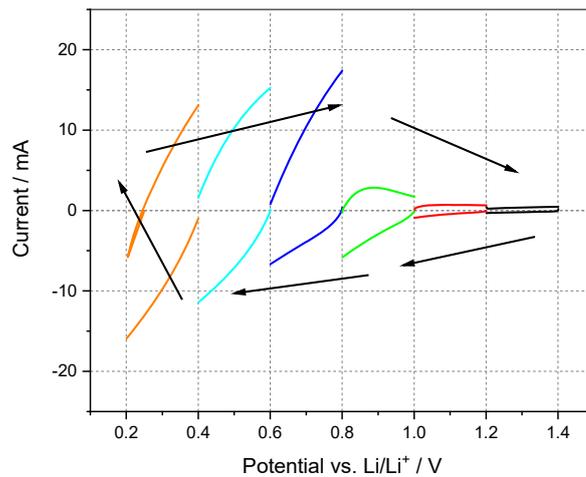


Abbildung 28. Schrittweiser Scan der Graphitelektrode in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) bei 40°C . Abtastrate: 25 mv/s.

Abbildung 28 zeigt den schrittweisen Potentialscan einer Graphitelektrode in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) bei 40°C mit 25 mV/s Abtastrate. Das Experiment wurde durchgeführt, indem das Potential schrittweise in 0,2 V Intervallen verändert wurde. Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen das Ergebnis der PEIS-Messungen nach den Potentialintervallen der Graphitelektrode in 1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) bei 40°C .

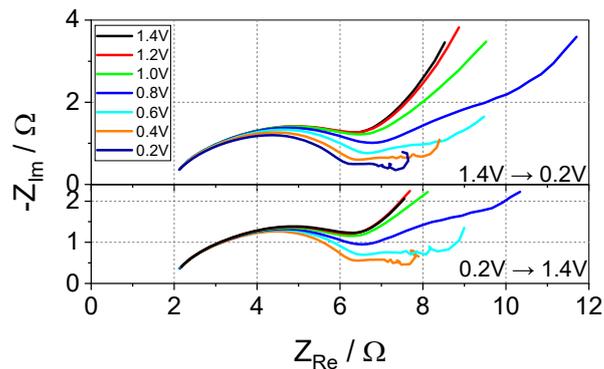


Abbildung 29. Nyquist-Diagramme der PEIS-Messungen der Graphitelektrode in 1 M LiPF_6 in EC:DEC (1:1) bei 40°C .

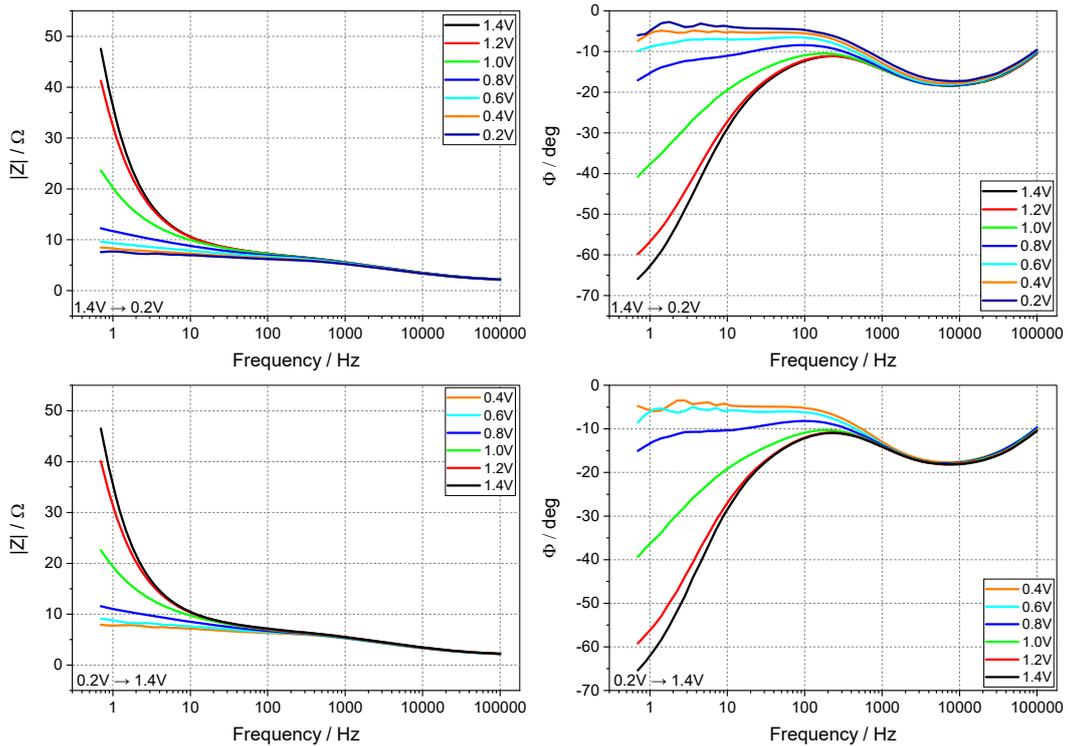


Abbildung 30. Bode-Diagramme der PEIS-Messungen der Graphitelektrode in 1 M LiPF₆ in EC:DEC (1:1) bei 40°C.

Nach Durchführung der Experimente kann man einen aussagekräftigen elektrischen Ersatzschaltkreis (EEC) erstellen, um die Impedanzdaten für hohe und mittlere Frequenzen zu modellieren und anzupassen. Der Niederfrequenzteil ist im Allgemeinen verrauscht und es gibt dort große Stabilitätsprobleme, da die Experimente direkt nach den Anpassungen des Potentials durchgeführt wurden und nicht auf das elektrochemische Gleichgewicht gewartet wurde. Dies ist auf einen sehr instabilen Strom bei niedrigen Frequenzen zurückzuführen. Der niederfrequente Teil bildet im Allgemeinen langsame Prozesse wie Diffusion ab, welche wir mit diesem Experiment nicht untersuchen. Der Durchtrittswiderstand kann aus den mittleren Frequenzen entnommen werden, sodass die Modellierung nur die ersten beiden Halbkreise in den Nyquist-Diagrammen berücksichtigt.

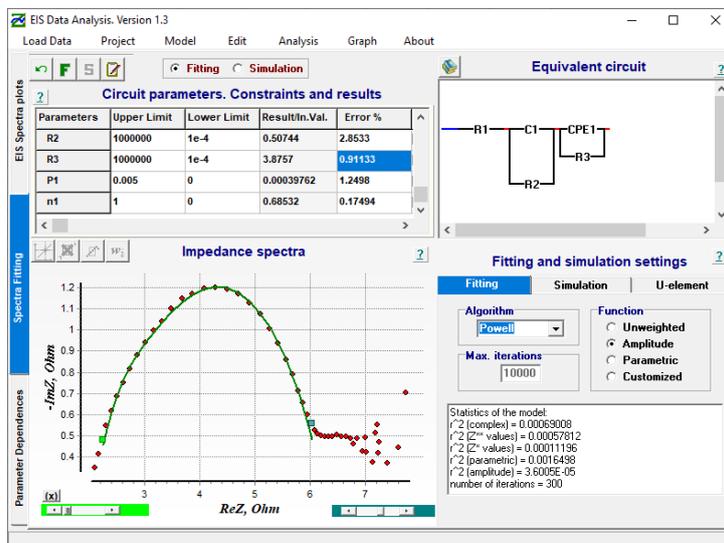


Abbildung 31. Anpassungs- und Modellierungsprogramm für die elektrochemische Impedanzspektroskopie.

Abbildung 31 zeigt das Anpassungs- und Modellierungsprogramm für die elektrochemische Impedanzspektroskopie, das von Prof. Dr. Aliaksandr Bandarenka programmiert wurde. Dieses Programm ermöglicht die Erstellung von EEC-Modellen mit vielen Parametern. Die Parametereinschränkungen können geändert oder sogar auf eine bestimmte Anzahl festgelegt werden. Es ist auch möglich, die erstellte Schaltung direkt mit gegebenen Werten zu simulieren. Nach der Simulation kann der Benutzer die erstellten Ergebnisse, Fehler und Grafiken aufzeichnen.

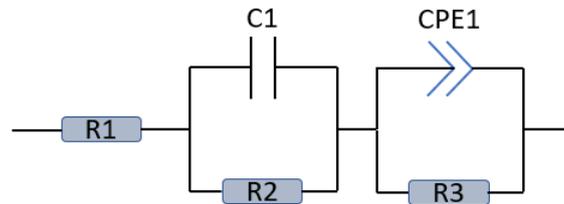


Abbildung 32. Ersatzschaltbildungs-Modell (EEC) zur Anpassung an den Impedanzverlauf der Graphitelektrode.

Abbildung 32 stellt das EEC-Modell zur Anpassung des Impedanzverlaufs der Graphitelektrode dar. R1 repräsentiert den unkompensierten Widerstand, wie z. B. Kabel, Elektrolytwiderstand, C1 repräsentiert die SEI-Kapazität, R2 repräsentiert den SEI-Widerstand, CPE1 entspricht der Doppelschichtimpedanz (Zdl) und R3 repräsentiert den Durchtrittswiderstand (Rct).

x	Potential	C1 Farad	error_C1	R1 Ohm	error_R1	R2 Ohm	error_R2	R3 Ohm	error_R3	Q1 Farad	error_Q1	n1	error_n1	N.Dev.	
									1/l						
1	1.4	1.6675E-5	22.41	2	1.7464	0.69159	10.33	5.4441	0.18369	4.62	0.00135	4.4146	0.57275	0.75203	5.9605E-4
2	1.2	1.6344E-5	22.425	2	1.7393	0.69114	10.335	5.5682	0.17959	4.5994	0.00134	4.3537	0.57276	0.74257	5.9435E-4
3	1	1.6103E-5	20.619	2	1.5176	0.64623	9.567	5.4063	0.18497	3.8815	0.00109	3.8879	0.59065	0.64186	4.6904E-4
4	0.8	1.5658E-5	15.909	2	1.0592	0.56808	7.4702	5.0512	0.19797	2.5793	7.6667E-4	2.859	0.62109	0.44685	2.4538E-4
5	0.6	1.4605E-5	10.907	2	0.68275	0.52633	5.1525	4.5889	0.21792	1.6517	5.4555E-4	2.017	0.65335	0.29839	1.1244E-4
6	0.4	1.3754E-5	8.314	2	0.50682	0.51261	3.8898	4.1659	0.24004	1.2457	4.4595E-4	1.63	0.67455	0.23277	6.6245E-5
7	0.2	1.3801E-5	6.0664	2	0.3791	0.50744	2.8533	3.8757	0.25802	0.91133	3.9762E-4	1.2498	0.68532	0.17494	3.6005E-5

Tabelle 2. Parameter der EEC-Anpassungsergebnisse.

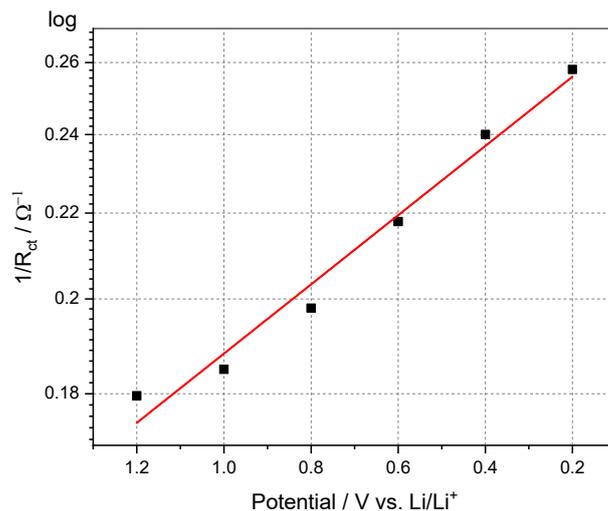


Abbildung 33. Umgekehrte Darstellung der Durchtrittswiderstands der Graphitelektrode bei 40 ° C als Funktion des Potentials.

Abbildung 33 zeigt die umgekehrte Darstellung des Durchtrittswiderstands, der aus der Anpassung der PEIS-Ergebnisse der Graphitelektrode in 1M LiPF₆ in EC:DEC (1:1) bei 40°C gegen Potential ermittelt wurde. Es ist ersichtlich, dass es eine monotone Abhängigkeit zwischen dem Potential und dem Durchtrittswiderstand gibt.

Optimierte Vollzellstudien

Mit den optimierten Vollzellen konnten über 300 Lade-/Entladezyklen gefahren werden, bevor die verbleibende Kapazität unter 80% sank. Abbildung 34 stellt das Potentialprofil einer NMC111-Graphit-Vollzelle mit 1M LiPF₆ in EC:DEC (1:1, v:v) bei 25°C dar.

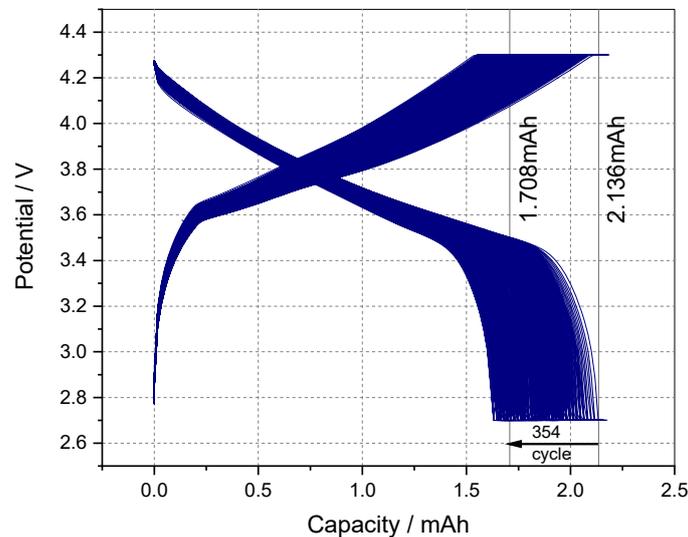


Abbildung 34. Potentialprofil der NMC111-Graphit-Vollzelle mit 1M LiPF₆ in EC:DEC (1:1, v:v) bei 25°C. Zyklusrate: 1C.

Für die Impedanzmessungen wurde in den Knopfzellen über ein aufwendiges Verfahren eine Referenzelektrode integriert. Die experimentellen Details wurden in den Zwischenberichten erläutert. Die Bezugslektrode wurde durch sorgfältige coulometrische Messungen überprüft.

AB3: Datenaufnahme, Datenverarbeitung und IT-Implementierung in einem Batteriemanagementsystem

AP8: Anforderungsprofil des Batteriemanagementsystems

Zielsetzung

Bei der Festlegung des Anforderungsprofils für das BMS sollte zunächst auf die Ergebnisse in AP3 aufgebaut werden. Parallel zu den Aktivitäten in AP7 sollte die Leistungsfähigkeit der in heutigen BMS eingesetzten Komponenten für die im Vorhaben geplanten Innovationen bewertet und alternative Komponenten bestimmt werden. Insbesondere die Regelung des Ladeprozesses auf Einzelzellenniveau, die Kommunikation mit der Ladestation unter Berücksichtigung von Standards, die dynamische Verschaltung der Batteriekomponenten im Betrieb, die Kommunikation mit den Messschaltkreisen, die die eigentlichen EIS-Messungen durchführen, der Datentransfer innerhalb (zu geeigneten Steuergeräten, ECUs) und außerhalb des Fahrzeugs (cloud computing) sollten im Vordergrund stehen.

Frühe Überlegungen

Das BMS-System in diesem Projekt soll das Messverfahren der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) integrieren, um den Schnellladevorgang zu optimieren. In diesem Projekt werden Techniken wie Cloud-Computing für die Offline-Analyse von EIS-Daten mitberücksichtigt. Das entwickelte BMS wird zunächst nur auf wenige Batteriezellen angewendet. In Anbetracht all dieser Faktoren sind die zu betrachtenden Hauptfunktionen des BMS das Messen und Überwachen sowie das Management und die Kommunikation.

Für die Messeinheit wird neben den in Abbildung 1 aufgeführten Parametern Spannung, Strom und Temperatur auch die elektrochemische Impedanzspektroskopie einbezogen. Für die Überwachungseinheit umfassen die überwachten Parameter hauptsächlich die Gesamtkapazität, den SOC und den SOH. Die Kombination aus Coulomb-Zählung und OCV-SOC-Ansatz wird verwendet, um die Gesamtkapazität und den SOC zu bestimmen. Der andere Ansatz für die SOC- und SOH-Schätzung wird die aus der EIS-Messung entwickelte Technik sein. Für den SOH wird der Gesundheitszustand der Batterie durch die Degradation bestimmt, die in zwei Kategorien unterteilt ist, die irreversible Degradation und die reversible Degradation. Die irreversible Degradation bedeutet, dass sie dauerhaft ist und diese Effekte sich in einem bleibenden Anstieg des Batteriewiderstands oder einer bleibenden Verminderung der Gesamtkapazität widerspiegeln können. Im Falle der reversiblen Degradation kann es von selbst oder durch geeignete Maßnahmen zu einer Erholung der Batterie kommen. Diese beiden Degradationsmechanismen sollen mit der EIS überwacht werden, um rechtzeitig unerwünschten Veränderungen der Batterieleistung vorzubeugen. Die Analyse der EIS-Ergebnisse identifiziert die wichtigsten Einflussgrößen während des Schnellladens und hilft, irreversible Degradation zu vermeiden. Wenn es die Zeit erlaubt, sollen auch die Bestimmung des Energiezustands und des Leistungszustandes untersucht werden.

Darüber hinaus umfasst die zu erarbeitende Hardware auch die Entlade- und Ladegeräte, die als Ladestation bzw. Last fungieren, sowie den Batteriezellenausgleich, wenn mehrere Batteriezellen getestet werden.

In diesem Projekt sind für die Implementierung vier Aspekte zu betrachten: Signalerzeugung, Spannungs- und Stromsignalerfassung, Offline-Analyse und Online-Analyse. Die Signalerzeugung wird durch einen programmierbaren Signalgenerator mit einem beliebigen Signal realisiert. Eine hohe Auflösung ist die Grundvoraussetzung für die Spannungs- und Stromsignalerfassungseinheit. In dieser Studie wird die Offline-Analyse mit MATLAB durchgeführt, die Online-Analyse mit System on Chip Devices. Die Ergebnisse der Offline-Analyse sind für langfristige Auswertungen wichtig und werden länger in der Cloud gespeichert.

Herausforderungen bei der Implementierung von EIS

Bei diesen Arbeiten umfasst die BMS-Funktion das Laden / Entladen der Batterie, die Abschätzung der Kapazität und des Ladezustands (SoC) und des Gesundheitszustands (SoH) sowie die Messung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS). Die EIS-Ergebnisse werden zusammen mit SoC- und SoH-Informationen verwendet, um den aktuellen Ladealgorithmus zu bewerten und dann einen optimierten Ladeansatz vorzuschlagen. EIS wird in dieser Forschung bevorzugt, da es die physikalischen Eigenschaften der Batterie widerspiegelt. Die praktische Anwendung von EIS steht jedoch vor den folgenden Herausforderungen: (a) Das vollständige Durchlaufen der Spektren dauert lange (etwa 10 Minuten für das Frequenzregime 10 MHz - 10 kHz), (b) es ist rechenintensiv, die EIS-Messung mit Parametern in der Elektrochemie zu korrelieren Modell, (c) die bevorzugte Amplitude des Signals beträgt 10-100 mV / mA, was bedeutet, dass es sehr empfindlich gegenüber Rauschen ist. Daher ist es wichtig, die Zuverlässigkeit der EIS-Messung sicherzustellen. (d) Auswirkungen verschiedener Alterungsmechanismen sind miteinander zu verbinden. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um diese Probleme anzugehen. Für (a) gibt es schnelle EIS-, Mehrsinus-EIS-, Einzelsinus-EIS-, Schritimpuls-EIS-, Chirp-Signal-EIS-, Pseudozufallssequenzsignal- und Konverter-basierte Ansätze. Zu interessanten Ansätzen gehören die Einzelsinus-Sweep-Technik und die Multisinus-Sweep-Technik, bei denen nur Signale mit der interessierenden Frequenz eingespeist werden. In Gegensatz dazu verwenden die Schritimpulstechnik und die Wandlertechnik spezifizierte Techniken zum Extrahieren des EIS, zum Beispiel die schnelle Fourier-Transformation. Daneben werden auch die Pseudozufalls-Binärsequenz-Technik (PRBS-Technik) und die Chirp-Signal-

Technik verwendet, um den Zustand von Batterien schneller zu überwachen. In [38-40] wurden verschiedene PRBS-Techniken diskutiert, darunter die Untersuchung von unidirektionalem PRBS und bidirektionalem PRBS sowie die Zeit, die für die Durchführung der Tests benötigt wird. Jedoch ist die Signalfrequenz nicht hoch genug, um den Innenwiderstand zu erkennen. Chirpsignale werden in [41] verwendet, wobei nur Simulationen in MATLAB durchgeführt wurden. Wir versuchten erfolgreich, den Ansatz in MATLAB zu wiederholen. Die Simulationsparameter umfassen den Frequenzbereich (1 MHz bis 2 kHz), die Zielzeit (4 s), die Abtastrate (50 kHz), den Sweep-Modus (bidirektional), die Simulationsabtastrate (50 kHz) und die Simulationszeit (4,1 s). Es wurden vier Arten von Signalen untersucht, nämlich Cosinus-Signale, lineare Signale, logarithmische und quadratische Signale. Eine teilweise Übereinstimmung mit den Ergebnissen in [41] wurde erzielt.

Für (b) gibt es Lebesgue-Stichprobenansätze, um die durch Riemann-Stichprobenansätze verursachten Berechnungskosten zu reduzieren. Für (c) gibt es Kramers-Kronig-Gleichungen und Lissajous-Zahlen, die die EIS-Messungen validieren können. Für (d) wird eine Verteilung der Relaxationszeiten vorgeschlagen, um die Alterungsmechanismen aufzutrennen. Unser Ansatz ist in AP9 dargestellt.

Ladeoptimierung

Elektrofahrzeuge werden aufgrund ihrer umweltfreundlichen Eigenschaften propagiert. Die lange Ladezeit und die durch Schnell-Laden verursachte Alterung behindern jedoch die breite Akzeptanz für den Verbrauchern. Eine optimierte Strategie für das Laden für das BMS ist von großer Bedeutung. Je nachdem, ob der Algorithmus die Steuervariablen dynamisch anpasst oder nicht, wird das Ladeoptimierungssystem (ChgOp) in ChgOp mit geschlossenem Regelkreis und ChgOp mit offenem Regelkreis unterteilt. Im Open-Loop-ChgOp bleibt die Ladestrategie während der gesamten Lebensdauer gleich. In ChgOp mit geschlossenem Regelkreis werden Steuervariablen so geregelt, dass sie sich an die Betriebsänderungen anpassen. Dies kann jede elektrische, thermische oder elektrochemische Änderung der Batterie sein, beispielsweise erzeugt durch Alterung. Außerdem sind Optimierungsziele im Open-Loop-System prägnant und nicht so kritisch wie im Closed-Loop-System. Ein Artikel wurde publiziert, der einen umfassenden Überblick über die neuesten Techniken zur Ladeoptimierung enthält, die für Li-Ionen-Batterien (LiB) in Elektrofahrzeugen entwickelt wurden [21]. Hier wird eine kurze Zusammenfassung gegeben, gefolgt von dem vorgeschlagenen Optimierungsprozess.

Open-Loop-Ladungsoptimierung

Beim LiB-Laden handelt es sich bei der Open-Loop-Optimierung hauptsächlich um profilbasierte Ansätze, bei denen ein optimiertes Ladeprofil vorgeschlagen und während der gesamten Lebensdauer auf den Akku angewendet wird, ohne dass während des Zyklus eine Änderung (z. B. bedingt durch Alterung) berücksichtigt wird. Der Ladevorgang kann in drei Phasen unterteilt werden: Phase I (0% SoC bis 10% SoC), Phase II (10% SoC bis zur vorgegebenen Spannung V_{\max}), Phase III (das Laden mit konstanter Spannung bis zum Erreichen des Stroms $I_{\text{cut-off}}$). Jede Ladephase hat ihre eigene Charakteristik und ein entsprechendes empfohlenes Ladeprofil. In [42-47] wird in Phase I die Erhaltungsladung mit konstantem Strom verwendet. Die Erhaltungsladung mit konstantem Strom bezieht sich auf das Laden mit weniger als 0,1C [42-46]. Es wurde auch berichtet, dass dieser Ladeansatz die Batterie unmittelbar vor dem Anstieg der Spannung auf die vorbestimmte Spannung V_{\max} auflädt [48-50], da die Batterieeigenschaften in Phase I mit der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials drastisch variieren. Es ist nicht möglich, für alle Batterien ein einheitliches Ladeprofil zu haben. Darüber hinaus ist es bei BEVs selten, dass der Akku vollständig entladen ist, was bedeutet, dass der Ladevorgang im Allgemeinen ab Phase II

beginnt. Daher liegt der Schwerpunkt des Artikels [21] auf den für Phase II und Phase III vorgeschlagenen Ladeprofilen und geht davon aus, dass Phase I dasselbe Ladeprofil wie Phase II aufweist. Die vorherrschenden Profile umfassen Konstantstromladung (CC), Konstantspannungsladung (CV) und Konstantleistungsladung (CP), die oben erwähnt wurden. Andere Profile werden als Boost-Laden (BC), mehrstufiges Konstantstromladen (MCC), Pulswellenladen (PWC), Sinuswellenladen (SWC) zusammengefasst.

Eine umfassende Illustration und ein Vergleich der verschiedenen Konzepte sind in der Publikation enthalten. Unter diesen sind MCC und PWC die beliebtesten Ladeprofile. Es wurden Untersuchungen vorgeschlagen, um wellenformrelevante Parameter wie die Stufennummer und den entsprechenden Stromwert in MCC, die Impulsbreite, die Impulsamplitude und die Frequenz in PWC abzustimmen, um das beste Ladeprofil zu finden. Orthogonale Taguchi-Arrays (OAs) wurden auf MCC und PWC angewendet, um die Wellenform abzustimmen und den Ladevorgang zu optimieren. Eine Kombination dieser Profile bildet das vollständige Batterieladeprotokoll. Verschiedene Kombinationen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Obwohl es keine Kombination gibt, die einen absoluten Vorteil gegenüber anderen hat, kann festgestellt werden, dass MCC eine gute Leistung hinsichtlich der Verkürzung der Ladezeit und der Verlängerung der Lebensdauer zeigt, während SWC besser für die Reduzierung der Batterietemperatur ist und zu einer Effizienzverbesserung des Ladens führt.

Tabelle 3. Zusammenfassung und Auswertung verschiedener Ladeprotokollkombinationen

Ref.	Phase I & II	Phase III	Batterietyp	Ladezeit	Temperatur	Ladeeffizienz	Lebensdauer
Ref.	Phase I & II	Phase III	Battery Type	Charging time	Temperature	Charge efficiency	Lifespan
[51]	BC-CC	CV	US18500	+20%	+7.5°C	NA	-4%
[52, 53]	MCC	MCC	LMO	-11.2%	-(0-0.5)°C	+1.02%	+57%
[54, 55]	CC	MCC	ICR18650	-12%	-1°C	+0.54%	NA
[56]	MCC-PC	MCC-PC	NA	-22%	-(0-0.5)°C	increased	NA
[47]	MCC	CV	LFP	-71%	NA	NA	NA
[57]	MCC	MCC	LiPB	22.5%	-(1-1.5)°C	NA	NA
[58]	MCC	CV	LCO/NMC	-11%	NA	NA	+20%
[59-61]	PWC	PWC	LFP	NA	+(5-10)°C	NA	NA
[42, 62]	PWC	PWC	LiPo	47.6%	+1°C	+1.5%	+25%
[63]	SWC	SWC	UR18650W	17%	-2°C	2%	+16.1%
[64]	SWC	SWC	NMC	+0.67%	+0.02°C	NA	NA
[65]	SWC	CV	LFP	similar	+0.2°C	-1.5%	-1.2%

+: Erhöhung der Ladezeit / Temperatur / Ladeeffizienz / Lebensdauer.

-: Verringerung der Ladezeit / Temperatur / Ladeeffizienz / Lebensdauer.

NA: In der entsprechenden Literatur sind keine Informationen enthalten.

Closed-Loop-Ladungsoptimierung

In einem geschlossenen Regelkreis wird die Antwort oder der Output des Systems kontinuierlich zum Eingang zurückgeführt, so dass der Steuerungsansatz dynamisch geregelt wird. Die Regelung hilft dabei, die Regelstrategie dynamisch zu modifizieren, damit der Ladevorgang an betriebliche Schwankungen angepasst werden kann. Die Optimierungsansätze mit geschlossenem Regelkreis können in drei Kategorien eingeteilt werden: modellbasierte Ansätze, Ladeprofiloptimierungen und datengesteuerte Ansätze. Zur Unterstützung der Analyse können mehrere Ansätze verwendet werden. In der Veröffentlichung wird ein Überblick über diese Studien gegeben, gefolgt von der Erläuterung des Analyseansatzes. Zu Beginn wird weiter unten eine Übersicht über verschiedene Batteriemodelle gegeben. Es gibt hauptsächlich drei Arten von

Batteriemodellen: das elektrochemische Modell (EcM), das elektrische Ersatzschaltbildmodell (EECM) und das elektrothermische Modell (EtM). EcMs manifestieren die physikalischen Prozesse, beispielsweise Kinetik und Ladungstransfer, von LiB während des Ladens, wodurch Alterungsmechanismen wie die Lithiumabscheidung unterdrückt oder beseitigt werden. EcM-basierte Ansätze werden daher auch als „White-Box“-Ansätze bezeichnet. Dabei ist EcM rechenintensiv und schwierig für eine Online-Anwendung. Dagegen ist EECM präzise und zielt darauf ab, das elektrische Verhalten der Batterie zu emulieren. EECM liefert jedoch keine Informationen zu elektrochemischen Prozessen. EtM ist analog zu EECM, jedoch hinsichtlich der thermischen Eigenschaften. EtM- und EECM-basierte Ansätze werden auch als „Gray-Box“-Ansätze bezeichnet.

Vorgeschlagenes Optimierungssystem

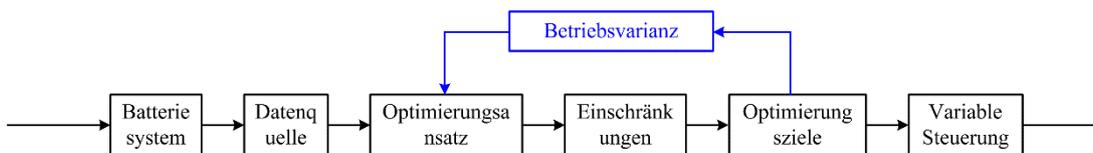


Abbildung 35. Struktur des vorgeschlagenen Ladeoptimierungssystems.

Abbildung 35 zeigt den Aufbau des vorgeschlagenen Ladeoptimierungssystems. Wesentliche Elemente im System sind Datenquelle, Optimierungsansatz, Einschränkungen, Optimierungsziele und Steuervariablen. In diesem System werden Steuervariablen so geregelt, dass sie sich an die Betriebsschwankungen anpassen, die sich auf eine elektrische oder thermische oder elektrochemische Welligkeit der Batterie während der Lebensdauer beziehen, beispielsweise auf Alterung.

(a) Datenquelle

Die Datenquelle umfasst direkte Messungen, die von der Batterie erfasst wurden, sowie abgeleitete Parameter. Beide werden als Input für den Optimierungsansatz verwendet. Für LiB umfassen die direkten Messungen den Ladestrom I_C [66], die Batteriespannung V_{Bat} [66], die innere Batterietemperatur T_s [67, 68], die Umgebungstemperatur T_a [69], die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) [62] und das Batterie Volumen [58]. Die Ableitungsparameter umfassen die Kapazität Q , den Ladezustand (SoC), die Leerlaufspannung V_{OCV} [70] und die differentielle Kapazität dQ/dV . Für praktische Anwendungen sollten Datenquellen sowohl vor Ort als auch in Echtzeit erfasst werden können. In dieser Studie umfasst die Datenquelle I_C , V_{Bat} , EIS, Q , SoC und dQ/dV .

(b) Optimierungsansatz

Optimierungsziele sind die kritischen Größen, die sich auf die Ladesteuerungsstrategie auswirken. Die vorherrschenden Optimierungsziele sind Ladezeitminimierung t_{chg} [71, 72], Ladekapazitätsmaximierung [71], Ladeeffizienz η_C -Maximierung [71], Energieeffizienz η_E -Maximierung und Zykluslebensdauer-Maximierung [72]. t_{chg} kann mit einem entsprechenden Timer bestimmt werden. Da die Bewertung der Zykluslebensdauer komplizierter ist, werden viele Parameter als Indikatoren verwendet, beispielsweise die verbleibende Kapazität, die interne Impedanz und bestimmte irreversible Alterungseffekte. Die Ladeeffizienz η_C ist das Verhältnis zwischen der Ladung beim Entladender Batterie und der Ladung beim Laden der Batterie. Die Energieeffizienz η_E ist das Verhältnis zwischen der Energie beim Entladen der Batterie der Energie, die zum Laden der Batterie aufgewendet wird. In dieser Studie umfassen die Optimierungsziele die Minimierung der Ladezeit t_{chg} und die Maximierung der Zykluslebensdauer.

(c) Steuerungsgrößen

Der wesentliche Vorteil der Closed-Loop-Regelung ist die gleichzeitige Steuerung von Regelgrößen. Steuerungsgrößen sind im Allgemeinen der Ladestrom oder die Ladespannung. Aber weitere Variablen können je nach Ladestrategie unterschiedliche Formen annehmen, z. B. Pulsfrequenz, Tastverhältnis usw. In dieser Untersuchung werden die elektrischen Steuerungsgrößen Ladestrom und dessen Dauer gewählt.

(d) Bedingungen

Es werden Bedingungen gewählt, die den sicheren und fehlerfreien Betrieb der Batterie gewährleisten und gleichzeitig die Optimierungsziele erreichen. Die Bedingungen werden entsprechend ihrer Funktion, Eingabebeschränkungen, Ausgabebeschränkungen und dem Optimierungsansatz zugeordneten Beschränkungen in drei Typen unterteilt. Die Bedingungen werden so ausgewählt, dass ein sicherer Betrieb der Batterie gewährleistet ist und die Optimierungsziele erreicht werden. Es wurde über eine Reihe von Parametern berichtet, wie z.B. Ladestrom I_C , Batterieklemmenspannung V_{Bat} , Batterietemperatur T_{bat} , Umgebungstemperatur T_{Amb} , Kapazität Q .

Input-Bedingungen gelten für Input-Parameter, Ladestrom I_C [68] und Ladung q [65]. Die Bedingungen sind in (1) und (2) gegeben.

$$I_{min} \leq I_C \leq I_{max} \quad (1)$$

$$q \leq q_{nom} \quad (2)$$

Wobei I_{min} und I_{max} der minimale bzw. maximale Ladestrom sind. Abhängig von der Batteriechemie kann I_{max} 4C oder mehr sein. q_{nom} ist die Nenn- oder Gesamtkapazität einer neuen Batterie.

Output-Bedingungen sind für die Batteriespannung V_{Bat} [65], die interne Batterietemperatur T_i [68], SoC [65] und den Gesundheitszustand (SoH) [73] gesetzt, um sicherzustellen, dass die Batterie innerhalb eines sicheren Betriebs ohne Alterung arbeitet. Diese Einschränkungen sind durch (3) bis (6) gegeben:

$$V_{min} \leq V_{Bat} \leq V_{max} \quad (3)$$

$$T_{min} \leq T_i \leq T_{max} \quad (4)$$

$$SoC_{min} \leq SoC \leq SoC_{max} \quad (5)$$

$$SoH_{min} \leq SoH \leq SoH_{max} \quad (6)$$

Dabei sind V_{min} und V_{max} die minimale und maximale Batteriespannung. Für LFP-Batterien betragen sie im Allgemeinen 2,5 V bzw. 3,6 V. T_{min} und T_{max} sind die minimale und maximale interne Batterietemperatur mit Werten von 0°C bzw. 45°C. SoC ist begrenzt, um schädliche Ent- und Überladung zu vermeiden; der theoretische Bereich von SoC liegt bei 0 bzw. 1. Mit dem SoH wird sichergestellt, dass sich die Batterie im besten Funktionsbereich befindet; die SoH liegt normalerweise zwischen 0 und 1.

Die mit dem Optimierungsansatz verbundenen Bedingungen variieren je nach Modell. Beispielsweise sind Lithiumabscheidung und Nebenreaktionen die beiden Alterungsmechanismen, die zur Ladeoptimierung untersucht wurden. Für elektrochemische modellbasierte Ansätze wurden daher Bedingungen angewendet, die die Lithiumabscheidung und Nebenreaktionen eliminieren. Die Lithiumabscheidung ist eine kathodische Reaktion, die auftritt, wenn die Überspannung φ kleiner als 0 wird. Um die Lithiumabscheidung zu vermeiden, wird eine Bedingung hinzugefügt, wie in (7) gezeigt [74, 75].

$$\varphi = \Phi_{Electrode} - \Phi_{Electrolyte} - U > 0 \quad (7)$$

wobei $\Phi_{Elektrode}$ das Potential in der positiven und negativen Elektrode ist. $\Phi_{Elektrode}$ ist das Potential des Elektrolyten. U ist das Gleichgewichtspotential der Nebenreaktion und $U = 0$.

Während des Schnellladens ist der andere vorherrschende Alterungsmechanismus die Nebenreaktion. Die Nebenreaktionsrate kann als (8) ausgedrückt werden [41]. Das Altern kann durch Einschränken der Reaktionsgeschwindigkeit verhindert werden.

$$j_{side}^{Li} = -a_{s,side} i_{0,side} e^{\left(-\frac{\alpha_{c,side} n_{side} F}{RT} \varphi_{side}\right)} \quad (8)$$

Wobei $a_{s,side}$ ist der spezifische Reaktionsbereich der Seitenreaktion. $i_{0,side}$ ist die Austauschstromdichte der Seitenreaktion. $\alpha_{c,side}$ ist der kathodische symmetrische Faktor der Seitenreaktion. n_{side} ist die Anzahl der an der Nebenreaktion beteiligten Ionen. F ist Faradaysche Konstante. R ist die universelle Gaskonstante. T ist die Zelltemperatur in Kelvin.

In dieser Untersuchung werden die Bedingungen für I_C , q , V_{Bat} , SoC, SoH und Lithiumabscheidung berücksichtigt.

(e) Optimierungsansatz und betriebliche Variation

In dieser Studie wird ein EcM- oder mathematisches Modell ausgewählt, das die physikalischen Eigenschaften der Batterie widerspiegeln kann. Nach Auswahl der Modelle umfassen die folgenden Verfahren die Identifizierung von Modellparametern, die Bestimmung der Steuerungsstrategie und den Steuerungsoptimierer. Modellparametrisierungsmethoden sind normalerweise iterative numerische Optimierungsmethoden wie der Genetic Algorithm Optimizer (GAO), der Partikelschwarmoptimierer (PSO), der Ant Colony Optimizer (ACO), der Gray Wolf Optimizer (GWO) und die Neuronale Netze (NN). GAO kann zu einem lokalen optimalen Ergebnis führen. Diese Methode erfordert die Definition zahlreicher Parameter [76]. PSO und NN werden in dieser Untersuchung berücksichtigt. Zur Anpassung der Steuervariablen wurden bei der Ladeoptimierung drei Regelstrategien angewendet. Sie sind Proportional-Integral-Derivative (PID)-Regelung, Fuzzy-Regelung (FC) [77] und Model Predictive Control (MPC) [78]. In unseren Arbeiten wird MPC berücksichtigt. Die Ansätze zur Zieloptimierung ähneln den Modellparametrisierungsmethoden.

AP9: Konzeption eines Datenauswertungsmodells für ein Batteriesystem

Zielsetzung

Ein Datenauswertungssystem für eine komplette Batterie sollte erarbeitet werden, das auf den Ergebnissen von AB2 basiert. Einzelne Teilkonzepte sollten experimentell in aus geeigneten elektronischen Komponenten aufgebauten Schaltungen und erstellter Software getestet werden. Teilaufgaben umfassten die allgemeine Erarbeitung einer adaptiven Strategie zur impedanzbasierten Regelung, Definition benötigter und geeigneter Hardware, Schnittstellen und Softwaretools, die Einbeziehung von Ansätzen des Cloudcomputings, bis hin zur Ableitung von Regelgrößen und Cloudcomputing.

Ansatz des maschinellen Lernens zur Untersuchung des vollständigen Impedanzspektrums von Li-Ionen-Batterien

Dieser Abschnitt ist eine Zusammenfassung des veröffentlichten Konferenzpapiers [45]. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist in der Li-Ionen-Batterieforschung weit verbreitet, da EIS die physikalischen Eigenschaften widerspiegeln kann. Die Aufnahme eines vollständigen Impedanzspektrums dauert jedoch im Allgemeinen einige Minuten. Daher ist es unmöglich, ein komplettes Spektrum für Echtzeituntersuchungen zu implementieren. In [74] wird ein Ansatz des maschinellen Lernens (ML) vorgeschlagen, um das Problem anzugehen. Der vorgeschlagene Ansatz basiert auf der Multi-Sinus-Signalinjektionstechnik (MSSIT), bei der die

Impedanzen bei entsprechenden Frequenzen mit einer schnellen Fourier-Transformation (FFT) abgeleitet werden. Das vollständige Impedanzspektrum wird dann über einen Ansatz des maschinellen Lernens erhalten. Die Ergebnisse werden mit drei alternativen Techniken verglichen, nämlich dem stückweise kubischen Hermite-Interpolationspolynom (Pchip), der modifizierten stückweisen kubischen Hermite-Interpolation (Makima) von Akima und der kubischen Spline-Interpolation (Spline). Die Ergebnisse zeigen, dass der vorgeschlagene Ansatz des maschinellen Lernens die beste Leistung aufweist.

Theorie

Das vorgeschlagene Verfahren basiert auf der MSSIT, bei der mehrere sinusförmige Stromsignale mit bestimmten Frequenzen ($f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$) in die Batterie eingespeist werden. Entsprechende Schwankungen der Batteriespannung werden gemessen. Durch FFT kann die Batterieimpedanz mit (9) abgeleitet werden.

$$Z = \frac{U e^{j\omega t + \phi_u}}{I e^{j\omega t + \phi_i}} = \frac{U}{I} e^{j\omega t} e^{\phi_u - \phi_i} = |Z| e^{j\omega z} \quad (9)$$

Die LiB-Impedanzmessung kann mit $\{(x_{(i,j)}, y_{(i,j)})\}$ dargestellt werden: $i = 1, 2, \dots, m$. $j = 1, 2, \dots, n$, wobei, x ist der Realteil der Impedanz, y ist der Imaginärteil, i ist die Anzahl der Abtastwerte, j ist die Anzahl der injizierten sinusförmigen Signale in jeder Abtastung. Es kann festgestellt werden, dass eine bessere Darstellung des gesamten Spektrums mit mehr aufgezeichneten Punkten erreicht werden kann. Dies bedeutet jedoch auch eine längere Messzeit. Daher spielt bei der Mehrsinus-Signalinjektion die Interpolation des Bereichs zwischen zwei benachbarten Punkten eine entscheidende Rolle. In dieser Studie wird ein ML-Ansatz für die Interpolation vorgeschlagen.

Angenommen, die Impedanzmessungen werden in der Matrix $A_{m \times n}$ gesammelt, wobei m die Anzahl der Abtastwerte und n die Anzahl der Variablen ist. In diesem Fall ist die Variable die Frequenz. Diese m Stichproben umfassen Trainingsstichproben mit allen gemessenen Variablen sowie Validierungsstichproben mit fehlenden Variablen. Der Algorithmus für maschinelles Lernen (ML) beabsichtigt, den fehlenden Wert durch Matrixfaktorisierung mit niedrigem Rang als (10) vorherzusagen.

$$A \approx LR \quad (10)$$

Wobei $L_{m \times k}$ und $R_{k \times n}$ zwei Matrizen mit niedrigerem Rang sind, $k \leq \min(m, n)$.

Der Algorithmus weist der Matrix $L_{m \times k}$ und $R_{k \times n}$ Zufallswerte zu und findet durch Minimieren von (11) die beste Darstellung von A .

$$\sum_{i,j|a_{i,j} \neq 0} (l_i^T r_j - a_{i,j})^2 + \lambda (\sum_i n_{l_i} \|l_i\|^2 + \sum_j n_{r_j} \|r_j\|^2) \quad (11)$$

Wobei l_i , r_j die i -te Zeile der Matrix L bzw. die j -te Spalte der Matrix R sind. $a_{i,j}$ ist das Element in der i -ten Zeile und j -ten Spalte der Matrix A . λ ist der Regularisierungsfaktor. n_{l_i} ist die Anzahl der Variablen, die die Probe i gemessen hat. n_{r_j} ist die Anzahl der Proben, die diese Variable j gemessen haben.

Für ein lineares Anwendungsszenario können Polynominterpolationstechniken verwendet werden, um die beste Darstellung zwischen Datenpunkten zu finden. Nehmen Sie als Beispiel den k -ten Punkt (x_k, y_k) und den $(k+1)$ -ten Punkt (x_{k+1}, y_{k+1}) . Für jedes $x_k < x < x_{k+1}$ ist die Schätzung für y die stückweise lineare Interpolation. Um die nichtlinearen Eigenschaften der LiB-Impedanz zu berücksichtigen, werden Pchip, Makima und Spline zum Vergleich ausgewählt. Alle drei Methoden wurden zur Hermite-Interpolation entwickelt, wobei die drei Ansätze unterschiedliche Definitionen für die ersten Ableitungen zuweisen. Für die konkrete Zuordnung wird auf das Konferenzpapier verwiesen [74].

Simulationsergebnisse

In der Simulation wurde die Batterie mit dem in Abbildung 36 gezeigten Ersatzschaltbild modelliert [41]. C_1 ist 2mF. C_2 ist 160 μ F. R_1 ist 2 Ω . R_2 ist 2 Ω . Für die Vollspektrummessung wurden zehn Punkte pro Zehnerpotenz im Bereich zwischen 1Hz und 10kHz verwendet. Für den Multi-Sinus-Injektionsansatz wurden nur ausgewählte Frequenzen injiziert. Die Batterieimpedanz ist in drei Bereiche unterteilt, um die Elektronenmigration und die chemischen Reaktionseffekte zu berücksichtigen. Es wurden zwei Validierungssätze von Mehrsinussignaltests durchgeführt. Im ersten Satz wurden die Grenzpunkte ausgewählt (4kHz, 1,25kHz, 100Hz, 1Hz), während im zweiten Satz die charakteristischen kritischen Punkte (10kHz, 500Hz, 100Hz, 25Hz, 1Hz) ausgewählt wurden, die die Form der Impedanz widerspiegeln können.

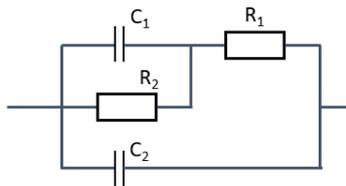


Abbildung 36. Schema der Simulationsschaltung.

Die Analyse der beiden Testsätze ist in Abb. 6 und Abb. 7 in [74] dargestellt. In der Abbildung geben die Ergebnisse mit der Bezeichnung „EIS“ die Impedanzmessung an, die durch einen Vollspektrum-Sweep erhalten wurde. Es kann festgestellt werden, dass mit dem vorgeschlagenen ML-Ansatz eine gute Reflexion des gesamten Spektrums erreicht werden kann, obwohl es in MSSIT nur eine begrenzte Anzahl von Werten gibt. Für die anderen drei Techniken können diese Techniken nur dann akzeptable Ergebnisse liefern, wenn die formrelevanten kritischen Werte ausgewählt werden. Die Auswirkung der ausgewählten Werte ist für den Spline-Ansatz außergewöhnlich. Pchip-, Makima- und Spline-Ansätze weisen einen höheren Schätzfehler auf und weisen auch eine begrenzte Leistung auf, wenn es um das Regime außerhalb der Start- und Endpunkte geht.

Experimentelle Ergebnisse

Im Experiment werden die ersten 210 Zyklen für experimentelle Tests verwendet. Darunter befinden sich zehn Stichproben als Trainingsdaten und 20 Stichproben als Validierungsdaten. Es werden zwei Datensätze ausgewählt. Im ersten Satz werden die Grenzpunkte ausgewählt (1,979 kHz, 200,9 Hz, 4,971 Hz, 0,020 Hz). Im zweiten Satz werden die charakteristischen kritischen Werte ausgewählt (1,979 kHz, 200,9 Hz, 4,971 Hz, 2,020 Hz, 0,020 Hz). Abb. 8 aus [74] zeigt den Kapazitätsverlust während des Zyklisierens. Im Durchschnitt verringert sich die Kapazität von 97,5% der Nennkapazität auf etwa 95,5% bis zum Ende des Zyklisierens. Eine maximale Kapazität von 1080mAh wird erreicht. Diese Kapazität ist kleiner als die Nennkapazität. Dies kann auf den hohen Ladestrom und die kalendarische Alterung zurückzuführen sein (der Akku wurde vor dem Aus- und Einschalten etwa ein Jahr bei Raumtemperatur gelagert). Abb. 9 aus [74] zeigt die EIS-Messung im ersten Zyklus. Bei diesem Test tritt der Hauteffekt zwischen 3 kHz und 20 kHz auf. Der Innenwiderstand beträgt 15,2 m Ω bei ca. 1 kHz. Der Halbkreis wird durch die elektrochemische Doppelschicht und den Ladungstransfer bestimmt. Die Warburg-Impedanz, die durch Diffusion bestimmt wird, liegt im mHz-Bereich. Da der Hauteffekt im Hochfrequenzbereich auftritt, was bedeutet, dass er im Vergleich zu anderen Merkmalen in den Impedanzspektren weniger zu der Gesamtzeit der EIS-Messung beiträgt, konzentriert sich die Analyse im folgenden Abschnitt auf den Frequenzbereich 20 mHz bis 2 kHz.

Abb. 10 aus [74] zeigt die Ableitungsergebnisse für Zyklus 20, bei dem es sich um die erste Probe im Validierungsdatensatz handelt. Es vergleicht die Ableitungsergebnisse mit vier verschiedenen Techniken, Pchip, Makima, Spline, ML, mit den EIS-Messungen und ausgewählten Multi-Sinus-Messungen. Für beide Datensätze ergeben Pchip-, Makima- und ML-Techniken eine stabile Abschätzung. Während der Spline-Ansatz stark von den ausgewählten Daten beeinflusst wird, erhöht sich seine Schätzgenauigkeit, wenn die charakteristischen kritischen Werte ausgewählt werden. Bei all diesen Ansätzen zeigen ML-Techniken die beste Leistung. Abb. 11 aus [74] zeigt den RMS-Fehler der vier Techniken, die auf zwanzig Validierungsdatensätze angewendet wurden. Es zeigte sich, dass die vorgeschlagenen ML-Techniken die beste Genauigkeit aufweisen und der Schätzfehler über die zwanzig Proben stabil ist. Der RMS-Fehler des Spline-Ansatzes schwankt stark, insbesondere mit dem charakteristischen kritischen Datensatz. Nach Ansicht des Autors liegt dies daran, dass die Spline-Technik stark von den Daten abhängt. Eine durch Alterung verursachte Verschiebung führt zu einer großen Varianz der Schätzergebnisse. Spline eignet sich besser für MSSIT mit dichten Abtastpunkten.

Die Ableitungsergebnisse über Power Cycling wurden ebenfalls untersucht. Abb. 12 aus [74] zeigt die Impedanz im 1, 50, 120, 190 Leistungszyklus, die der ersten Trainingsprobe und der vierten, elften und achtzehnten Validierungsprobe entspricht. Im Allgemeinen kann die von Mehrsinus-Messpunkten abgeleitete Impedanz die Eigenschaften der Vollimpedanzspektren widerspiegeln. Dies ist hauptsächlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Ansatz des maschinellen Lernens die Betriebshistorie in die Analyse einbezogen hat und somit in der Lage ist, die Eigenschaften mit dem betroffenen Wesen zu inkarnieren. Die mit ML rekonstruierte Impedanz kann zwischen der Impedanz im 1, 50, 120 und 190.Zyklus unterscheiden.

EIS ist eine gute Technik, um die Batterieleistung zu untersuchen. Die Implementierung der Technik kann jedoch zeitaufwändig sein. In dieser Studie wird ein Ansatz des maschinellen Lernens vorgeschlagen, um die Messzeit zu verkürzen. Der Ansatz basiert auf einem Mehrsinus-Signalinjektionsansatz, kompensiert jedoch den Nachteil dadurch, dass das volle Impedanzspektrum im Frequenzbereich erfasst wird. Die Ergebnisse werden mit drei anderen Ansätzen verglichen: dem stückweise kubischen Hermite-Interpolationspolynom, der modifizierten stückweisen kubischen Akima-Hermite-Interpolation von Akima und Spline. Die Ergebnisse zeigen, dass der Ansatz des maschinellen Lernens die anderen Ansätze übertrifft und nicht von den Abtastpunkten abhängt, die in der Mehrsinus-Signal-Sweep-Technik verwendet werden. Der vorgeschlagene Ansatz des maschinellen Lernens wurde auch auf Power-Cycle-Tests an Sony-Zellen angewendet. Der vorgeschlagene Ansatz kann verschiedene Leistungszyklen unterscheiden.

AP10: Detailkonfiguration der Messelektronik

Zielsetzung

Ziel dieses AP war es, eine im Antragsstadium erarbeitete Konzeptschaltung zu vervollständigen, um das Austesten der Methodik mit Komponenten zu ermöglichen, die in einem tatsächlichen System eingesetzt werden können. Zusätzlich sollen die nötigen Überlegungen zur Erweiterung des Setups auf ein Testsystem mit mehreren Batterien erfolgen. Ein wesentlicher Aspekt dieses AP war auch, eine hinreichend hohe Messgeschwindigkeit für die Erfassung der Impedanzdaten zu erreichen und dafür eine geeignete Anregungssignalform zu ermitteln. Anschließend sollte das Signal in dem Setup aus Abbildung 1 implementiert werden, und dessen volle Funktionalität einschließlich Verbindung mit der Cloud hergestellt werden. Die dafür benötigten elektronischen Komponenten sollten bestimmt und angeschafft werden. Auch war der Einsatz eines Testbetts an der Tsinghua-Universität geplant.

Mögliche Schaltung für EIS-Messungen

Abbildung 37 zeigt die erste Konfiguration der EIS-Implementierung im Projekt. Ein Generator für beliebige Funktionen erzeugt das erforderliche Signal und speist es in die Batterie ein. Die Batteriespannung wird mit zwei Signalkonditionierungsansätzen extrahiert. Das Stromsignal wird mit Shunt-Widerständen gemessen, und die Messung erfolgt, nachdem der Signalkonditionierungskreis für die Impedanzanalyse verwendet wird. Die Echtzeit-Impedanzanalyse wird auf einer Mikrocontrollereinheit durchgeführt, die vier Funktionsblöcke, Phasenregelkreis, diskrete Fourier-Transformation, Impedanz und direkten Speicherzugriff aufweist. Die Analyse wird dann über ROM oder RAM auf den Chipblock des Systems übertragen. Das System-on-Chip-Bauteil führt die erforderlichen Identifikationen für das elektrochemische Modell durch und lädt einige Daten zur Offline-Analyse und zukünftigen Auswertungen in eine Cloud hoch.

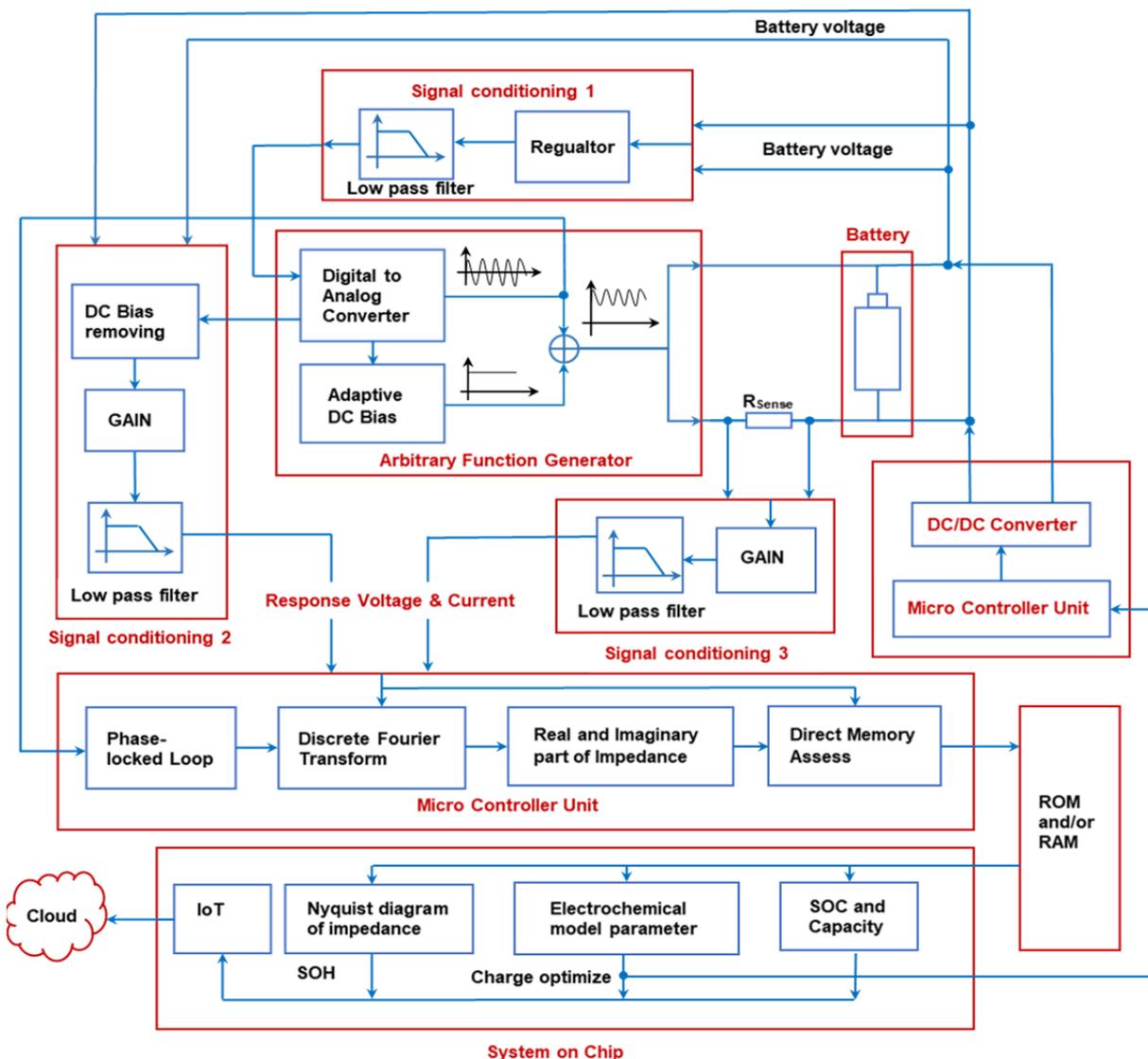


Abbildung 37. Schema für die EIS-Implementierung.

Mögliche Bauelemente für die EIS-Implementierung wurden identifiziert. Für Signalgeneratoren stehen mehrere Chips zur Verfügung, z. B. ICL8038, MAX038CPP, AD9835, AD5933 / 4 und ADUCM350. Ein zusätzlicher Schaltungsentwurf ist erforderlich, um eine beliebige Wellenform zu erhalten. Spannungs- und Stromsensoren wurden im Zwischenbericht 2018 vorgestellt. Diese sind

immer noch von Interesse. Für die Strommessung steht neben den im letzten Bericht genannten auch der INA169 Current Shunt Monitor zur Verfügung. Für das Internet of Things (IoT) -Design kommen ADuCM3029 und ADF7023 in Betracht.

Es gibt Komponenten zum Laden / Entladen und Ausgleichen der Zellen. Zum Aufladen der Batterie gibt es das programmierbare Batterieladegerät BQ25713 / B, das mit dem Mikrocontroller C2000 Piccolo F28069 mit Abwärtswandler LM5117 und einem Mikrocontroller mit Batteriemanagement-Chip (z. B. MSP430FR5969 mit BQ76PL536) ausgestattet ist. Zum Entladen der Batterie gibt es einen USB-Tester für die Batterieentladekapazität, einen programmierbaren Gleichstromtester Siglent SDL1020X-E 200W sowie einen Batteriekapazitätstester TEC-06 und eine elektronische Last. Für den Ausgleichskreis gibt es den BQ77915 für den Zellausgleich und den Schutz. Daneben sind auch Geräte für das Leistungs-Zyklisieren der Batterien erforderlich, darunter eine Temperatur- / Klimakammer, ein Leistungsgeber und eine Datenerfassungseinheit, die die Wiederholbarkeit des Tests unterstützen. Die Temperaturkammer kann aus ESPEC BTU-133, BINDER KMF 115 oder Eigenbaugeräten aus Peltier Elementen bestehen. Neben den oben genannten Lade- und Entladekomponenten ist ein Arbin BT2000 (5 V, 10 A) eine Option für das Leistungszyklisieren. Ein Agilent 34972A LXI-Gerät kann zur Datenerfassung während des Zyklisierens verwendet werden.

AB4: Validierung und Implementierung der Methodik

AP11: Validierung der Methodik an kommerziellen Vollzellen

Die Validierung der Messmethodik sollte an kommerziell verfügbaren Vollzellen erfolgen, ähnlich wie in AB2. Dabei sollte die Impedanzmessung wie in AP10 implementiert erfolgen. Zusätzlich sollten die in AP9 erforschten Strategien zur Regelung des Ladestroms an einem Einbatterie-Modellsystem und deren Auswirkung auf die Lebensdauer in kontinuierlichen Lade-/Entladezyklen untersucht werden.

AP12: Erweiterung der Methodik auf fahrzeugtaugliche Hardwareplattformen

Die Impedanzmessmethode soll auf einer für tatsächliche Fahrzeugbatterieanwendungen geeigneten Hardwareplattform implementiert werden. Basierend auf AP10 soll daher eine Erweiterung des Setups auf mehrere Batterien erfolgen.

AP13: Erweiterte Software für Datenauswertung

In diesem Task sollen erhebliche Erweiterungen der Software vorgenommen werden, um die Erprobung des vorgesehenen Datenanalyse- und Batteriediagnosekonzepts vorzubereiten

Diese Arbeiten konnten im Rahmen des Vorhabens leider nicht mehr durchgeführt werden, da die konzeptionellen Vorarbeiten aufgrund der erwähnten Schwierigkeiten nicht schnell genug abgeschlossen werden konnten.

AB5: Detaillierte Konzeption der BMS-Komponenten für EIS-basiertes Laden unter Berücksichtigung der Standardisierung

AP14: Detailliertes Konzept für die Implementierung der Methodik für ein komplettes Batteriesystem

In diesem AP sollen die Ergebnisse der Arbeiten in AB1 bis AB4 zusammengeführt und ein detailliertes Konzept für die Implementierung der Methodik erarbeitet werden, unter Einbeziehung von Aspekten der Normung (AP17) und Verwertung (AP18).

Diese Aspekte wurden zum Teil in [21] diskutiert, konnten aber nicht in dem vorgesehenen Umfang durchgeführt werden.

AP15: Dynamische Rekonfiguration und Ankopplung an die Ladesäule

In Ergänzung zu den Arbeiten in AP14 sollten auch die erweiterten Möglichkeiten einer dynamischen Rekonfiguration und der resultierenden Konsequenzen für die Regelung erwogen werden, um unterschiedliche Ladezustände/Kapazitäten/Alterungszustände der Einzelzellen zu kompensieren.

Dazu wurden intensive Diskussionen mit Prof. Ci geführt. Experimentelle Vorarbeiten in seinen Labors an einem dort vorhandenen Testbett konnten wegen der Reiseeinschränkungen während der Coronapandemie nicht durchgeführt werden.

AB6: Verwertung, Normung und Standardisierung

AP16: Normung und Standardisierung

Zielsetzung

Im Rahmen des Projekts soll ein enger Austausch mit Normungsorganisationen erfolgen, um die wechselseitige Kompatibilität von Technologie und Standards zu gewährleisten. Um die Aspekte der Normung und Standardisierung von Anfang an effizient in den technischen Arbeitspaketen einzuarbeiten, sollte ein Dienstleistungsauftrag zur Beratung im Bereich Normierung/Standardisierung an eine deutsche Normungsorganisation mit Kontakten zu entsprechenden chinesischen Organisationen vergeben werden. Gleich zu Beginn des Vorhabens sollte eine erste Schulung der Mitarbeiter durch Mitarbeiter einer Normungsorganisation im Bereich Elektromobilität (DIN/DKE/VDA) erfolgen. Basierend auf den Diskussionen sollten die Mitarbeiter während ihrer Arbeiten die relevanten Normen weiter im Detail analysieren, und konkrete Projektbeiträge zu laufenden und zukünftigen Normungs- und Standardisierungsprozessen identifizieren.

Vorarbeiten

In Vorbereitung der Arbeiten zur Normung und Standardisierung wurden zum einen Angebote verschiedener in dem Bereich tätiger Organisationen für eine Beratungstätigkeit eingeholt. Zum anderen wurden Literaturrecherchen zu bestehenden Standards durchgeführt, unter anderem zu Batteriemanagementsystemen und Ladestationen.

Es gibt drei Arten des Ladens, nämlich das drahtlose Laden, das Laden mit Wechselstrom und das Laden mit Gleichstrom. Die Leistungsrate des drahtlosen Ladens umfasst 3,7 kW, 7,4 kW, 11 kW, 22 kW. Die Wechselstromladung kann bis zu 44 kW betragen. Beim Laden mit Wechselstrom steigt der Ladestrom an einer einphasigen Steckdose auf 10 A, an einer dreiphasigen Steckdose auf 32 A und an einer Wechselstrom-Ladeeinrichtung auf 70 A. Für all diese Ladevorgänge ist die Einbeziehung eines im Fahrzeug integrierten Ladegeräts erforderlich, bei dem es sich um einen Wechselstrom-Gleichrichter handelt. DC-Ladevorgänge sind normalerweise

Hochgeschwindigkeitsladevorgänge mit einer Leistung von 50 kW, 150 kW und 400 kW. Das Gleichstromladen kann nur in der DC-Schnellladeeinrichtung durchgeführt werden. Es wurden hauptsächlich fünf Ladesteckverbinder entwickelt, Typ 1- oder Yazaki-Stecker, Typ 2-Stecker, Typ 4- oder CHAdeMO-Gleichstrom- / Schnelllade-stecker, Combo 2-Stecker des kombinierten Ladesystems (CCS) und der Tesla-Superlader. Der Steckverbinder Typ 1 ist für Fahrzeuge wie den Opel Ampera, den Nissan Leaf und den Nissan E-NV 200 vorgesehen. Der Steckverbinder Typ 1 ist kompatibel mit SAEJ1772 und IEC 62196-1. Der Typ 2 Stecker ist für Fahrzeuge wie den BMW i3 und den i8 und kompatibel mit dem Standard IEC 62196-2. Im Allgemeinen sollten diese Anschlüsse IEC 62196-kompatibel sein. In Bezug auf das Laden umfassen die entscheidenden Normen die IEC 61851, die die Anforderungen für AC / DC-Ladestationen, die AC/DC-Wandboxen, Modus 2-Ladekabel, konduktive Ladesysteme und die elektromagnetische Verträglichkeit beinhaltet, die IEC 62893 für das Ladekabel, die IEC 60364 für den Anschluss der Ladeinfrastruktur und die ISO 17409 für den Anschluss an die Stromversorgung. Die Normen sind auch wichtig für Sicherheitsanforderungen. Nach den bisherigen Recherchen basieren die standardisierten Ladestrategien für alle Elektrofahrzeuge auf Konstantstrom- und Konstantspannungs-ansätzen. Es gibt keine Normen, die Anforderungen an die Ladeprofile festlegen. Mit der Kommunikation und deren Sicherheit befassen sich die Standards ISO 15118 für die V2G-Kommunikation, SFS-EN 61850-7-420 für logische DER-Knoten, ISO / IEC 15408 für die Seriensicherheitstechnik und ISO / IEC 27001-1 für Sicherheitstechnik. Zusammenfassend sind ISO 15118 und IEC 62196 die beiden wichtigsten Standards, die in diesem Projekt berücksichtigt werden sollten.

Zusammenarbeit mit der DKE

In der initialen Phase fanden an der TUM zwei Schulungen statt, eine allgemein zum Thema „Normung und Standardisierung“ (13.06.2019-14.06.2019) und eine weitere zum Thema „Standardisierung im Bereich Batterien und Elektromobilität“ (29.10.2019). In der Folge fanden zahlreiche Meetings mit einem VDE-Mitarbeiter statt, und Frau Dr. Chen nahm an dem KMU Event „Digitalisation and Standardisation“ teil. Am Ende wurde die Zusammenarbeit durch ein Closing Event abgeschlossen. Die Zusammenarbeit mit der DKE mündete in der Erstellung eines VDE Fact Sheets zum Thema „Battery-Management-Systems“.

AP17: Verwertung

Die Verwertung der Ergebnisse dieser Arbeit fand vor allem in Form von Konferenzbeiträgen und Publikationen statt. Es wird erwartet, dass in Folge der Publikationen und des VDE Fact Sheets die Ergebnisse dieses Projektes auch einen technologischen Impact haben werden. Außerdem trug das Projekt zur Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses bei. Eine Masterarbeit entstand im Rahmen des Projektes, und einer der Projektmitarbeiter wird in Kürze über Ergebnisse aus dem Projekt promovieren.

2. der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Folgenden wird kurz auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises eingegangen. Die Gesamtsummen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. Summen des zahlenmäßigen Nachweises

Kostenart	Ausgaben	Gesamtfinanzierungsplan
Personalausgaben TVL	399.714,18	401.425,00
Beschäftigungsentgelte	1.710,49	5.603,00
Vergabe von Aufträgen	44.648,80	50.000,00

Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	25.988,74	61.735,00
Dienstreisen	4.813,54	42.018,00
Investitionen	9.960,30	10.000,00

2.1 Projektbearbeiter/-innen

Die meisten Kosten entfielen auf die Personalausgaben. Im Einzelnen sind zu nennen:

- G. Yesilbas, Doktorand: von 12.11.2018 bis 31.03.2022, (Durchführung der elektrochemischen Messungen an Batterien)
- Dr. C. Chen: Postdoktorandin, 01.12.2018 bis 31.12.2021- x Monate x 100 % (Arbeiten zum Batteriemanagementsystem, und zu elektronischen und IT-Aspekten des Projekts)
- Dr. O. Schneider, Leitung der elektrochemischen Arbeitsgruppe bei TUM-IN bis 12/2019, keine Finanzierung über das Projekt
- Dr. S. Martens, Postdoktorandin, 01.11.2019 bis 31.01.2020 (Mitarbeit an elektrochemischen Fragestellungen, Unterstützung in der Übergangsphase nach Ausscheiden von O. Schneider)
- G. Venakatakrisnan, wissenschaftliche Hilfskraft von 08/2018 bis 09/2018, anschließend Masterstudent bis 05.12.2019

2.2. Verwendung der Reisemittel

- Reise O. Schneider nach Berlin zum Kick-Off-Meeting der Maßnahme EV-China (22-24.04.2018)
- Reise O. Schneider, G. Yesilbas, C. Chen nach Erlangen zum assoziierten Partner Siemens für Diskussion des Projektes (14.12.2018)
- Reise O. Schneider, C. Chen nach Erlangen zum Workshop „Batterie-SOC und SOH Monitoring“ beim assoziierten Projektpartner Siemens (28-29.03.2019)
- Teilnahme C. Chen an ganztägigem Tutorial zu 'Battery Management Systems and Power Converter Solutions for Lithium-Ion Batteries' in Nürnberg. Dieses fand im Vorfeld der PCIM Europe Messe statt. (06.05.2019)
- China-Forschungsaufenthalt von Frau Dr. C. Chen in Peking an der Tsinghua-Universität, 07.11.2019 – 07.12.2019.

2.3 Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben

Die Verbrauchsmittel wurden im Wesentlichen wie vorgesehen verwendet. Wesentliche Kosten entfielen auf Elektrodenmaterialien und Chemikalien für Li-Ionenbatterien und Komponenten zum Aufbau entsprechender Zellen, Gase und Ersatzteile zum Betrieb der Handschuhboxen, Ersatzteile zur Reparatur der Reinstwasseranlage, die für die Durchführung der Laborarbeiten unabdingbar war, sowie elektronische Komponenten zum Testen verschiedener Prozeduren und Konzepte sowie der Kommunikation mit einer Cloud-Plattform. Die Mittel wurden nicht vollständig ausgeschöpft, da die für die Endphase des Projektes vorgesehene experimentelle Erprobung der entwickelten Konzepte nicht wie geplant umgesetzt werden konnte.

2.4 Investitionen

Wie im Antrag vorgesehen, wurde für das Vorhaben ein Gamry Interface 5000 Potentiostat gekauft. Dieser erlaubt, Impedanz und Coulometrie für Anode und Kathode gleichzeitig zu messen.

2.5 Vergabe von Aufträgen

Es wurden zwei Aufträge vergeben: Ein Beratungsauftrag an die DKE zur Beratung im Bereich Normung und Standardisierung, und ein Auftrag an Prof. U. Stimming. Er führte nach dem Ausscheiden von Dr. O. Schneider regelmäßige Besprechungen mit den am Vorhaben beteiligten Vorhaben durch, und beriet diese zu verschiedenen wichtigen Aspekten des Projekts, insbesondere im Bereich des physikalischen Modells.

3. der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit,

Angesichts zunehmender Ressourcenknappheit in der Energieversorgung und des durch CO₂ Emissionen verursachten Klimawandels, wesentlich mitverschuldet durch KFZ mit Verbrennungsmotor, ist eine Mobilitätswende unabdingbar. Einen wesentlichen Baustein stellt die rasche Umstellung auf Elektromobilität dar. Hier wird die Attraktivität immer noch durch relativ geringe Reichweiten der batterieelektrischen Fahrzeuge reduziert, wenn man keine schwere und teure Batterie kaufen möchte. Schnellladung könnte die Akzeptanz beim Käufer erhöhen, stellt aber ein Risiko für die Lebensdauer der Batterie da. Das Ziel des NOVBATCON-Projektes war es, durch Einsatz der Impedanzspektroskopie und Adaptierung der Technik im Hinblick auf schnelle Messungen während des Ladeprozesses und im Betrieb kontinuierlich den Gesundheitszustand der Batterien zu überwachen und durch intelligente Prozeduren eine maximale Lebensdauer der Batterie sicherzustellen. Längere Batterielebensdauern führen auch zu niedrigeren Kosten, und sind

im Hinblick auf Energieverbrauch und Ressourceneffizienz bei der Batterieherstellung relevant. Da Standards beim Betrieb von Fahrzeugen eine wesentliche Rolle spielen, sollte die Rolle von Normung und Standardisierung von Beginn an bei den Forschungsarbeiten mit in die Betrachtungen einbezogen werden.

Alle im Projekt durchgeführten Arbeiten orientierten sich an dem Ziel. Ein Teil der Arbeiten war der Konzeption der Messtechnologie, die für ein Batteriemanagementsystem benötigten Komponenten und Aspekten der IT gewidmet, während umfangreiche experimentelle Arbeiten sich mit dem Verständnis des Impedanzverhaltens der Batterien, dem Einfluss von Alterungsprozessen und somit dem State of Health beschäftigten, im Hinblick auf die Entwicklung eines physikalischen Modells.

4. des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,

Die direkte Verwertung durch die Mitarbeiter des NOVBATON-Projekts erfolgte im Wesentlichen durch Veröffentlichung der Ergebnisse und die Bekanntmachung des Projekts im Rahmen von wissenschaftlichen Veranstaltungen und Publikationen.

Hier sind neben den bereits erfolgten Publikationen weitere Publikationen in Arbeit. Im Rahmen der nicht-wirtschaftlichen Verwertung des Projektes ist insbesondere die Einbindung von Studenten und Doktoranden in das Vorhaben zu nennen. Ein Doktorand der Physik wird seine Promotion in Kürze über die in NOVBATCON bearbeitete Thematik abschließen. Ein Masterstudent der TUM hat seine Arbeit auf dem Projekt erfolgreich durchgeführt.

Posterpräsentationen

Göktug Yesilbas, Aliaksandr Bandarenka; Analysis of the Graphite Electrode Response Obtained in a Two-Electrode Setup Using Electrochemical Impedance Spectroscopy for Initial Stages of

Lithium Intercalation; 32nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 19-22.06.2022, Stockholm, Schweden (Best Poster Award).

Cuili Chen, Göktug Yesilbas, Christine Benning, Zhiqiang Wang, Guofeng Li, Oliver Schneider, Natalia P. Ivleva and Alois Christian Knoll; Post-Mortem Analysis of Anode Degradation Caused by Fast Charging in Lithium-Ion Battery; The 3rd International Symposium on New Energy and Electrical Technology; August 2022 (Best Poster Award).

Vorträge (ohne Projekttreffen und interne Seminare)

Chen, Cuili; Yesilbas, Goktug; Lenz, Alexander; Schneider, Oliver; Knoll, Alois Christian; IECON 2020; 18.10.2020-20.10.2020.

5. des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,

Im Bereich der Batterieforschung und der Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie gibt es kontinuierlich neue Erkenntnisse, die für die Arbeiten relevant sind. Neue Veröffentlichungen erschienen in verschiedenen Bereichen wie dem Modellieren von Batterien im Betriebszustand [79-81], der Untersuchung des Batteriezustands mittels EIS [82-87], der Separierung verschiedener Alterungsmechanismen [88], der Online-Implementierung der EIS [89,90,91], dem Schnellladen von Batterien und den damit verbundenen Herausforderungen [92], und Ansätzen zur Datenauswertung bei EIS-Messungen [93,94].

In [95,96] wurde ein datengesteuerter Ansatz zur Optimierung des Batterieladens vorgeschlagen, der einige neue Forschungsmöglichkeiten bietet. Darüber hinaus ist der in [75] vorgeschlagene bioinspirierte Ansatz ebenfalls neu. Es werden auch Ladeprotokolle vorgeschlagen, die die Optimierung und den Gesundheitszustand berücksichtigen [71].

6. der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 6.

Erfolgte Veröffentlichungen:

Cuili Chen; Zhongbao Wei; Alois Christian Knoll; Charging Optimization for Li-Ion Battery in Electric Vehicles: A Review; IEEE Transactions on Transportation Electrification 8 (2022) 3068 – 3089; doi: 10.1109/TTE.2021.3135525

Marko Kesic, Cuili Chen, Alois Christian Knoll; VDE Fact-Sheet Battery Management Systems, <https://www.vde.com/resource/blob/2105544/731ed20695f9fbf2f66423407554d1c5/fact-sheet-battery-management-system-pdf-file-data.pdf>

Chen, Cuili; Yesilbas, Goktug; Lenz, Alexander; Schneider, Oliver; Knoll, Alois Christian ; Machine learning approach for full impedance spectrum study of Li-ion battery ; IECON 2020 The 46th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society; doi:10.1109/iecon43393.2020.9254622

Eingereicht:

G. Yesilbas et al., A Physical Impedance Model of Initial Stages of Lithium Intercalation into Graphite electrodes for a coin cell assembly

7. Literaturverzeichnis

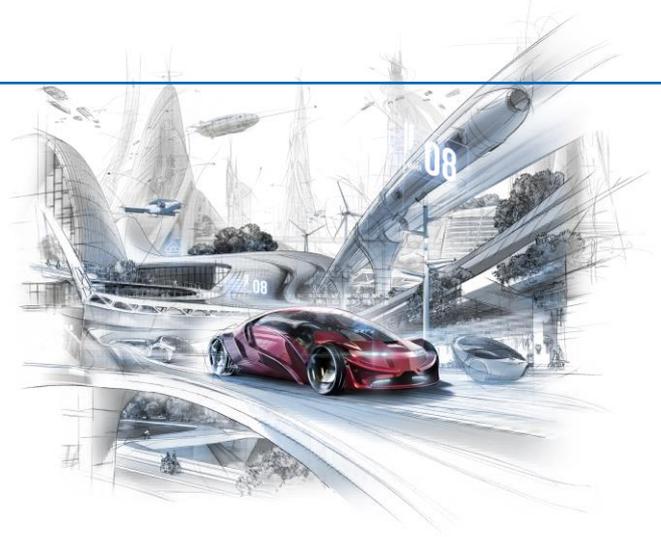
-
- ¹ J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling, and J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (8), 2930 (2000).
- ² M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, **140** (6), 1526 (1993).
- ³ J. Huang, and J. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society*, **163** (9), A1983 (2016).
- ⁴ J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou, and N. Wu, *Journal of The Electrochemical Society*, **162** (4), A585 (2015).
- ⁵ J. Huang, Z. Li, H. Ge, and J. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society*, **162** (13), A7037 (2015).
- ⁶ J. Huang, H. Ge, Z. Li, and J. Zhang, *Journal of The Electrochemical Society*, **161** (8), E3202 (2014).
- ⁷ S. Lueth, U. S. Sauter, and W. G. Bessler, *Journal of The Electrochemical Society*, **163** (2), A210 (2016).
- ⁸ D. Gruet, B. Delobel, D. Sicsic, I. T. Lucas, and V. Vivier, *Electrochimica Acta*, **295**, 787 (2019).
- ⁹ G. Inoue, and M. Kawase, *Journal of Power Sources*, **342**, 476 (2017).
- ¹⁰ S. Buteau, D. C. Dahn, and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (2), A228 (2018).
- ¹¹ S. Gantenbein, M. Weiss, and E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, **379**, 317 (2018).
- ¹² L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, *Journal of Power Sources* **2013**, 226, 272-288.
- ¹³ W. Waag, C. Fleischer, D. U. Sauer, *Journal of Power Sources* **2014**, 258, 321-339.
- ¹⁴ S. Ci, N. Lin, D. Wu, *IEEE Access* **2016**, 4, 1175-1189.
- ¹⁵ A. Eddahech, O. Briat, N. Bertrand, J.-Y. Delétage, J.-M. Vinassa, *Int. J. Electrical Power & Energy Systems* **2012**, 42, 487-494.
- ¹⁶ S. Ci, J. Zhang, H. Sharif, M. Alahmad, in *IEEE GLOBECOM 2007 - IEEE Global Telecommunications Conference*, 10.1109/GLOCOM.2007.201, **2007**, pp. 1043-1047.
- ¹⁷ H. Kim, K. G. Shin, *IEEE Transactions on Industrial Informatics* **2012**, 8, 406-417.
- ¹⁸ T. Kim, W. Qiao, L. Qu, in *2011 Twenty-Sixth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, **2011**, pp. 1382-1387.
- ¹⁹ S. Ci, J. Zhang, H. Sharif, M. Alahmad, in *2012 Twenty-Seventh Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*.
- ²⁰ L. He, L. Kong, S. Lin, S. Ying, Y. Gu, T. He, C. Liu, in *2014 ACM/IEEE International Conference on Cyber-Physical Systems (ICCPS)*, 10.1109/ICCPS.2014.6843711, **2014**, pp. 60-71.
- ²¹ C. Chen; Z. Wei; A. C. Knoll; *IEEE Transactions on Transportation Electrification* **2022**, **8**, 3068 – 3089
10.1109/TTE.2021.3135525
- ²² [H.J. Bergveld](#) (Inventor), V. Pop (Inventor), P.H.L. Notten (Inventor), Apparatus and method for determination of the state-of-charge of a battery when the battery is not in equilibrium, European Patent Specification, WO2008053410.
- ²³ L. M. Wang, D. Lu, Q. Liu, L. Liu and X. L. Zhao, *Electrochim. Acta*, **296**, 1009 (2019).
- ²⁴ R. D. Minter, D. Juarez-Robles, C. Fear, Y. Barsukov, and P. P. Mukherjee, "Three-electrode coin cell preparation and electrodeposition analytics for Lithium-ion batteries," *Journal of Visualized Experiments*, vol. 2018, no. 135, pp. 1–11, 2018, doi: 10.3791/57735.
- ²⁵ M. Berecibar, I. Gandiaga, I. Villarreal, N. Omar, J. Van Mierlo, and P. Van den Bossche, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**, 572 (2016).

-
- ²⁶ X. G. Yang and C. Y. Wang, "Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 402, pp. 489–498, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.069.
- ²⁷ F. An, R. Zhang, Z. Wei, and P. Li, "Multi-stage constant-current charging protocol for a high-energy-density pouch cell based on a 622NCM/graphite system," *RSC Advances*, vol. 9, no. 37, pp. 21498–21506, 2019, doi: 10.1039/c9ra03629f.
- ²⁸ S. S. Zhang, "The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 1385–1391, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.040.
- ²⁹ T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, and K. Sawai, "Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 9, pp. 2490–2498, 1993, doi: 10.1149/1.2220849.
- ³⁰ Qiang Liu, Shuai Li, Senhao Wang, Xianggong Zhang, Sisi Zhou, Ying Bai, Jieyun Zheng, and Xia Lu., "Kinetically Determined Phase Transition from Stage II (LiC₁₂) to Stage I (LiC₆) in a Graphite Anode for Li-Ion Batteries," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, no. 18, pp. 5567–5573, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.8b02750.
- ³¹ S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "Study of the charging process of a LiCoO₂-based Li-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1349–1354, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.087.
- ³² M. Reichert, D. Andre, A. Rösmann, P. Janssen, H.-G. Bremes, D.U. Sauer, S. Passerini, M. Winter, "Influence of relaxation time on the lifetime of commercial lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 45–53, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.053.
- ³³ Z. Wang, C. Yuan, and X. Li, "Lithium Battery State-of-Health Estimation via Differential Thermal Voltammetry with Gaussian Process Regression," *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 7, no. 1, pp. 16–25, 2021, doi: 10.1109/TTE.2020.3028784.
- ³⁴ I. D. Campbell, M. Marzook, M. Marinescu, and G. J. Offer, "How Observable Is Lithium Plating? Differential Voltage Analysis to Identify and Quantify Lithium Plating Following Fast Charging of Cold Lithium-Ion Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 4, pp. A725–A739, 2019, doi: 10.1149/2.0821904jes.
- ³⁵ T. Waldmann, B. I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, "Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review," *Journal of Power Sources*, vol. 384, no. November 2017, pp. 107–124, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.063.
- ³⁶ R. d. Levie, *Electrochimica Acta*, **8**, 751 (1963).
- ³⁷ F. Dinkelacker, P. Marzak, J. Yun, Y. Liang, and A. S. Bandarenka, "Multistage Mechanism of Lithium Intercalation into Graphite Anodes in the Presence of the Solid Electrolyte Interface," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 14063–14069, 2018/04/25 2018, doi: 10.1021/acsami.7b18738.
- ³⁸ C. Savvidis, Onboard impedance diagnostics method of Li-ion traction batteries using pseudo-random binary sequence, in *Department of Electrical Engineering*, Linköpings Universitet, ISY, Linköping University (2015).
- ³⁹ J. Sihvo, D. Stroe, T. Messo and T. Roinila, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 1 (2019).
- ⁴⁰ A. Debenjak, P. Boškoski, B. Musizza, J. Petrovčič and Đ. Juričić, *Journal of Power Sources*, **254**, 112 (2014).
- ⁴¹ B. Ballecks, R. Suresh and R. Rengaswamy, *Comput. Chem. Eng.*, **106**, 421 (2017).
- ⁴² J. M. Amanor-Boadu, A. Guiseppi-Elie, and E. Sánchez-Sinencio, "Search for Optimal Pulse Charging Parameters for Li-Ion Polymer Batteries Using Taguchi Orthogonal Arrays," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 65, no. 11, pp. 8982–8992, 2018, doi: 10.1109/TIE.2018.2807419.
- ⁴³ R. Peng *et al.*, "Switching-based charger with continuously built-in resistor detector (CBIRD) and analog multiplication-division unit (AMDU) for fast charging in Li-Ion battery," in *2013 Proceedings of the ESSCIRC (ESSCIRC)*, 16–20 Sept. 2013 2013, pp. 157–160, doi: 10.1109/ESSCIRC.2013.6649096. [Online].
- ⁴⁴ K. Chung, S. Hong, and O. Kwon, "A Fast and Compact Charger for an Li-Ion Battery Using Successive Built-In Resistance Detection," *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, vol. 64, no. 2, pp. 161–165, 2017, doi: 10.1109/TCSII.2016.2554839.

-
- ⁴⁵ B. D. Valle, C. T. Wentz, and R. Sarpeshkar, "An Area and Power-Efficient Analog Li-Ion Battery Charger Circuit," *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, vol. 5, no. 2, pp. 131-137, 2011, doi: 10.1109/TBCAS.2011.2106125.
- ⁴⁶ H. Joshi and M. S. Baghini, "Versatile Battery Chargers for New Age Batteries," in *2011 International Symposium on Electronic System Design*, 19-21 Dec. 2011 2011, pp. 279-284, doi: 10.1109/ISED.2011.71. [Online].
- ⁴⁷ D. Anseán, M. González, J. C. Viera, V. M. García, C. Blanco, and M. Valledor, "Fast charging technique for high power lithium iron phosphate batteries: A cycle life analysis," *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 9-15, 2013/10/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.044>.
- ⁴⁸ S. Weixiang, V. Thanh Tu, and A. Kapoor, "Charging algorithms of lithium-ion batteries: An overview," in *2012 7th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications (ICIEA)*, 18-20 July 2012 2012, pp. 1567-1572, doi: 10.1109/ICIEA.2012.6360973.
- ⁴⁹ Shabbir Ahmed, Ira Bloom, Andrew N. Jansen, Tanvir Tanim, Eric J. Dufek, Ahmad Pesaran, Andrew Burnham, Richard B. Carlson, Fernando Dias, Keith Hardy, Matthew Keyser, Cory Kreuzer, Anthony Markel, Andrew Meintz, Christopher Michelbacher, Manish Mohanpurkar, Paul A. Nelson, David C. Robertson, Don Scofield, Matthew Shirk, Thomas Stephens, Ram Vijayagopal, Jiucui Zhang, "Enabling fast charging – A battery technology gap assessment," *Journal of Power Sources*, vol. 367, pp. 250-262, 2017/11/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.055>.
- ⁵⁰ M. Abdel-Monem, K. Trad, N. Omar, O. Hegazy, P. Van den Bossche, and J. Van Mierlo, "Influence analysis of static and dynamic fast-charging current profiles on ageing performance of commercial lithium-ion batteries," *Energy*, vol. 120, pp. 179-191, 2017/02/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.110>.
- ⁵¹ P. H. L. Notten, J. H. G. O. h. Veld, and J. R. G. v. Beek, "Boostcharging Li-ion batteries: A challenging new charging concept," *Journal of Power Sources*, vol. 145, no. 1, pp. 89-94, 2005/07/04/ 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.038>.
- ⁵² Y. Luo, Y. Liu, and S. Wang, "Search for an optimal multistage charging pattern for lithium-ion batteries using the Taguchi approach," in *TENCON 2009 - 2009 IEEE Region 10 Conference*, 23-26 Jan. 2009 2009, pp. 1-5, doi: 10.1109/TENCON.2009.5395823.
- ⁵³ Y. Liu, C. Hsieh, and Y. Luo, "Search for an Optimal Five-Step Charging Pattern for Li-Ion Batteries Using Consecutive Orthogonal Arrays," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 26, no. 2, pp. 654-661, 2011, doi: 10.1109/TEC.2010.2103077.
- ⁵⁴ A. B. Khan, P. Van-Long, N. Thanh-Tung, and C. Woojin, "Multistage constant-current charging method for Li-Ion batteries," in *2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific)*, 1-4 June 2016 2016, pp. 381-385, doi: 10.1109/ITEC-AP.2016.7512982.
- ⁵⁵ A. B. Khan and W. Choi, "Optimal Charge Pattern for the High-Performance Multistage Constant Current Charge Method for the Li-Ion Batteries," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Article vol. 33, no. 3, pp. 1132-1140, 2018, Art no. 8279502, doi: 10.1109/TEC.2018.2801381.
- ⁵⁶ F. R. Xue, Z. Ling, Y. B. Yang, and X. P. Miao, "Design and Implementation of Novel Smart Battery Management System for FPGA Based Portable Electronic Devices," (in English), *Energies*, Article vol. 10, no. 3, p. 14, Mar 2017, Art no. 264, doi: 10.3390/en10030264.
- ⁵⁷ T. T. Vo, X. Chen, W. Shen, and A. Kapoor, "New charging strategy for lithium-ion batteries based on the integration of Taguchi method and state of charge estimation," *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 413-422, 2015/01/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.108>.
- ⁵⁸ F. B. Spingler, W. Wittmann, J. Sturm, B. Rieger, and A. Jossen, "Optimum fast charging of lithium-ion pouch cells based on local volume expansion criteria," *Journal of Power Sources*, vol. 393, pp. 152-160, 2018/07/31/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.095>.
- ⁵⁹ H. Lv, X. Huang, and Y. Liu, "Analysis on pulse charging–discharging strategies for improving capacity retention rates of lithium-ion batteries," *Ionics*, vol. 26, no. 4, pp. 1749-1770, 2020/04/01 2020, doi: 10.1007/s11581-019-03404-8.
- ⁶⁰ F. Savoye, P. Venet, S. Pelissier, M. Millet, and J. Groot, "Impact of periodic current pulses on Li-ion batteries lifetime in vehicular application," *International Journal of Electric and Hybrid Vehicles*, vol. 7, p. 323, 01/01 2015, doi: 10.1504/IJEHV.2015.074670.

-
- ⁶¹ F. P. Savoye, P. Venet, M. Millet, and J. Groot, "Impact of Periodic Current Pulses on Li-Ion Battery Performance," (in English), *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, no. 9, pp. 3481 - 3488, 2012-09 2012, doi: 10.1109/tie.2011.2172172.
- ⁶² S. Cho, I. Lee, J. Baek, and G. Moon, "Battery Impedance Analysis Considering DC Component in Sinusoidal Ripple-Current Charging," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 63, no. 3, pp. 1561-1573, 2016, doi: 10.1109/TIE.2015.2497661.
- ⁶³ L. Chen, S. Wu, D. Shieh, and T. Chen, "Sinusoidal-Ripple-Current Charging Strategy and Optimal Charging Frequency Study for Li-Ion Batteries," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 60, no. 1, pp. 88-97, 2013, doi: 10.1109/TIE.2012.2186106.
- ⁶⁴ A. Bessman *et al.*, "Challenging Sinusoidal Ripple-Current Charging of Lithium-Ion Batteries," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 65, no. 6, pp. 4750-4757, 2018, doi: 10.1109/TIE.2017.2772160.
- ⁶⁵ H. Z. Z. Beh, G. A. Covic, and J. T. Boys, "Effects of pulse and DC charging on lithium iron phosphate (LiFePO₄) batteries," in *2013 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, 15-19 Sept. 2013 2013, pp. 315-320, doi: 10.1109/ECCE.2013.6646717.
- ⁶⁶ B. Y. L. Zhen Guo, Xinping Qiu, Lanlan Gao, Changshui Zhang, "Optimal charging method for lithium ion batteries using a universal voltage protocol accommodating aging," *Journal of Power Sources*, vol. 274, p. 957e964, 2015.
- ⁶⁷ C. P. Zhang, J. C. Jiang, Y. Gao, W. G. Zhang, Q. J. Liu, and X. S. Hu, "Charging optimization in lithium-ion batteries based on temperature rise and charge time," (in English), *Appl. Energy*, Article vol. 194, pp. 569-577, May 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.10.059.
- ⁶⁸ L. Patnaik, A. Praneeth, and S. S. Williamson, "A Closed-Loop Constant-Temperature Constant-Voltage Charging Technique to Reduce Charge Time of Lithium-Ion Batteries," (in English), *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Article vol. 66, no. 2, pp. 1059-1067, Feb 2019, doi: 10.1109/tie.2018.2833038.
- ⁶⁹ K. Liu, C. Zou, K. Li, and T. Wik, "Charging Pattern Optimization for Lithium-Ion Batteries With an Electrothermal-Aging Model," *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, vol. 14, no. 12, pp. 5463-5474, 2018, doi: 10.1109/TII.2018.2866493.
- ⁷⁰ K. V. Kordesch, "Charging method for batteries, using the resistance-free voltage as endpoint indication," *J. Electrochem. Soc.*, 10.1149/1.2404394 vol. 119, no. 8, pp. 1053-5, // 1972, doi: 10.1149/1.2404394.
- ⁷¹ C. E. Aimo and P. A. Aguirre, "Lithium-ion whole-cell design and charging protocol optimization within safe operating conditions," *J. Energy Storage*, Article vol. 30, 2020, Art no. 101515, doi: 10.1016/j.est.2020.101515.
- ⁷² X.-G. Yang and C.-Y. Wang, "Understanding the trilemma of fast charging, energy density and cycle life of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 402, pp. 489-498, 2018/10/31/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.069>.
- ⁷³ X. Hu, Y. Zheng, X. Lin, and Y. Xie, "Optimal Multistage Charging of NCA/Graphite Lithium-Ion Batteries Based on Electrothermal-Aging Dynamics," *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 6, no. 2, pp. 427-438, 2020, doi: 10.1109/TTE.2020.2977092.
- ⁷⁴ C. Chen, G. Yesilbas, A. Lenz, O. Schneider, and A. C. Knoll, "Machine learning approach for full impedance spectrum study of Li-ion battery," in *IECON 2020 The 46th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, 18-21 Oct. 2020 2020, pp. 3747-3752, doi: 10.1109/IECON43393.2020.9254622.
- ⁷⁵ G.-J. Chen, Y.-H. Liu, S.-C. Wang, Y.-F. Luo, and Z.-Z. Yang, "Searching for the optimal current pattern based on grey wolf optimizer and equivalent circuit model of Li-ion batteries," *J. Energy Storage*, p. 101933, 2020/10/05/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101933>.
- ⁷⁶ A. Hentunen, T. Lehmuspelto, and J. Suomela, "Time-Domain Parameter Extraction Method for Thévenin-Equivalent Circuit Battery Models," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 29, no. 3, pp. 558-566, 2014, doi: 10.1109/TEC.2014.2318205.
- ⁷⁷ J. Jiang, C. Zhang, J. Wen, W. Zhang, and S. M. Sharkh, "An Optimal Charging Method for Li-Ion Batteries Using a Fuzzy-Control Approach Based on Polarization Properties," *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 62, no. 7, pp. 3000-3009, 2013, doi: 10.1109/TVT.2013.2252214.

-
- ⁷⁸ G.-J. Chen, Y.-H. Liu, and K.-C. Ho, "A novel charging algorithm for lithium-ion batteries based on enumeration-based model predictive control," *IEEE Access*, vol. PP, pp. 1-1, 07/13 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.3008895.
- ⁷⁹ M. Varini, P. E. Campana and G. Lindbergh, Fall Meeting and Exhibit of the European-Materials-Research-Society (E-MRS), SEP 17-20, 2018, Warsaw Univ Technol, Warsaw, POLAND, **25** (2019).
- ⁸⁰ S. P. Rangarajan, Y. Barsukov and P. P. Mukherjee, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A2131 (2019).
- ⁸¹ D. Burzyński and L. Kasprzyk, *E3S Web Conf.*, **108**, 01017 (2019).
- ⁸² S. Zhu, X. Sun, X. Gao, J. Wang, N. Zhao and J. Sha, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **855**, 113627 (2019).
- ⁸³ X. Wang, X. Wei and H. Dai, *J. Energy Storage*, **21**, 618 (2019).
- ⁸⁴ Y. Abe, N. Hori and S. Kumagai, *Energies*, **12**, 4507 (2019).
- ⁸⁵ K. Qian, B. Huang, A. Ran, Y.-B. He, B. Li and F. Kang, *Electrochim. Acta*, **303**, 183 (2019).
- ⁸⁶ A. Yang, Y. Wang, F. Yang, D. Wang, Y. Zi, K. L. Tsui and B. Zhang, *Journal of Power Sources*, **443**, 227108 (2019).
- ⁸⁷ J. Tian, R. Xiong and Q. Yu, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **66**, 1576 (2019).
- ⁸⁸ P. Shafiei Sabet and D. U. Sauer, *Journal of Power Sources*, **425**, 121 (2019).
- ⁸⁹ D. Sauer, G. Fuchs, D. Jöst, M. Kuipers, F. Ringbeck, L. Willenberg and H. Zappen, Challenges for battery system and battery management designs for highly reliable & ultra-fast charging applications (2019).
- ⁹⁰ M. R. Khalid, M. S. Alam, A. Sarwar and M. S. Jamil Asghar, *eTransportation*, **1**, 100006 (2019).
- ⁹¹ J. Sieg, J. Bandlow, T. Mitsch, D. Dragicevic, T. Materna, B. Spier, H. Witzenhausen, M. Ecker and D. U. Sauer, *Journal of Power Sources*, **427**, 260 (2019).
- ⁹² T. N. Gücin and L. Ovacik, *IEEE Transactions on Power Electronics*, 1 (2019)
- ⁹³ M. Talha, F. Asghar and S. H. Kim, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **44**, 1869 (2019).
- ⁹⁴ R. R. Richardson, C. R. Birkl, M. A. Osborne and D. A. Howey, *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, **15**, 127 (2019).
- ⁹⁵ P. M. Attia *et al.*, "Closed-loop optimization of fast-charging protocols for batteries with machine learning," *Nature*, vol. 578, no. 7795, pp. 397-402, 2020/02/01 2020, doi: 10.1038/s41586-020-1994-5.
- ⁹⁶ A. Bhowmik and T. Vegge, "AI Fast Track to Battery Fast Charge," *Joule*, vol. 4, no. 4, pp. 717-719, 2020/04/15/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.016>.



Battery-Management-Systems

With an increasing share of fluctuating renewable energies, the need for storage technologies is growing and the demand for reliable and safe energy storage systems is ever more increasing. In parallel, driven by the set global climate goals, the transformation of the mobility sector away from combustion engines to battery electric solutions such as the Battery-Electric-Vehicle is the key driver for the rapidly rising battery demand. The field of application for batteries is wide-ranging and the demands on them are constantly increasing. In order to meet the necessary requirements and to ensure a safe operation, battery management systems are an indispensable part of the application. The primary task of the battery management system (BMS) is to protect the individual cells of a battery and to increase the lifespan as well as the number of cycles. This is especially important for lithium-ion technology, where the batteries must be protected against overcharging and over-temperature to prevent the destruction of the cell. Necessary performance characteristics of new accumulators can only be achieved by intelligent battery management systems.

■ Marko Kesic

Project manager Mobility VDE DKE

Phone +49 69 6308-417

marko.kesic@vde.com

■ Cuili Chen

Postdoc in Informatik VI at TUM

Phone +49 89 289 18073

cui.li.chen@tum.de

■ Alois Christian Knoll

Head of Informatik VI at TUM

Phone +49 89 289 18104

knoll@mytum.de

Batteries are the key technology for the energy transition

The energy storage market

Energy and environmental issues have long been a challenge for the global industry. In recent years, the grim energy and environmental situation around the world have accelerated the strategic shift in transport and energy technology, triggering a global upsurge in the development of alternative propulsion- and energy storage.

Batteries are one of the most important key technologies for a wide range of applications from consumer electronics to electric vehicles and stationary power storage for the energy transition e.g., decentralized energy systems. This is also shown by the exponential growth of the market for lithium-ion batteries (LIBs), from less than 2 GWh in 2000 to more than 200 GWh in 2020. The outlook for 2030 is between 1,500 and 6,000 GWh (optimistic) and for 2040 up to 10,000 GWh, of which the e-mobility sector accounts for around 80%. Clearly, e-mobility already is and will be the key driver of the battery market.

Since its market introduction in 1991, the rechargeable LIB has been able to increase its performance characteristics in several development cycles and, within a decade, has displaced the nickel-metal hybrid technology (Ni-Mh) that dominated until then. LIBs are currently sharing almost a 50% market split with lead-acid-batteries (LABs).

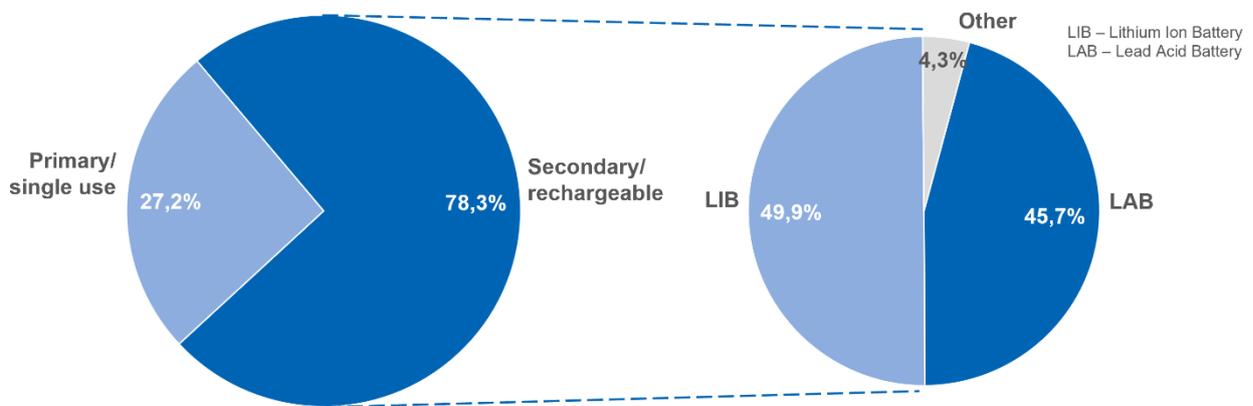


Figure 1: Global Battery Market-Share (2019)
 [Technavio: London, UK, 2020, Global Secondary Battery Market 2020–2024]

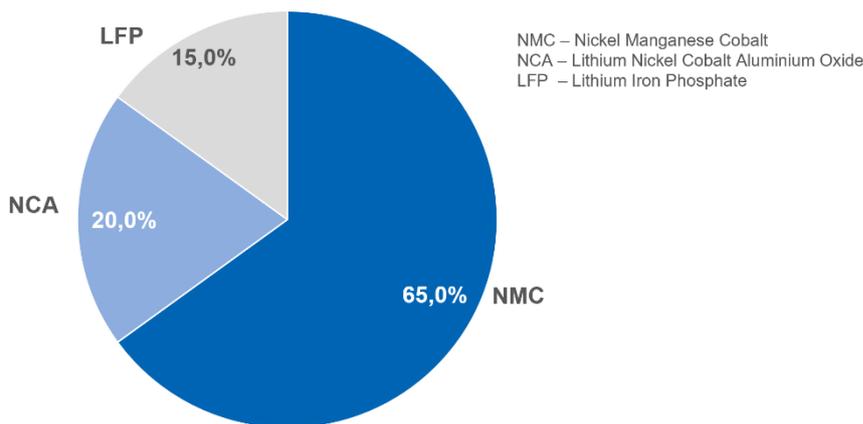


Figure 2: Market-Share of LIB in Battery Electric Vehicle (BEV) by cathode chemistry (2020), [BloombergNEF, 2021]

To improve the performance of future LIBs, researchers in the field of electrochemistry have further explored LIBs in terms of the electrochemical mechanism, including the effects of temperature, voltage, current, and aging on battery performance, the influence of overcharging, over-discharging, over-current, and overheating, and so forth.

The current generation of rechargeable (secondary) batteries impresses with long runtimes, fast charging intervals, high energy density (high cell voltages and capacities), and a barely noticeable self-discharge at operating temperatures of -20°C to +60°C. Commercially available lithium-ion cells are based on a combination of transition metal-based cathodes, liquid electrolytes, and carbon or Titanate-based anodes.

The market share of BEVs batteries by cathode chemistries in 2020 can be seen in Figure 2. Batteries cells with a cathode made of lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC), lithium nickel cobalt aluminum oxide (NCA), lithium iron phosphate (LFP), and a graphite anode are the most widely used. With these cell types, average cell voltages of 3.6 to 4 V can be achieved. Figure 3 compares the NMC, NCA, and LFP-based battery cells regarding their cost, safety, specific power, specific energy, and lifespan (0 is the worst, 4 is the best).

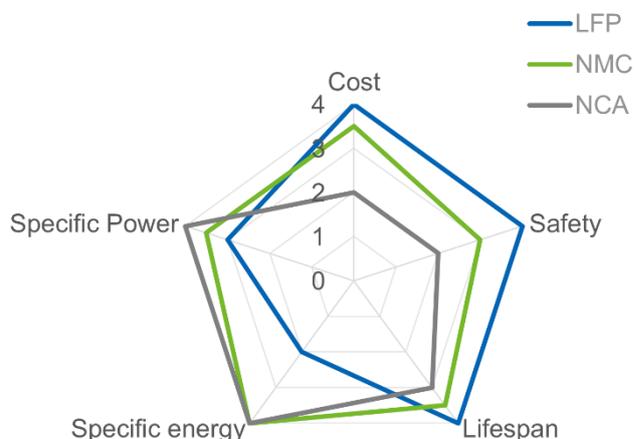


Figure 3: Comparison of different cells by cathode material, based on [Gaizka Saldaña, JoséIgnacio San Martín, 2019, Analysis of the Current Electric Battery Models for Electric Vehicle Simulation] [Nikola Vekic, 2020, Lithium-Ionen-Batterien für die Elektromobilität]

Application in BEV

The use case of a BEV sets high requirements to the battery technology due to the broad and specific requirements. In general, goals for a powertrain system in BEVs are: excellent **safety**, high **specific energy**, high **specific power**, good **temperature characteristics**, long **lifespan**, low **cost**, no **maintenance**, low **self-discharge**. With regards to a closed value chain and a sustainable future, the focus has shifted to minimal **environmental impact** as well as good **recoverability** and **recyclability**. In BEV, the specific energy determines the overall **driving performance** in the all-electric drive mode; the specific power determines the **vehicle dynamics**, such as the maximum acceleration/climbing-ability and the maximum vehicle speed; the cycle life (number of charge/discharge cycles) and the cost of the battery-system have a direct impact on the manufacturing and operating costs. For a long time, battery technology has been a bottleneck in the BEV development, the challenge of today's development is to achieve all of these goals **simultaneously**.

Although LIBs are widely used in portable devices with their superior performance, they have limitations in the application of BEVs, the main reasons are summarized below.

1. To achieve the required power and energy level, a large number of large-capacity batteries must be used in BEVs through series and parallel connections. Unlike a single battery, grouping management in a battery pack also requires more advanced technology.
Common arrangements are specified by the manufacturer. e.g.: Tesla 74P6S = 74 in parallel, six in series.
2. **Heavy dynamic load** due to high working currents and extreme current fluctuation. During acceleration and braking, battery current is high (maximal value over 350 A) and changes rapidly (the time to change from 300 to 0 A is <0.5 s).
3. **Limited space** increases the difficulty of the conceptual- and cooling-design as well as the assembly process. If the battery operates in a locally fluctuating, high-temperature environment for a long period of time, the decrease of the battery capacity will be accelerated, and inconsistencies of the battery pack may occur which may result in a thermal runaway causing a safety risk.

In addition, a compromise between cost, lifespan, performance and efficiency must always be made in the design. To meet the requirements described and to achieve these necessary performance targets, more complex consideration of the battery system and the management of many cells in the network is necessary.

Significance of BMS

Mostly, large battery packs consist of multiple modules. These modules are constructed from cells, which are connected in series and/or in parallel. The cell is the smallest unit. In general, the battery pack is monitored and controlled with a board which is called the Battery Management System (BMS).

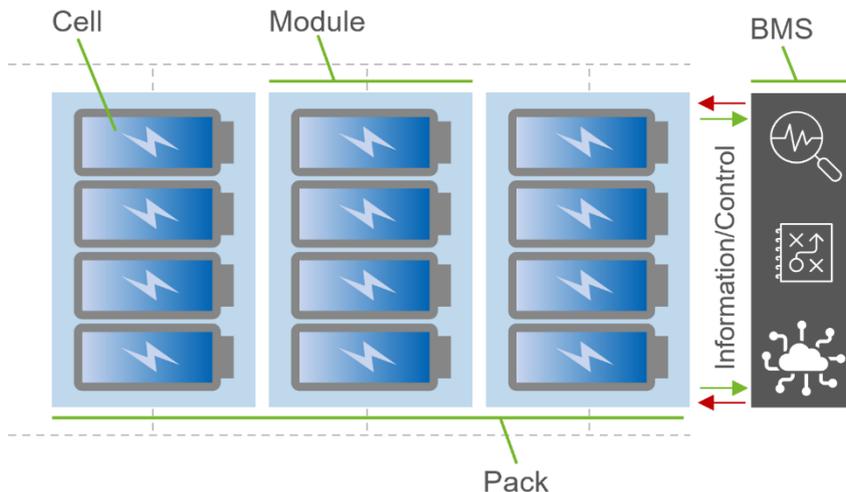


Figure 4: conceptual battery design

The technical specification of the manufacturer determines only the battery performance under specified conditions. During the operating process, the battery parameters are always changing with the operating environment, working conditions, and aging conditions. Therefore, in order to avoid misuse, unreasonable and possibly dangerous use, the control strategy of the batteries must be in accordance with the change of the battery parameters. Battery management technology aims to optimize this use.

- **First**, this technology aims to avoid misuse and wrong/dangerous use and extend the life of the batteries.
- **Second**, it can detect/estimate the condition of the battery in time.
- **Third**, it should maximize the performance of the battery to ensure that the vehicle can be operated efficiently and driven comfortably.

Condition monitoring

Condition monitoring as a key function of a BMS is realized by measurement of the major parameters, voltage, current, and temperature.

- **Voltage measurement:** Normally, cell voltage and pack voltage are measured in a battery pack. The voltage is measured with analog to digital converters. Important criteria include sampling rate, accuracy, and isolation.
- **Current measurement:** Depends on the design, cell current and pack current can be measured in a BMS. The current measurement is achieved with shunt resistors or Hall-sensors.
- **Temperature measurement:** Cell temperature and pack temperature are measured by NTC-thermistors. In general, the measurements indicate the surface temperature.

Voltage, current, temperature measurements are then transmitted to other functional units of the BMS for state estimation, protection, and so on.

State determination

State of Charge – SOC

The State of Charge (SOC) in electric vehicles is the key battery state indicator and has a similar function to the fuel gauge in traditional combustion cars. In general, the SOC is defined as the ratio of the amount of charge (Coulomb in Ah) that can be discharged from the battery (Q_{Act}) over the total charge when fully charged Q_{max} :

$$SOC = \frac{Q_{Act}}{Q_{Max}} \times 100\%$$

Thus, the SOC is indicated as a percentage of the fully charged state.

The SOC provides information for optimizing the operation of a vehicle during driving, improving the utilization rate of the battery capacity and energy, allowing the application to make rational control strategies to save energy, and preventing overcharging or over-discharging hence ensuring safety and durability of the battery. There are several methods for determining the SOC, that can be clustered into two categories: (i) direct measures, which can be divided into offline approach (where the battery is fully discharged from the current state to derive the SOC) and online approach (for instance, Coulomb counting), and (ii) indirect measures which include look-up table based approaches (OCV-SOC mapping), model-based approaches (for instance, Kalman Filters), and data-driven approaches (for instance, Neural Network).

State of Health – SOH

A battery's state of health (SOH) is an abstract concept that attempts to reduce the complex phenomena of battery degradation to a simple metric indicating how far the battery has progressed from the beginning of life to the end of life.

There are mainly two indicators for SOH estimation, namely, capacity C and internal battery resistance R_{int} . In general, a 20% reduction in capacity is treated as the end of life (EoL) of the battery. The SOH can then be defined as:

$$SOH = 1 - \frac{C_{BoF} - C}{0.2 \times C_{BoF}} \times 100\%$$

where C_{BoF} is the battery capacity at the beginning of life. C is the current battery capacity. $0 \leq SOH \leq 1$, the battery is fresh if $SOH=1$, and vice versa.

Another method is to use internal battery resistance R_{int} which is normally measured by carrying out the hybrid pulse power characterization test. Normally, double or triple of the initial R_{int} is considered to be the battery's EoL.

Protection

Safe Operation Area (SOA)

The Safe Operation Area (SOA) of Li-ion cells is determined by the operation range regarding temperature, voltage, and current. For Li-ion cells, the safe operating temperature varies from -20°C to 60°C and the safe operating voltage ranges from usually slightly below 2V to about 4V as shown in the figure below. For most Li-ion cells, the charging/discharging current rates are within the range of 0C to 20C depending on the battery chemistry and it is common that discharging current boundaries are higher than the charging current boundary. However, the charging/discharging current rates are also bounded by the operating temperature. Thus, the SOA is mainly illustrated with boundaries from temperature and voltage as shown in the figure below. If the terminal voltage goes too high or too low, there would be degradation like dendrites formation and anode dissolution. If the temperature is too high, the battery might break down, release heat, and eventually go to thermal runaway. If the temperature is too low, it might cause cathode damage, short circuit, or lithium plating.

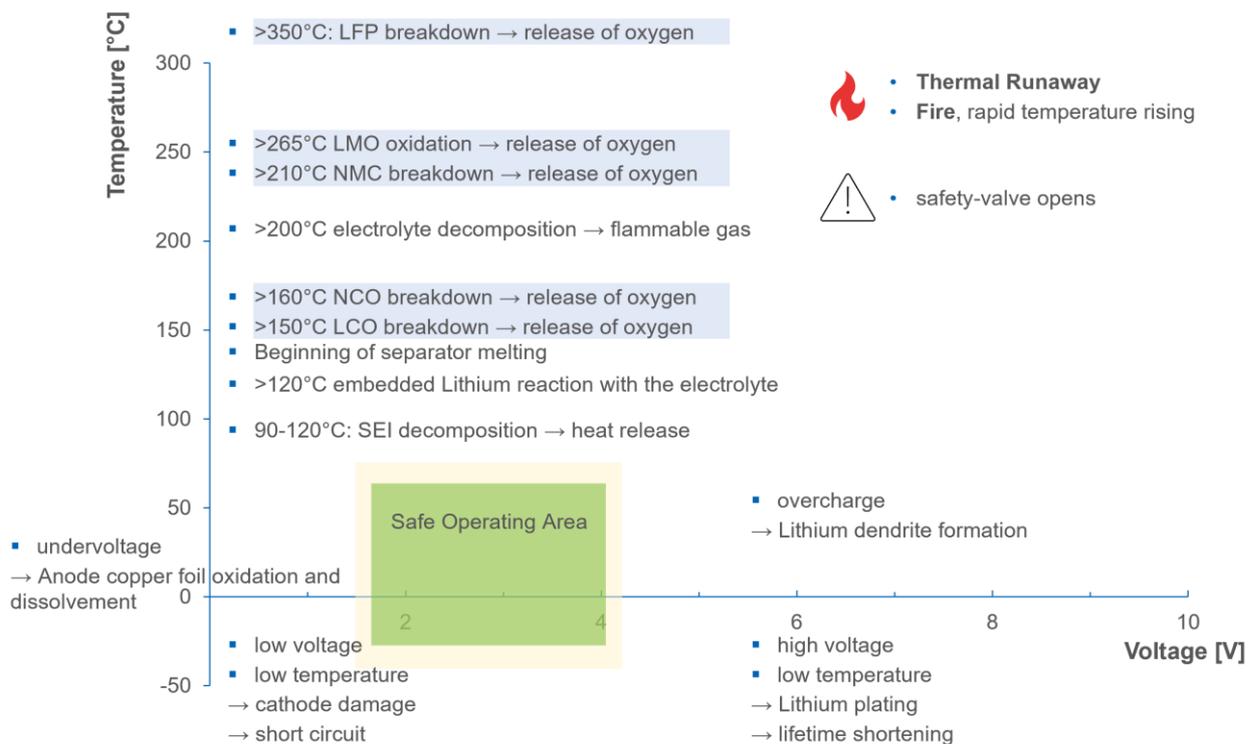


Figure 5: Safe Operating Area of LIBs,

based on [Hossain Lipu, 2018, A review of state of health and remaining useful life estimation methods for lithium-ion battery in electric vehicles]

To ensure the cells are operating within SOA, there are mainly three protections required, overcharge/discharge protection, over current protection, and temperature protection. Potential consequences are illustrated including the corresponding countermeasures.

What is the **C-rate**?

The C-rate is a **measure of the rate at which a battery is charged/discharged relative to its maximum capacity**. A 1C rate means that the discharge current will discharge the entire battery in 1 hour.

Over charge/discharge protection

■ Potential consequences

- Li-ion cells are quickly damaged and can go into flames if overcharged beyond certain voltages.
- Most Li-ion cells will be damaged if they are charged/discharged above or below certain voltages.

■ Countermeasures

- Prevent the voltage of a cell from dropping below a limit by stopping the discharge current or by prompting it to stop.
- Prevent the voltage of a cell from exceeding a limit by stopping the charge current or requesting it to stop. This is a safety issue for all Li-ion cells.

Over-current protection

■ Potential consequences

- The lifespan of Li-ion cells is shortened if they are discharged at a very high current or charged too quickly.
- Li-ion cells can be damaged if operated at high pulse currents for more than a few seconds.

■ Countermeasures

- Prevent the charge current from exceeding a limit (this varies with cell voltage, cell temperature and previous current) by reducing the current or stopping it directly.
- Prevent the discharge current from exceeding a limit as described in the previous point.

Temperature protection

■ Potential consequences

- Lifespan is drastically reduced if they are discharged outside a certain temperature range or charged outside an even narrower temperature range.
- Li-ion cells can thermally run away and ignite if they exceed a safe temperature.

■ Countermeasures

- Prevent the temperature of a cell from exceeding a limit by stopping the battery current directly, requesting it to stop, or requesting it to cool.

Thermal Management

Thermal management of Li-ion batteries needs special attention for better performance, high efficiency, long life, and safer operation. If the heat generated in the battery cell is not removed properly, the temperature rise triggers further heat-generating exothermic reactions (e.g. electrolyte decomposition/burning). This results in increased battery cell temperature, which causes a thermal runaway situation. Sometimes the thermal runaway situation may not arrive, but battery capacity degrades undoubtedly by continuously operating at high temperatures, i.e., above 50°C. Therefore, the heat generated in the battery cell should be adequately removed, adopting an effective cooling mechanism.

The temperature range of Li-Ion cells is better than for other chemistry's but is still worse than what is required by many applications (such as the automotive environment: -40 to +85°C). Therefore, some applications require thermal management of the pack.

The most important function of the thermal management system is to maintain a safe operating temperature range and a uniform temperature distribution within the battery cell, module, and pack at high charge/discharge rates and extreme external environmental conditions. A state-of-the-art thermal management system has the following four essential functions:

- i. cooling to remove heat from the battery
- ii. heating to improve the battery temperature when the temperature is too low
- iii. insulation to prevent sudden temperature change of battery
- iv. ventilation to exhaust hot gases from the battery

These functions have to be achieved under design aspects and frameworks like compactness, lightness, low cost, high reliability, easy maintenance and easy packing, making the implementation more so difficult and costly

An indication of the effects on the battery capacity can be seen in the picture below.

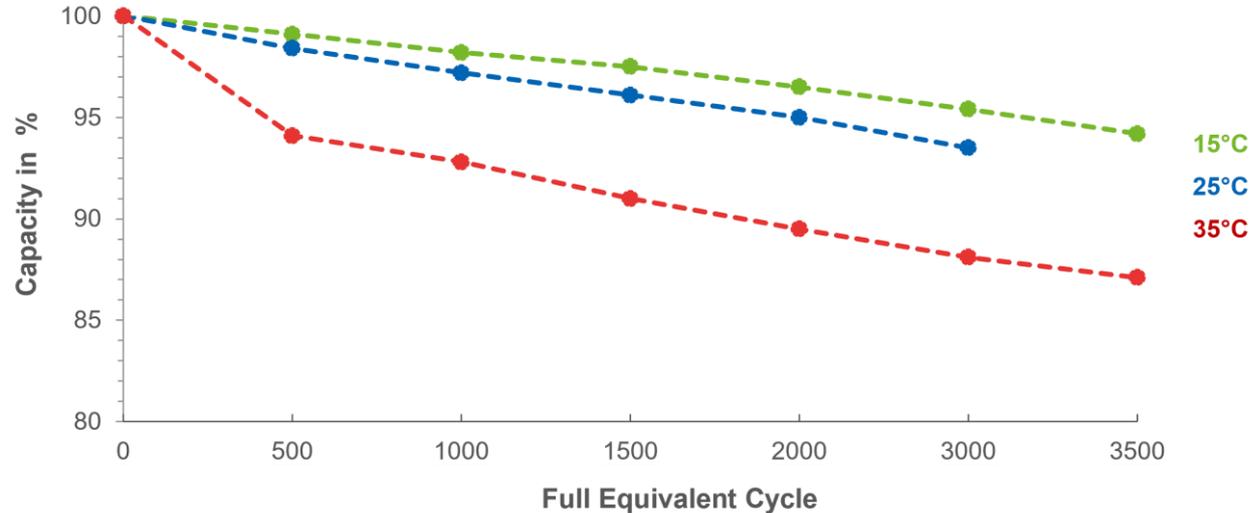


Figure 6: Long-term cycling: Temperature dependency, based on [Sandia National Laboratories, 2019]

Energy management

To operate the batteries correctly over time, an energy management system is necessary. There are mainly two tasks to fulfill for the energy management, balancing and charging/discharging. By fulfilling these two tasks, the energy management system makes sure that the battery works with its full potential.

Balancing

Balancing is the term used for the process of bringing the SOC levels of cells in a battery closer to each other, to maximize the battery's capacity. Balancing leaves room for more charge, without overcharging/discharging the most charged cell. The final goal of the balancing process is to bring all connected single cells to the same SOC. Without proper management, battery imbalance will not correct itself over time.

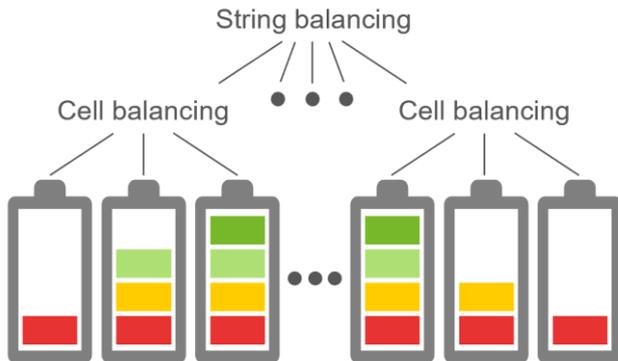


Figure 7: Concept of cell-balancing;

based on [Ming Liu, Yanan Chen, Youssef Elasser and Minjie Chen, 2021, Dual Frequency Hierarchical Modular Multi-layer Battery Balancer Architecture]

The weakest cell determines the behavior of the entire battery system.

Balancing can be:

- **Passive:** energy is removed from the most charged cell and is wasted in heat; or
- **Active:** energy is transferred between cells and therefore it is not wasted

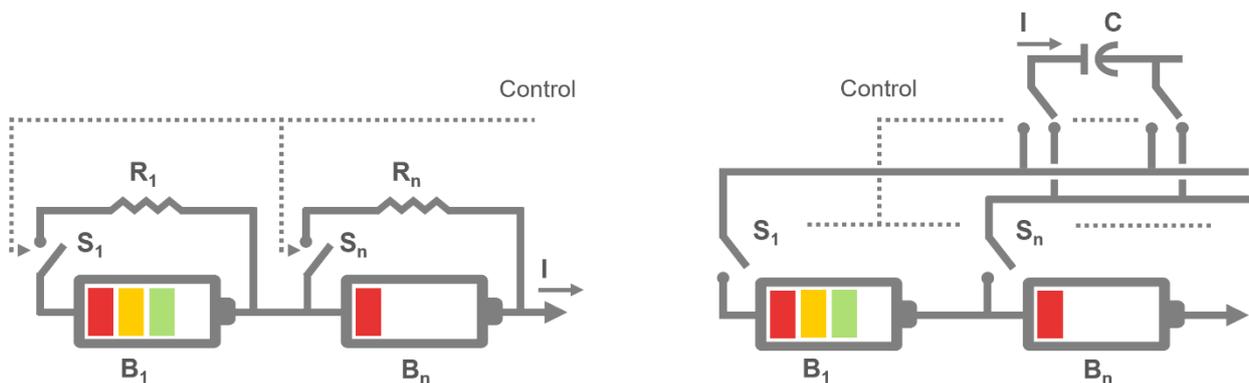


Figure 8: passive balancing (left) and active balancing (right),

illustration based on [Stephen W. Moore, 2001, A Review of Cell Equalization Methods for Lithium-Ion & Lithium Polymer Battery Systems]

Without balancing, the battery would age faster and produce less energy. These problems would reduce the electric range of electric vehicles and the lifetime of the battery.

Charging/Discharging

The SOC has a significant impact on battery life. Each battery has a specific number of charging and discharging cycles depending on its used chemistry and depending on the SOC ranges the battery is used in. BMS must check for the most efficient way for charging and discharging procedures. Additionally, a BMS must maintain the proper SOC so that the battery lifetime will be maximized. To ensure management in this area, BMS performs the following tasks:

Control the charging current, turn on/off active switches between the pack and load/charger, run the pre-charge sequence, set dynamic power limits, and conduct active and passive balancing.

LIBs are generally charged with a Constant Current-Constant Voltage (CC-CV) or Constant Power-Constant Voltage (CP-CV) approach. These are the most popular approaches in practical application. However, due to the long charging time and the unique characteristic in each charging phase, researchers intend to find the optimized charging profile. So far, a number of profiles have been investigated including Boost Charging (BC), Multi-stage Constant Current (MCC) charging, Pulse Wave (PW) charging, Sinusoidal Wave (SW) charging. A combination of these profiles forms the complete battery charging protocol. **BC**: During BC, the battery voltage is kept at V_{Bst} , while the current drops rapidly with the maximum current limits to V_{Max} . **MCC**: MCC charging generally consists of two or more CC stages and each stage is assigned a different current value. **PW**: PW charging refers to the charging process in which a square wave is used. **SW**: SW charging uses a sinusoidal current with a DC bias.

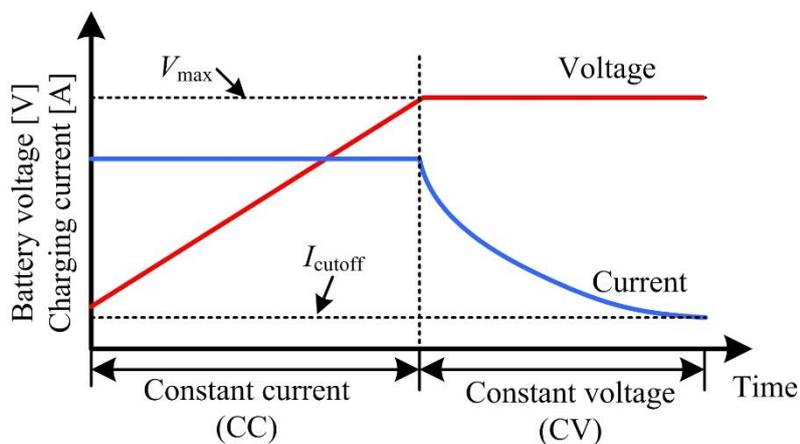


Figure 10: Charging concept of CC-CV

Communication

The communication unit can be divided into two parts according to its function dedicated circuit and data link. There are two kinds of dedicated circuits, one for analog signal and the other for digital signal. The data link is referred to different ways of communication, for example, wired communication like RS232, Controller Area Network (CAN), and Ethernet, wireless communication like Bluetooth. The communication unit includes the communication of BMS with other units inside and outside the BEVs. Communication function within EVs can be realized with RS232, CAN (widely employed due to its fast speed, reliable data transmission), and Bluetooth. This kind of BMS communication includes functions like sending signals to the BEV control part to adjust the output power, change the charging conditions, and so on. The communication with the device outside BEVs is generally realized with Ethernet. This is mainly used for remote control and monitoring.

Data-Acquisition

Battery management systems gather and maintain information about the environmental conditions that the batteries have been exposed to during their lifetime. Battery suppliers as well as the end-user are interested in the dependency of battery longevity and performance on the operating history, and, therefore, storage of this type of data is expected to be part of modern battery management system requirements. Typical values stored are, voltage, current, resistance, SOC, SOH, temperature, total time in service, amp-hour and watt-hour throughput, Charge/Discharge-Cycles, max- and min current. The introduction of Big-Data acquisition and evaluation can generate a deeper under-

standing of the batteries' behavior over the complete lifetime as well as make a comparison between batteries of the same type produced in different places, times, and suppliers. Hence, determine single or systematic errors of batteries installed in the field. Challenges in implementing such systems are the sensitive customer data that need to be addressed and usage of these may have to be regulated dependently.

Standards

Well-designed battery management is critical for the safety and longevity of batteries. Due to the market penetration and performance value increase of electrified systems in stationary systems as well as in the e-mobility sector e.g. road vehicles, there is a trend to equip these systems with increasingly powerful BMS. These systems address both the described safety requirements and new requirements in the area of digitalization and sustainability, such as data collection and analysis of collected characteristic values over the lifetime of e.g., the battery of electric vehicles and their battery systems as well as reuse after reaching the first life cycle or the use case of Second Life. Battery management thus plays an essential role beyond the entire product life cycle and can enable the safe and sustainable use of batteries. To this end, it is necessary to set requirements for the system that define a minimum standard for BMS in terms of functionality, safety, robustness against environmental influences, interfaces, data security, and other factors. Furthermore, test procedures should be standardized to make performance comparisons based on a transparent metric. For this reason, it is important to set standards that systematically define the current state of the art transparently and thus help to leverage further economies of scale for battery management systems a set one further milestone for the necessary circular economy.

The VDE (VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V.) promotes the interests of German industry and science at national, European and international level. The DKE (DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE) focuses primarily on electrotechnical safety aspects and consumer protection. In the standardization committees, experts discuss and deliberate on the issues of tomorrow and jointly discuss how Germany can assert itself as a business location in international competition. These activities include, for example, the work of the committee DKE/K 371 "Accumulators", as a mirror committee to CLC/TC 21X "Secondary cells and batteries" and IEC/TC 21 und IEC/SC 21A. This includes standards for all secondary cells and batteries related to the product (sizing and performance), safety (including labeling and marking), testing, and safe use (installation, operation, and maintenance) regardless of design, application, or configuration (Hybrid, Standalone, Modular).

Outlook & Conclusion

Batteries are a fast-growing industry that offers Europe enormous economic opportunities in the race for zero-emission road transport and towards a climate-neutral society. Due to difficult, inaccurate, and reactive monitoring of batteries, the secured range usually must be limited significantly to ensure reliability and safety. This makes battery utilization inefficient and does not provide a complete guarantee against unsafe situations or battery damage. Standardized BMS functions and architecture can help to increase reliability of battery systems and the reliability in testing procedures for BMS as well as increase efficiency of batteries. Such standardization can lead to a cost reduction due to interchangeable components, specialization, competition, and economies of scale.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Konzept eines neuartigen intelligenten Batteriemanagementsystems für Elektrofahrzeuge (NOVBATCON)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] G. Yesilbas, Göktug Chen, Cuili Seidl, Lukas Martens, Sladjana Schneider, Oliver Venakatakrischan, Gokulakrishan Knoll, Alois	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.03.2021
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Technische Universität München, Fakultät für Informatik, Schleißheimerstraße 90a, D-85748 Garching bei München, Deutschland	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 16EMO0319
	11. Seitenzahl 60
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 96
	14. Tabellen 4
	15. Abbildungen 37
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Ziel des Projektes war die Erforschung der Grundlagen für ein neues intelligentes Konzept zum Batteriemangement für Li-Ionenbatterien für Elektrofahrzeuge. In diesem sollte der interne Zustand der Batterie einschließlich SOH und SOC unter Betriebsbedingungen kontinuierlich überwacht werden. Dies sollte mit einer neuartigen Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) geschehen, und Rückschlüsse auf Änderungen in Struktur und Zusammensetzung der Elektroden-schichten erlauben. Langfristiges Ziel war es, Informationen über den physikochemischen Zustand der Batteriematerialien zu erhalten, während des Ladevorgangs und während des Fahrbetriebs. Damit sollte der Prozess der Schnellladung verbessert werden, um einerseits die Batterie schnellstmöglich zu laden, andererseits aber eine mögliche Schädigung zu detektieren, bevor sie eintritt, und durch geeignete Kontrollmechanismen dieser entgegenzuwirken. Im Rahmen des Projektes wurden umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss von State of Charge und State of Health auf die unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Impedanzspektren durchgeführt. Klare Korrelationen waren zu erkennen. Die Spektren wurden einerseits über Ersatzschaltbilder mit physikalischer Bedeutung ausgewertet. Andererseits wurden auch alternative Ansätze wie die auf Newman zurück zu führenden Konzepte untersucht. Verschiedene Konzepte zur Implementierung schneller Impedanzspektroskopietechniken wurden bewertet, und auch die Anwendung von Methoden des Maschinenlernens zur Beschleunigung der Messgeschwindigkeit erprobt. Die verschiedenen Ladetechniken und Möglichkeiten zu deren Optimierung wurden evaluiert. Die Erkenntnisse flossen dann in ein allgemeineres Konzept zum Aufbau eines geeigneten Batteriemanagementsystems ein. Aspekte von Standardisierung und Normung wurden in enger Zusammenarbeit mit einer beratenden Organisation im Bereich der Normung diskutiert und in Form eines White Papers der Allgemeinheit zugänglich gemacht.	

19. Schlagwörter Impedanzspektroskopie, Batteriemanagementsystem, Maschinelernen, Batteriealterung, State of Health, State of Charge, Standardisierung	
20. Verlag Verschiedene Herausgeber von Fachzeitschriften	21. Preis verschieden

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title Concept of a novel smart battery management system for electric vehicles (NOVBATCON)	
4. author(s) (family name, first name(s)) G. Yesilbas, Göktug Chen, Cuili Seidl, Lukas Martens, Sladjana Schneider, Oliver Venakatakrischan, Gokulakrischan Knoll, Alois	5. end of project 31.03.2021
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Technische Universität München, Fakultät für Informatik, Schleißheimerstraße 90a, D-85748 Garching bei München, Deutschland	9. originator's report no.
	10. reference no. 16EMO0319
	11. no. of pages 60
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 96
	14. no. of tables 4
	15. no. of figures 37
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Aim of the project was to carry out fundamental research for a novel smart concept for battery management systems for Li ion batteries for electric vehicles. In those, the internal state of the battery including SOH and SOC should be monitored continuously in real time during operating conditions. This should be done with a novel application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and provide feedback on changes in structure and composition of the electrode layers. The goal was to obtain information on the physico-chemical state of the battery materials, during the charging process and during normal driving operation. This way, the process of fast charging should be improved, to charge the battery on the one hand as quickly as possible, but to detect on the other hand any damage before it actually occurs, by using suitable controlling mechanisms to counteract actual damage to the cells. Within the project, detailed studies were carried out on the influence of state of charge and state of health on the impedance spectra measured under different conditions. Clear correlations were recognizable. The spectra were on the one hand evaluated via equivalent circuits with physical meanings. On the other hand, also alternative approaches like those concepts developed by Newman et al. were pursued. Different concepts for the implementation of fast impedance spectroscopy were evaluated, and the application of machine learning techniques to speed up the data acquisition process was experimentally tested. The different charging techniques and possibilities for their optimization were evaluated. The results then contributed to a more general concept for a suitable battery management system. Aspects of standardization were discussed in close collaboration with an organization active in the field and made available to the general public as a white paper.	
19. keywords Impedance spectroscopy, battery management system, machine learning, battery aging, state of health, state of charge, standardization	
20. publisher Different scientific publishers	21. price various