

Masterarbeit

Erstellung mathematischer Modelle für ein Energiespeichersystem

Thomas Gallien



Institut für Regelungs- und Automatisierungstechnik
Kopernikusgasse 24
8010 Graz

in Zusammenarbeit mit MAGNA E-Car Systems GmbH & Co OG

Deutschfeistritz, September 2011

Kurzfassung

Moderne Hybrid-Elektrofahrzeuge erfordern für deren effiziente Funktion die Berücksichtigung des Energiespeichers - üblicherweise ein Lithium-Ionen- Batteriesystem - im Steuerungskonzept.

Sogenannte Battery-Management-Systeme (BMS) liefern dabei Informationen über wichtige Systemgrößen, wie zum Beispiel über den Ladungszustand (SOC, State Of Charge) oder die aktuell verfügbare Leistung (SOP, State Of Power) des Energiespeichers. Außerdem übernehmen Battery-Management-Systeme Wartungsaufgaben, wie zum Beispiel die Balancierung der Zellen, also die Ausgleichung der Ladungsverhältnisse der Zellen untereinander.

Leider wirkt sich der Einfluss der Hystereseeigenschaft der Ruhespannung (OCV, Open Circuit Voltage) stark auf die Qualität der Schätzung der entsprechenden Systemgrößen aus, sodass hier ein ausgeprägtes Interesse an der Verbesserung entsprechender Hystereseemodelle besteht.

Die vorliegende Arbeit verfolgt die Zielsetzung, den Hystereseeffekt eines Energiespeichers - bestehend aus Lithium-Eisen-Phosphat-Zellen - zu untersuchen und nach Möglichkeit ein Hysteresemodell zu formulieren.

Dabei werden sowohl Ansätze der analytischen Modellierung durch Einführung entsprechender Diffusionsprozesse, als auch die empirisch motivierte Modellbildung verfolgt. Generell erweist sich die Modellierung der Hystereseeigenschaft als äußerst diffiziles Unterfangen, da seitens der Grundlagenforschung noch keine ausreichenden Erklärungen für das Zustandekommen der Hystereseeigenschaft vorliegen. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Modellbildung wieder, sodass es sich als zweckmäßig erwiesen hat, die globale Sichtweise auf den Energiespeicher aufzugeben und stattdessen den Fokus auf ein lineares zeitinvariantes System mit langsam veränderlichen Parametern zu legen, dessen Dynamik sich hervorragend mit Hilfe simpler Identifikationsverfahren bestimmen lässt.

Abstract

Modern hybrid electric vehicles - usually equipped with a lithium-ion battery system - require a sophisticated control concept for an efficient operation.

The Battery Management Systems (BMS) provide information on key system parameters, such as the state of charge (SOC) or the currently available power (SOP, State Of Power) of the energy storage.

Battery management systems also perform maintenance tasks, such as the balancing of the cells, thus levelling the charge ratios of the cells.

Unfortunately, the hysteresis in the behaviour of the open circuit voltage (OCV) strongly affects the quality of the estimated key system parameters, thus there is a strong interest to improve an appropriate hysteresis model.

Accordingly, the focus of this thesis is to investigate various hysteresis effects and if possible, to specify an appropriate hysteresis model.

Thereby both, the analytical approach by introducing diffusion processes, as well as the empirically based modelling is used. In general, the modelling of hysteresis proves to be an extremely complex task, because adequate theoretical explanations of the hysteresis effect have not yet been found. This is also reflected by the results of the modelling approach. Therefore, the global perspective on the dynamics of the energy storage was changed to a linear time-invariant system with slowly varying parameters, and its dynamics is very easy to identify by adaptive identification algorithms.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Aufbau und Wirkungsweise der Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle . . . | 4 |
| 1.1.1. Aufbau | 5 |
| 1.1.2. Wirkungsweise | 8 |
| 2. Modellbildung | 10 |
| 2.1. Allgemeines Diffusionsmodell | 10 |
| 2.2. Reduziertes Diffusionsmodell | 16 |
| 2.3. Ermittlung der Elektrodenkonzentrationsverteilung | 20 |
| 2.3.1. Homogenisierung der Randbedingungen | 21 |
| 2.3.2. Lösung des inhomogenen Subproblems $u(x,t)$ | 22 |
| 2.3.3. Geschlossene Lösung für $c(x,t)$ | 31 |
| 2.4. Zustandsraumdarstellung des Diffusionsmodells | 31 |
| 2.5. Validierung des Diffusionsmodelles | 36 |
| 3. RC-Ersatzschaltung | 39 |
| 3.1. Adaptive Bestimmung der Ersatzparameter | 41 |
| 3.1.1. Der normierte Least-Mean-Square-Algorithmus (NLMS) . . | 43 |
| 3.1.2. Anwendung des NLMS auf IIR-Systeme | 49 |
| 3.1.3. Identifikationsergebnisse | 50 |
| 4. Empirische Modellierung | 57 |
| 4.1. Stromstärkenabhängigkeit | 57 |
| 4.2. Historienabhängigkeit | 58 |
| 5. Conclusio | 61 |
| A. Anhang | 63 |
| Literaturverzeichnis | 67 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | Ragone Plot elektrochemischer Energiespeichersysteme[1] | 2 |
| 2. | Hysteresepplot der untersuchten $LiFePO_4$ -Zelle bei $23^\circ C$ | 3 |
| 3. | Schematischer Aufbau der Lithium-Ionen-Zelle[2] | 5 |
| 4. | Struktur des allgemeinen Diffusionsmodells[2] | 11 |
| 5. | Struktur des reduzierten Diffusionsmodells | 17 |
| 6. | elektrisches Ersatzschaltbild der Zelle[9] | 39 |
| 7. | Struktur der Identifikationsanordnung für ein IIR-System[7] | 42 |
| 8. | Identifikation eines FIR-Systems mit überlagertem Rauschen v_k | 44 |
| 9. | Adaptierungsvorgang für ein Filter erster Ordnung[7] | 47 |
| 10. | Verlauf des Ladungszustandes bei der Zellidentifikation | 51 |
| 11. | Ergebnis des Zellversuchs mit einem Filter dritter Ordnung | 52 |
| 12. | Verlauf der Pole für ein Filter zweiter und dritter Ordnung | 53 |
| 13. | Ergebnis des Systemversuchs mit einem Filter dritter Ordnung | 54 |
| 14. | zeitlicher Verlauf der relevanten Ersatzparameter | 56 |
| 15. | Modulversuch zur Bestimmung der Stromabhängigkeit | 57 |
| 16. | Vergleich zweier Ladungsprofile des Historientests | 59 |
| 17. | Ergebnisse des Historientests bei $10^\circ C$ um 25% | 60 |

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat sich ein verstärktes Bewusstsein hinsichtlich der wachsenden klimapolitischen Herausforderungen und der Beschränktheit bzw. politischen Abhängigkeit von fossilen Energieträgern entwickelt.

Dieser Trend wurde auch von der Industrie aufgegriffen. Speziell im Bereich der Automobilproduktion ist ein vermehrtes Interesse der Hersteller an der Elektromobilität entstanden.

Möglich gemacht hat dies - ausgehend von NiMH-Akkumulatoren auf Basis entsprechender Energiedichte - die Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie, mit deren Hilfe es erstmals möglich war, größere Distanzen mittels Elektrofahrzeugen zu überwinden. Unter Energiedichte wird in diesem Kontext das Verhältnis der spezifischen Energie bezogen auf die Masse des Energiespeichers verstanden.

Lithium weist bezüglich seines Standardbezugspotentials unter allen Elementen, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE, Normal Hydrogen Electrode), mit $-3,045V$ [4] den negativsten Wert auf, was eine Verwendung in einem elektrochemischen Energiespeicher nahelegt.

Dennoch hat es bis in die frühen 1990er Jahre gedauert, bis die ersten Lithium-Ionen-Akkumulatoren kommerziell verfügbar waren. Dies liegt vorwiegend an der hohen Komplexität dieser Technologie, die sich den bis zum damaligen Zeitpunkt gängigen Beschreibungsmethoden entzieht.

Abbildung 1 zeigt eine Gegenüberstellung gängiger Zelltechnologien hinsichtlich ihrer spezifischen Energie bzw. ihrer spezifischen Leistung.

1. Einleitung

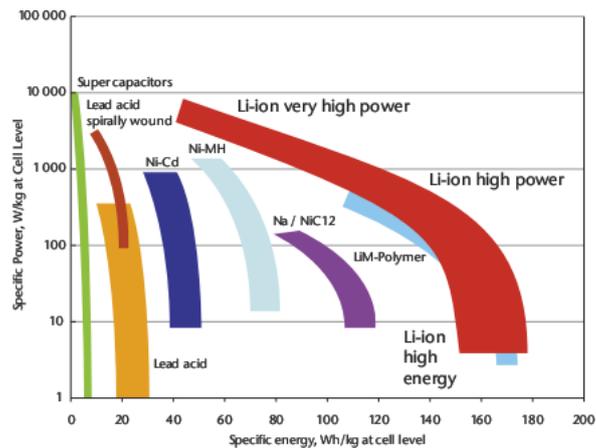


Abbildung 1: Ragone Plot elektrochemischer Energiespeichersysteme[1]

Wie ersichtlich ist, weisen Energiezellen unter Verwendung der Lithium-Ionen-Technologie die höchste spezifische Energie auf. Bedenkt man nun, dass der Energiespeicher bei einem Elektrofahrzeug mit ca. 30% einen wesentlichen Anteil der Gesamtmasse ausmacht, liegt es auf der Hand, dass Lithium-Ionen-Zellen hier bevorzugt verbaut werden.

Ein weiterer bestechender Vorteil ist ebenfalls aus Abbildung 1 ablesbar. Neben der herausragenden spezifischen Energie ist es möglich, Lithium-Ionen-Zellen so zu entwerfen, dass diese hinsichtlich ihrer spezifischen Leistung fast im Bereich von Hochleistungskondensatoren, so genannter Supercapacitors, liegen.

Es ist also möglich, durch ein entsprechendes Zelldesign die Zelle an die jeweilige Anforderung anzupassen. Als Beispiel sei hier der Einsatz in Elektrohybridfahrzeugen angemerkt, in deren Anwendung der Energiespeicher durch Beschleunigungs- bzw. Rekuperationsphasen ständigen ausgeprägten Belastungsschwankungen ausgesetzt ist. Diese dynamische Belastung erfordert eine hohe spezifische Leistung der Zelle.

Neben den angesprochenen Vorteilen weist die Lithium-Ionen-Zelle auch eine Reihe von ungünstigen Eigenschaften auf. Im Speziellen erschwert die Hystereseeigenschaft die Bestimmung des aktuellen Ladungszustandes bzw. die Prädiktion der sich einstellenden Zellruhespannung.

1. Einleitung

Unter Hysterese versteht man den Verlauf der Zellruhespannung in Abhängigkeit der Stromrichtung und umgeladener Ladungsmenge. Abbildung 2 veranschaulicht die beiden Hysteresezweige der untersuchten LiFePO_4 -Zelle. Der blaue Verlauf entspricht der Zellruhespannung in Abhängigkeit des Ladungszustandes beim Laden und der rote Verlauf der Zellruhespannung in Abhängigkeit des Ladungszustandes beim Entladen. Dies gilt jedoch nur, wenn der Startpunkt beim Laden bzw. Entladen bereits auf dem entsprechenden Hysteresezweig liegt. Ist dies nicht der Fall, bedeutet dies, dass sich für die Zellruhespannung ein vorerst unbekannter Verlauf zwischen den beiden Hysteresezweigen einstellt. Man spricht in diesem Fall vom “Durchwandern der Hysterese”.

Die messtechnische Bestimmung der beiden Hysteresezweige der Zellruhespannung erfolgt durch vollständige schrittweise Ladung und anschließender schrittweiser Entladung der Zelle. Die sich zwischen den Lade- bzw. Entladeschritten einstellende stationäre Zellspannung definiert einen Zellruhespannungswert auf dem entsprechenden Hysteresezweig.

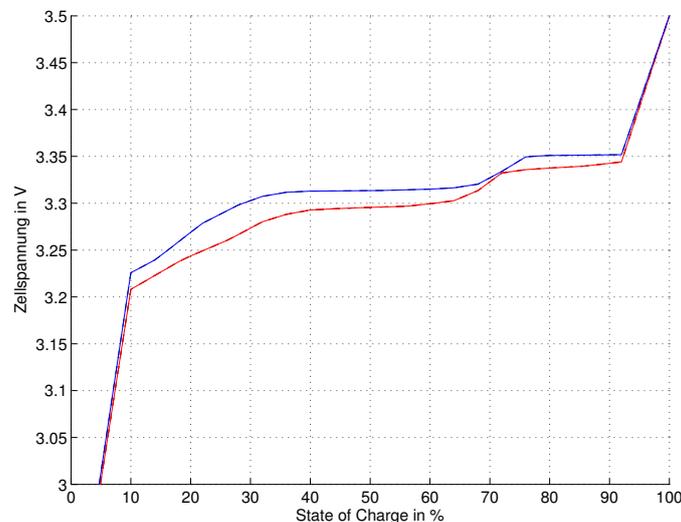


Abbildung 2: Hystereseplot der untersuchten LiFePO_4 -Zelle bei 23°C

Im Gegensatz zu den messtechnisch gut ermittelbaren Hysteresezweigen bereitet der unbekannte Zellruhespannungsverlauf zwischen den beiden Hysteresezweigen

1. Einleitung

erhebliche Probleme bei der Gestaltung entsprechender das Batterymanagement betreffender Algorithmen.

Da sich Batteriesysteme im Automotive-Bereich als Serien- bzw. Parallelschaltung einzelner Zellen zusammensetzen, wirkt sich der Hystereseeffekt hier als besonders störend aus, da Batteriesteuergeräte (BMU, Battery Management Unit) die Aufgabe des Zell-Balancings übernehmen müssen.

Unter Zell-Balancing versteht man die bewusste Entladung einzelner Zellen, um ein Ladungsgleichgewicht unter den Zellen herzustellen. Dies ist notwendig, da die Zellen einer relativ hohen Fertigungsstreuung unterliegen und unter anderem auf Grund unterschiedlicher Temperatureinflüsse im Batteriesystem auch eine unterschiedliche Alterung aufweisen. Die Herstellung des Ladungsgleichgewichtes dient nun vorwiegend der Erhöhung der Lebensdauer des Batteriesystems, da ansonsten kapazitätsärmere Zellen noch schneller altern würden.

Die Schwierigkeit besteht nun darin, die Ladungsmenge zu bestimmen, die notwendig ist, um das Ladungsgleichgewicht im Batteriesystem herzustellen, wobei als Messgrößen oft nur die Zellspannungen zur Verfügung stehen.

Es liegt nun auf der Hand, dass eine Verbesserung entsprechender Hysteresemodelle direkten Einfluss auf die Effizienz des Batteriesystems hat, wodurch sich die Motivation dieser Arbeit erklärt.

1.1. Aufbau und Wirkungsweise der Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle

Die Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle lässt sich elektrochemisch in die Gruppe der galvanischen Sekundärelemente einordnen.

Wie in jedem anderen Sekundärelement auch, erfolgt die Energiespeicherung bzw. die Energieabgabe durch Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie bzw. von gespeicherter chemischer in elektrische Energie. Vereinfacht gesagt geschieht dies durch eine Veränderung der Elektronegativität beider beteiligter Elektroden, hervorgerufen durch einen Stofftransport. Eine Veränderung der Elektronegativität bedingt weiters eine Veränderung der beiden Elektrodenpotentiale,

1. Einleitung

die sich dabei einstellende Potentialdifferenz steht dementsprechend als Zellspannung zur Verfügung.

Es sei angemerkt, dass die Energieumwandlung in der Zelle nie völlig reversibel abläuft, da zum Einen parasitäre Widerstände überwunden werden müssen und dementsprechend die Energieumwandlung immer mit Verlustleistung behaftet ist, und zum Anderen eine permanente Entladung der Zelle in Folge nicht ideal elektrisch isolierender Elektrolyte stattfindet.

1.1.1. Aufbau

Im Allgemeinen setzt sich die Lithium-Ionen-Zelle aus den in Abbildung 3 dargestellten Komponenten zusammen.

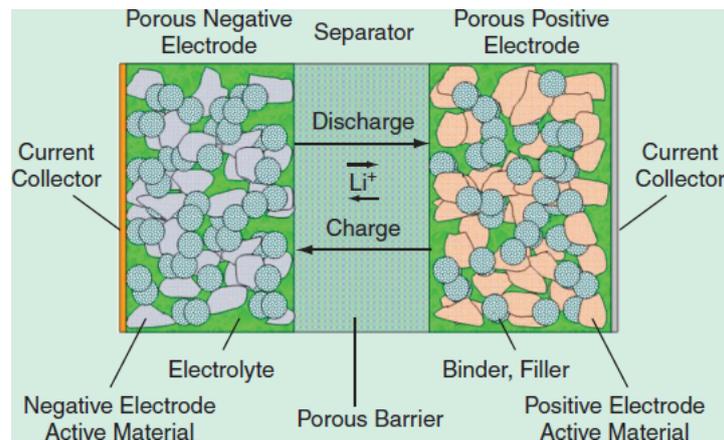


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Lithium-Ionen-Zelle[2]

Als Aktivmaterial in der negativen Elektrode (Anode) kommt üblicherweise Kohlenstoff in Form von Graphit zum Einsatz. Graphit, bestehend aus Schichten von hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, zählt zur Klasse der Interkalationsmaterialien und zeichnet sich durch das sogenannte Staging-Phänomen aus.

Bevor auf diesen Effekt näher eingegangen werden kann, muss zunächst der Begriff

1. Einleitung

Interkalationsverbindung geklärt werden.

Unter Interkalation wird im chemischen Sinn die Einlagerung von Molekülen, Atomen oder Ionen in chemische Verbindungen verstanden, ohne deren Struktur wesentlich zu verändern. Im Falle der Anode geschieht dies durch Einlagerung von Lithium-Ionen zwischen die Graphitschichten, ohne jedoch die hexagonale Anordnung der Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht zu beeinflussen. Dies erklärt auch, warum mit den Lade- bzw. Entladevorgängen eine Volumenänderung der Elektroden einhergeht.

Unter dem Staging-Phänomen versteht man die Art und Weise, wie die Interkalation im Graphit vonstatten geht. Dabei kommt es zu einer periodischen Abfolge der interkalierenden Schichten, wobei die finale Stufe der Lithium-Graphit-Verbindung die Stöchiometrie von LiC_6 aufweist [14].

Für die positive Elektrode (Kathode) stehen unterschiedliche Materialien zur Verfügung, wobei es sich hier in den meisten Fällen ebenfalls um ein Interkalationsmaterial handelt. Bei der untersuchten Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle kommt - wie der Name schon vermuten lässt - Lithium-Eisen-Phosphat ($LiFePO_4$) zum Einsatz. Zwar ist mit diesem Kathodenmaterial die erreichbare Zellspannung etwas niedriger als zum Beispiel bei der Lithium-Kobalt-Oxid-Zelle, allerdings stellt Eisen mit seiner hohen Verfügbarkeit bei moderaten Kosten eine wirtschaftliche Alternative zum kostenintensiven Kobalt dar. Zusätzlich weisen $LiFePO_4$ -Zellen eine hohe strukturelle Stabilität auf und eignen sich daher sehr gut für den hochdynamischen Einsatz in Hybrid-Elektrofahrzeugen.

Bezüglich der Elektrodengeometrie ist anzumerken, dass beide Elektroden porös aufgebaut sind. Dies dient vorwiegend der Erhöhung der für die Interkalation zur Verfügung stehenden Feststoffoberfläche, an der kinetisch limitierende Stoffaustauschreaktionen stattfinden. Allerdings erweist sich dadurch die Bestimmung der jeweiligen Elektrodengeometrie als äußerst schwierig.

Neben dem jeweiligen Aktivmaterial stellt der so genannte Binder einen wichtigen

1. Einleitung

Bestandteil der Elektrode dar. Wie der Name schon vermuten lässt, übernimmt der Binder die Bindung der Partikel des jeweiligen Aktivmaterials bzw. die Bindung des Aktivmaterials an den jeweiligen Stromsammler. Damit beide Elektroden die auftretenden Volumensänderungen in Abhängigkeit des Ladungszustandes (an der Graphitelektrode immerhin bis zu 10%) schadlos überstehen, muss das Bindermaterial die geforderte Flexibilität gewährleisten. Abgesehen davon muss das Bindermaterial die Eigenschaft der elektrochemischen Stabilität aufweisen und darf im Elektrolyten nicht löslich sein[14].

Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, weist die Zelle einen weiteren wichtigen Bestandteil auf, den sogenannten Separator. Als Separator wird im Wesentlichen eine poröse Membran aus Polyethylen oder Polypropylen verstanden, die vorwiegend die Aufgabe hat, beide Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren. Dabei muss jedoch die Ionenleitfähigkeit sehr ausgeprägt sein, um einen schnellen Ionentransport zu gewährleisten[14]. Ähnlich dem Elektrolyten existieren keine ideal isolierenden Separatoren, weshalb hier auch intensive Forschungsbestrebungen existieren, um die Effizienz der Zelle weiter zu erhöhen.

Galvanische Zellen benötigen für den Ionentransport einen Elektrolyten als Medium. Der Elektrolyt setzt sich prinzipiell aus mehreren organischen Lösungsmitteln und einem dissoziierenden Leitsalz zusammen.

Wie bereits erwähnt, ist die Ionenleitfähigkeit bzw. die elektrische Isolation des Elektrolyten bestimmend für die Effizienz der Zelle, was intuitiv eine Auswahl des Elektrolyten nach diesen Gesichtspunkten nahelegen würde. Es gibt jedoch noch eine Reihe weiterer Kriterien, die für die Auswahl des verwendeten Elektrolyten bestimmend sind. Speziell für Lithium-Ionen-Zellen ist es maßgebend, welches Leitsalz die beste SEI-Bildung zur Folge hat.

Unter SEI (Solid Electrolyte Interphase) wird ein spezieller Phasenübergang zwischen Graphitpartikel und Elektrolyt verstanden, der die Funktion der Lithium-Ionen-Zelle erst ermöglicht.

So hat sich als Leitsalz Lithium-Hexafluorophosphat ($LiPF_6$) als bester Kompromiss erwiesen, da sich damit die beste SEI-Bildung bei vertretbarer Leitfähigkeit

1. Einleitung

und Lösbarkeit einstellt[6].

Leider weist $LiPF_6$ eine sehr schlechte thermodynamische Stabilität auf, was auf die Lebensdauer der Zelle einen stark limitierenden Einfluss hat.

Bezüglich der organischen Lösungsmittel sei noch angemerkt, dass diese stark brennbar sind, weshalb akute Brand- bzw. Explosionsgefahr besteht, sollte die Zelle außerhalb ihrer spezifischen Betriebsbereiche eingesetzt werden.

1.1.2. Wirkungsweise

Grundlage für die Funktion der Zelle sind die beim Laden bzw. Entladen ablaufenden Redox-Reaktionen. Unter Redox-Reaktion wird eine Reaktion verstanden, bei der ein Reaktionspartner gewissermaßen Elektronen auf einen anderen Reaktionspartner überträgt, wobei die Elektronenabgabe als Oxidation und die Aufnahme der Elektronen als Reduktion bezeichnet wird. Sinngemäß laufen diese beiden Reaktionen simultan ab, wodurch sich der Name Redox-Reaktion erklärt.

Im Fachjargon bezeichnet die Kathode jene Elektrode, an der die Oxidation, die Anode jene, an der die Reduktion abläuft.

Da es sich bei dem zu untersuchenden galvanischen Element um ein Sekundärelement handelt, mag diese Definition eine Mehrdeutigkeit aufweisen, da die Elektroden in Abhängigkeit der eingepprägten Stromrichtung die Reaktionsrollen tauschen. Um dem entgegenzutreten hat es sich eingebürgert, die Zelle als Erzeuger zu betrachten und alle Definitionen dementsprechend zu treffen.

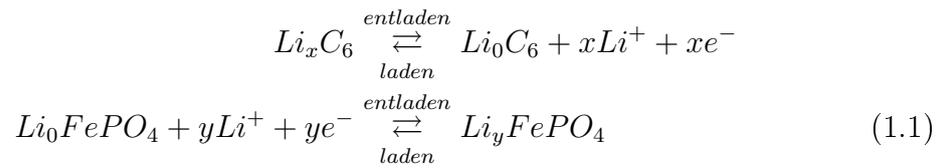
Wie bereits erwähnt wird eine Änderung der Elektronegativität beider beteiligter Elektroden durch einen Stofftransport, im Konkreten durch den Transport von Lithium Ionen, angestrebt.

Im Periodensystem der Elemente ist Lithium in der ersten Hauptgruppe und zweiten Periode angeordnet. Dementsprechend stellt das Lithium Atom ein Elektron zur Verfügung, wenn dieses ionisch in Lösung geht.

Stark vereinfacht ausgedrückt bedeutet dies, dass beim Laden eine dem Strom pro-

1. Einleitung

portionale Menge an Lithium Ionen aus der Anode gelöst werden, die anschließend für die Interkalation im Graphit zur Verfügung stehen und dort wiederum jeweils ein Elektron aufnehmen. Der Entladevorgang verläuft sinngemäß in umgekehrter Abfolge, was mitunter durch die entsprechenden Reaktionsgleichungen gemäß Beziehung 1.1 veranschaulicht wird.



2. Modellbildung

In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, mit Hilfe eines elektrochemischen Modells eine Aussage hinsichtlich des Hystereseverhaltens der Zelle zu machen. Dabei wird der Fokus auf den für den Stofftransport hauptsächlich verantwortlichen Mechanismus, die Diffusion, gelegt.

Im Folgenden werden die Diffusionsprozesse im Wesentlichen mit Hilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes beschrieben. Mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes - das einen Zusammenhang zwischen dem Teilchenstrom $j(x, t)$ und dem Gradienten einer entsprechenden Teilchenkonzentration $\frac{\partial c(x, t)}{\partial x}$ herstellt - und des Kontinuitätsgesetzes, ergibt sich das zweite Fick'sche Diffusionsgesetz[3] gemäß Beziehung 2.1, wobei hier vereinfachend angenommen wird, dass es sich um ein eindimensionales Diffusionsproblem handelt. Die Koordinate x entspricht also einem Skalar.

$$\begin{aligned} j(x, t) &= -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \\ \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} &= -\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} \\ \implies \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

Es sei angemerkt, dass der Diffusionskoeffizient D jedenfalls einen Einfluss der Temperatur aufweist und darüberhinaus oft auch noch von der Konzentration c selbst abhängig ist.

2.1. Allgemeines Diffusionsmodell

Grundlagen für das hier angeführte allgemeine Diffusionsmodell sind die in den Artikeln [2], [11] und [12] abgefassten Abhandlungen. Dementsprechend wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung verzichtet.

2. Modellbildung

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, weisen beide Elektroden eine poröse Struktur auf und sind gewissermaßen in den Elektrolyten getränkt. Es liegt daher auf der Hand, bei der Modellierung diesen Umstand zu berücksichtigen und mehrere Diffusionsprozesse einzuführen.

Abbildung 4 zeigt die verwendete Struktur, in der sich der Stofftransport in Elektrolyt- und Feststoffdiffusion unterteilt.

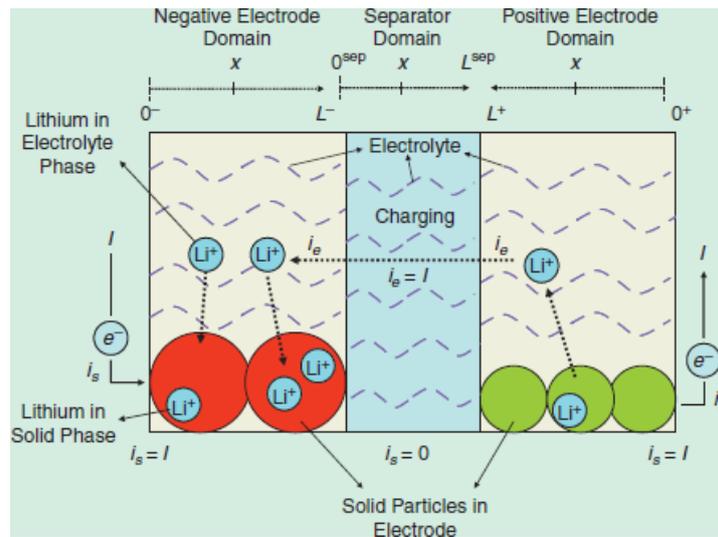


Abbildung 4: Struktur des allgemeinen Diffusionsmodells[2]

Dabei stellt man sich sowohl die Partikel der Anode als auch die Partikel der Kathode als Kugeln mit bekannten Radien vor. Dies entspricht einer eher willkürlichen Annahme, da die erwähnten Partikel keine idealen Kugeln ausbilden und deren Ausdehnung einer statistischen Verteilung unterliegt.

Eine weitere Vereinfachung wird getroffen, indem man die Diffusionsprozesse im Elektrolyten auf eine Ausbreitungsrichtung reduziert, somit also ein eindimensionales Problem beschreibt.

Durch Einführen der in Abbildung 4 dargestellten drei Diffusionsdomänen kann das Problem mit Hilfe eines Systems von fünf partiellen Differentialgleichungen[2] beschrieben werden.

2. Modellbildung

- *Elektrodenpotential im Feststoff*

Für die Beschreibung der Elektrodenpotentiale im Feststoff der jeweiligen Elektrode kommt das Ohm'sche Gesetz zum Tragen, das einen Zusammenhang zwischen Feldstärke und Stromdichte herstellt. Es muss jedoch beachtet werden, dass auf Grund des porösen Elektrodenaufbaus nur ein Teil der in das System eingepprägten Stromdichte J für das Elektrodenpotential V_p im Feststoff brücksichtigt werden darf. Um die Randbedingungen einfacher angeben zu können, wird die Stromdichte J_s im Feststoff mit Hilfe jener im Elektrolyten J_e gemäß $J_s + J_e = J$ ausgedrückt. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode wird durch σ repräsentiert.

$$\frac{\partial V_p(x, t)}{\partial x} = \frac{J(t) - J_e(x, t)}{\sigma}$$

Die Stromsammler sind mit Hilfe des Binders mit dem Feststoff der jeweiligen Elektrode verbunden, dementsprechend gilt an diesen Randbedingungen, dass hier $J = J_p$ gelten muss und J_e somit null ist. Im Gegensatz dazu gilt an der Grenzfläche zwischen der jeweiligen Elektrode und dem Separator $J_e = J$.

- *Elektrodenpotential im Elektrolyten*

Die Beschreibung des Elektrodenpotentials im Elektrolyten gestaltet sich wesentlich schwieriger und ergibt sich gemäß folgender Beziehung, wobei κ die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten, f_c die molare Aktivität des Elektrolyten, R die universelle Gaskonstante, F die Faraday Konstante, T die Zelltemperatur, c_e die Ionenkonzentration im Elektrolyten und t_c^0 eine Überführungszahl der Kationen unter Berücksichtigung des Lösungsmittels darstellen:

$$\frac{\partial V_e(x, t)}{\partial t} = -\frac{J_e(x, t)}{\kappa} + \frac{2RT}{F} (1 - t_c^0) \left(1 + \frac{d \ln(f_c)}{d \ln(c_e(x, t))} \right) \frac{\partial \ln(c_e(x, t))}{\partial x}.$$

Auf Grund der Verteilung des Elektrolyten im gesamten System und der Tatsache, dass das Potential einen stetigen Verlauf aufweisen muss, gilt be-

2. Modellbildung

zätzlich der Randbedingungen an den Grenzschichten $V_e(L^-, t) = V_e(0^{sep}, t)$ bzw. $V_e(L^{sep}, t) = V_e(0^+, t)$. Da weiters nur Potentialdifferenzen messbar sind, kann das Potential an einer der beiden Stromsammlergrenzschichten willkürlich null gesetzt werden.

- *Partikeldiffusion*

Wie bereits erwähnt, wird vereinfachend die Annahme getroffen, dass es sich um Feststoffpartikel in Form von Kugeln handelt. Da bei diesem Modell zwischen Elektrolyt- und Partikeldiffusion unterschieden wird, kann das zweite Fick'sche Diffusionsgesetz in Polarkoordinaten in Zusammenhang mit der Partikelkonzentration angesetzt werden:

$$\frac{\partial c_p(x, r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_p r^2 \frac{\partial c_p(x, r, t)}{\partial r} \right).$$

$c_p(x, r, t)$ repräsentiert demnach die Konzentrationsverteilung eines sphärischen Partikels an der Position x . Durch Unterscheidung zwischen Feststoff- und Partikeldiffusion werden die unterschiedlichen Diffusionseigenschaften in diesen Phasen berücksichtigt.

Für $r = 0$ kann sinngemäß kein Lithium interkalieren, demensprechend ergibt sich hier auch kein Teilchenstrom und demnach eine homogene Neumannsche Randbedingung. Im Gegensatz dazu findet an der Partikeloberfläche die Butler-Volmer-Kinetik Anwendung, die eine Beziehung für den molaren Teilchenstrom j_n an dem Partikel-Elektrolyt-Phasenübergang (SEI) herstellt.

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c_p(x, r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0 \\ \left. \frac{\partial c_p(x, r, t)}{\partial r} \right|_{r=R_p} &= -\frac{j_n(x, t)}{D_p} \end{aligned}$$

2. Modellbildung

- *Elektrolytdiffusion und Migration*

Bei der Beschreibung des Ionentransportes im Elektrolyten muss neben dem Diffusionsterm die Änderung der Konzentration in Folge der Elektrolytstromdichte J_e (Migration) berücksichtigt werden, wobei t_a^0 einer Überföhrungszahl der Anionen, und ε_e einem Stoffmengenkoeffizient des Elektrolyten entspricht.

$$\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) + \frac{1}{F \varepsilon_e} \frac{\partial (t_a^0 J_e(x, t))}{\partial x}$$

Da es nicht möglich ist, in die beiden Stromsammler Lithium einzulagern, können an diesen Rändern homogene Neumannsche Randbedingungen angenommen werden:

$$\left. \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0^-} = \left. \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0^+} = 0.$$

Analog zum Potential wird für die Konzentrationsverteilung im Elektrolyten Stetigkeit gefordert. Demnach ergeben sich an den Elektroden-Separator-Grenzschichten die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c_e(L^-, t) &= c_e(0^{sep}, t) \\ c_e(L^{sep}, t) &= c_e(L^+, t). \end{aligned}$$

Ähnlich der Beziehung zwischen Feldstärke und Potential existiert ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Teilchenstrom, der für die restlichen Randbedingungen benutzt wird.

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}\varepsilon_e^- \left(D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=L^-} &= \varepsilon_e^{sep} \left(D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0^{sep}} \\ \varepsilon_e^{sep} \left(D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=L^{sep}} &= \varepsilon_e^+ \left(D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=L^+}\end{aligned}$$

- *Ladungserhaltung*

Folgende Beziehung beschreibt, wie sich der Teilchenfluss in Abhängigkeit der Elektrolytstromdichte ändert.

Zur Bestimmung der Randbedingungen dient wieder die Tatsache, dass die Elektrolytstromdichte an den Stromsammlern gleich null und an den jeweiligen Elektroden-Separator-Grenzschichten gleich der eingepprägten Stromdichte sein muss. Die Konstante a repräsentiert die entsprechende Grenzflächengeometrie und wird hier nicht weiter erläutert.

$$\frac{\partial J_e(x, t)}{\partial x} = aFj_n(x, t)$$

Der Vollständigkeit halber wird noch die Butler-Volmer Kinetik angegeben, die sich gemäß folgender Beziehung beschreiben lässt, wobei α_a und α_c Transportkoeffizienten bezüglich der Anionen bzw. Kationen repräsentieren. J_0 entspricht einer Austauschstromdichte und η_p repräsentiert ein entsprechendes Reaktionsüberpotential:

$$j_n(x, t) = \frac{J_0(x, t)}{F} \left(e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_p(x, t)} - e^{\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_p(x, t)} \right).$$

Abgesehen von dem Umstand, dass für eine vollständige Beschreibung dieses Problems noch Anfangsbedingungen zu formulieren sind, fällt augenscheinlich auf, dass es sich um ein System von fünf miteinander verkoppelten partiellen Differentialgleichungen handelt. Eine geschlossene Lösung des Problems scheint also, auf Grund der ausgeprägten Komplexität, als wenig wahrscheinlich und auch im

2. Modellbildung

Hinblick auf die angestrebte Implementierbarkeit als nicht sinnvoll.

Es stellt sich also die Frage, ob mit einer Modellapproximation das Auslangen gefunden werden kann. Immerhin treten im beschriebenen Modell eine Reihe von Parametern auf, die ohnedies nur auf ihre Größenbereiche hin bestimmbar sind.

2.2. Reduziertes Diffusionsmodell

Da das allgemeine Diffusionsproblem zu einem System von miteinander verkoppelten partiellen Differentialgleichungen führt, wird nun durch einige vereinfachende Annahmen versucht, ein System von entkoppelten partiellen Differentialgleichungen zu formulieren. Bedenkt man, dass das allgemeine Diffusionsmodell durch die generelle Beschreibung der Zelle - also auch der transienten Vorgänge - motiviert ist, so scheint eine entsprechende Komplexitätsreduktion in Hinblick auf die vorwiegend interessierenden stationären Zustände als gerechtfertigt.

Für die weiteren Betrachtungen werden folgende Vereinfachungen getroffen.

- *planare Elektroden*
Beide Elektroden werden als massiv mit planarer Oberfläche angenommen. Die Elektrodendicke wird dabei so angenommen, dass diese der Partikeldiffusionsstrecke des allgemeinen Diffusionsmodells entspricht.
- *Stofftransport durch Diffusion*
Da der Fokus bei der Modellierung auf der Bestimmung der Hystereseigenschaften liegt, wird für den Transport der Lithium-Ionen ausschließlich der Effekt der Diffusion verwendet. Andere Mechanismen wie z.B. die Migration werden vollständig vernachlässigt.
- *dynamiklose Separatorstrecke*
Der Separator wird als dynamikloses Verbindungsstück angenommen. Er bleibt jedoch porös und beinhaltet somit als einziges Element den Elektrolyten.

2. Modellbildung

- *nur Feststoffdiffusion*

Die Elektrolytdiffusion wird ebenfalls vernachlässigt. Stattdessen wird angenommen, dass alle Diffusionsprozesse an den zum Separator angrenzenden Elektrodenoberflächen stattfinden. Dies entspricht im allgemeinen Diffusionsmodell der Partikeldiffusion.

- *Vernachlässigung der Butler-Volmer Kinetik*

Abbildung 5 zeigt die resultierende vereinfachte Struktur der Lithium-Ionen-Zelle. Es sei angemerkt, dass die in der Abbildung dargestellte Proportionalität zwischen Strom und Teilchenfluss im Separator für die technische Stromrichtung gilt.

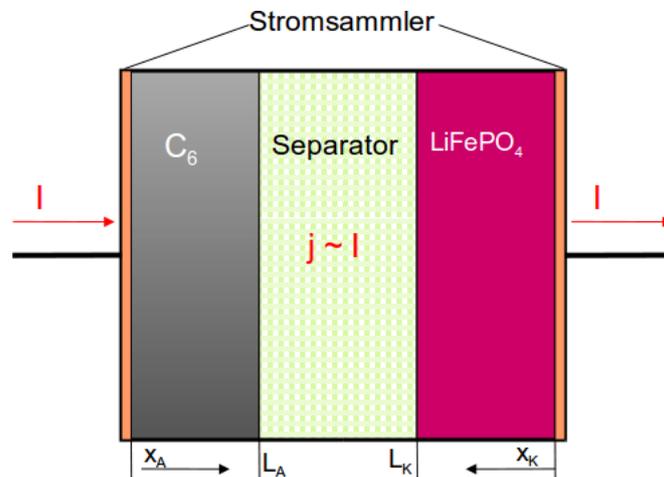


Abbildung 5: Struktur des reduzierten Diffusionsmodells

Mit den getroffenen Annahmen folgt automatisch, dass der sich in der Separatorstrecke einstellende Teilchenstrom j aus einer Elektrode austritt und in die andere Elektrode eintritt. Dementsprechend muss dieser der eingepprägten Stromstärke proportional sein.

Durch Unterteilung der Zelle in die drei bekannten Domänen und Einführung entsprechender Elektrodenkoordinaten, kann die Beschreibung der Lithium-Konzentrationsverteilungen $c(x, t, T)$ der beiden Elektroden mit Hilfe von Gleichung 2.1 gemäß Beziehung 2.2 angegeben werden.

2. Modellbildung

Neben der generellen Vereinfachung der Modellkomplexität findet offensichtlich eine Reduktion der Einflussparameter auf die Elektrodenkonzentrationen statt. Lediglich der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient $D(T)$ und die entsprechende Äquivalenzgeometrie L gehen in die Lösung der Elektrodenkonzentration ein. Es wird sich jedoch später zeigen, dass die Bestimmung dieser Parameter erhebliche Probleme bereitet.

Kathodenkonzentration:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c_K(x_K, t, T) &= D_K(T) \frac{\partial^2}{\partial x_K^2} c_K(x_K, t, T) \\ \frac{\partial}{\partial x_K} c_K(x_K, t, T) \Big|_{x_K=0_K} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial x_K} c_K(x_K, t, T) \Big|_{x_K=L_K} &= -J(t) \\ c_K(x_K, 0, T) &= c_{K_0}(x_K) \end{aligned}$$

Anodenkonzentration:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c_A(x_A, t, T) &= D_A(T) \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} c_A(x_A, t, T) \\ \frac{\partial}{\partial x_A} c_A(x_A, t, T) \Big|_{x_A=0_A} &= 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} c_A(x_A, t, T) \Big|_{x_A=L_A} &= J(t) \\ c_A(x_A, 0, T) &= c_{A_0}(x_A) \end{aligned} \tag{2.2}$$

Wie nun gut ersichtlich ist, ist dieses System von partiellen Differentialgleichungen voneinander entkoppelt. Außerdem fällt auf, dass sich die jeweiligen Konzentrationsbeschreibungen lediglich durch das Vorzeichen des Teilchenflusses an der Separator-Elektoden-Grenzschicht unterscheiden. Auf Grund der erwähnten Zusammenhänge kann die eingepreßte Stromdichte $J(t)$ anstatt des Teilchenflusses $j(t)$ im Separator angegeben werden und definiert somit den Systemeingang.

2. Modellbildung

Eine weitere Vereinfachung wird insofern getroffen, als dass die Temperaturverteilung in der gesamten Zelle als konstant gilt. Außerdem wird die Temperatur als einziger Einflussparameter auf die jeweiligen Diffusionskoeffizienten $D(T)$ berücksichtigt.

Die Kenntnis über die Elektrodenkonzentrationen $c_K(x_K, t, T)$ und $c_A(x_A, t, T)$ allein liefert jedoch noch keine Aussage über die sich einstellenden Elektrodenpotentiale bzw. die Zellspannung.

Mit Hilfe der Nernst-Gleichung kann eine Beziehung zwischen Elektrodenkonzentration und Elektrodenpotential an Redoxelektroden sehr einfach angegeben werden, wobei diese streng genommen nur für Systeme mit wässrigen Elektrolyten gültig ist [6]. Vor dem Hintergrund der bereits getätigten Approximationen erweist sich die Nernst-Gleichung jedoch als durchaus dankbares Werkzeug.

Gleichung 2.3 veranschaulicht die Nernst-Gleichung für Redoxelektroden [4] in ihrer allgemeinen Form, wobei V^0 das entsprechende Standardbezugspotential der Elektrode, R die allgemeine Gaskonstante, F die Faraday-Konstante, T die Temperatur, n die Anzahl der bei der Reaktion beteiligten Elektronen und α die Aktivität der jeweiligen Spezies darstellt:

$$V = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}} \right). \quad (2.3)$$

Da nur die Zellspannung und nicht die jeweiligen Elektrodenpotentiale von Interesse sind, kann durch Differenzbildung und Substitution der Aktivitäten durch die jeweiligen Randkonzentrationen an den Stromsammlern eine Beziehung gemäß Gleichung 2.4 für die Zellspannung angegeben werden, wobei für Lithium $n = 1$ gilt:

2. Modellbildung

$$U = \Delta_{V^0} + 2 \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_K(0, t, T)}{c_A(0, t, T)} \right). \quad (2.4)$$

Mit der Zellspannung U ist somit ein Ausgang für das System Lithium-Ionen-Zelle definiert, womit nun eine vollständige Systembeschreibung für das reduzierte System vorliegt.

2.3. Ermittlung der Elektrodenkonzentrationsverteilung

Da sich die Beschreibungen der Konzentrationsverteilung beider Elektroden in Beziehung 2.2 nur um das Vorzeichen der Stromdichte in einer Randbedingung unterscheiden, reicht es somit aus, das Randwertproblem 2.5 für eine Elektrode zu lösen. Es sei angemerkt, dass auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auch die Konzentrationsverteilung einer Temperaturabhängigkeit unterliegt. Für die Lösung des Randwertproblems kann jedoch von einem konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen werden.

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t)$$

Randbedingungen:

$$\left. \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right|_{x=0} = 0$$
$$\left. \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) \right|_{x=L} = J(t)$$

Anfangsbedingung:

$$c(x, 0) = c_0(x) \quad (2.5)$$

2. Modellbildung

2.3.1. Homogenisierung der Randbedingungen

Wirft man einen Blick auf die Randbedingungen des Problems, so fällt auf, dass es sich um inhomogene Neumannsche Randbedingungen handelt.

Ein einfacher Weg, um solche Randwertprobleme zu lösen, stellt die Homogenisierung der Randbedingungen[13] dar, womit die Aufgabenstellung in ein inhomogenes Problem mit homogenen Randbedingungen übergeführt wird.

Im Konkreten bedeutet dies, dass die Konzentrationsverteilung $c(x, t)$ gemäß Gleichung 2.6 in zwei Anteile aufspaltet wird, wobei $u(x, t)$ die homogenen und $v(x, t)$ die inhomogenen Randbedingungen erfüllt.

$$c(x, t) = u(x, t) + v(x, t) \quad (2.6)$$

Dementsprechend ergibt sich der Ansatz für $v(x, t)$ folgendermaßen, wobei anzumerken ist, dass dieser nur bis auf eine Integrationskonstante α eindeutig bestimmbar ist.

$$\frac{\partial}{\partial x}v(x, t) = \frac{x}{L}J(t) \implies v(x, t) = \int \frac{x}{L}J(t)dx = \frac{x^2}{2L}J(t) + \alpha$$

Anschließend wird der Ansatz für die Konzentrationsverteilung wieder in die ursprüngliche partielle Differentialgleichung eingesetzt.

$$\frac{\partial}{\partial t}u(x, t) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}v(x, t)}_{=\frac{x^2}{2L}J(t)} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}u(x, t) + \underbrace{D \frac{\partial^2}{\partial x^2}v(x, t)}_{=\frac{D}{L}J(t)}$$

$$c(x, 0) = u(x, 0) + v(x, 0) = c_0(x) - \frac{x^2}{2L}J(0) - \alpha$$

2. Modellbildung

Somit gelingt es, das ursprüngliche homogene Randwertproblem mit inhomogenen Neumannschen Randbedingungen in ein inhomogenes Subproblem mit homogenen Neumannschen Randbedingungen gemäß Beziehung 2.7 überzuführen.

$$\frac{\partial}{\partial t}u(x, t) - D \frac{\partial^2}{\partial x^2}u(x, t) = \frac{D}{L}J(t) - \frac{x^2}{2L}\dot{J}(t)$$

Randbedingungen:

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial x^2}u(x, t) \right|_{x=0} = 0$$
$$\left. \frac{\partial^2}{\partial x^2}u(x, t) \right|_{x=L} = 0$$

Anfangsbedingung:

$$u(x, 0) = c_0(x) - \frac{x^2}{2L}J(0) - \alpha \quad (2.7)$$

2.3.2. Lösung des inhomogenen Subproblems $u(x, t)$

Für die Lösung des resultierenden Subproblems wird $u(x, t)$ wiederum in zwei Anteile zerlegt, wobei $w(x, t)$ die Lösung des homogenen Subproblems mit inhomogenen Anfangsbedingungen und $z(x, t)$ die Lösung des inhomogenen Subproblems mit homogenen Anfangsbedingungen darstellt.

Durch Anwendung des Separationstheorems[8] auf die homogene Lösung $w(x, t)$ des Subproblems, wird die homogene partielle Differentialgleichung in zwei voneinander unabhängige homogene und gewöhnliche Differentialgleichungen übergeführt.

2. Modellbildung

$$\frac{\partial}{\partial t}w(x,t) - D\frac{\partial}{\partial x}w(x,t) = 0$$

Mit $w(x,t) = X(x)T(t)$ gilt

$$X(x)\dot{T}(t) - DX''(x)T(t) = 0$$

Durch Umformung gelangt man zu folgender Darstellung, wobei die linke Seite nicht von x und die rechte Seite nicht von t abhängig ist.

$$\frac{1}{D}\frac{\dot{T}(t)}{T(t)} = \frac{X''(x)}{X(x)} = k$$

Demnach muss k konstant sein und es gilt, die beiden unabhängigen homogenen gewöhnlichen Differenzialgleichungen zu lösen.

$$X''(x) - k \cdot X(x) = 0 \tag{2.8}$$

$$\dot{T}(t) - D \cdot k \cdot T(t) = 0 \tag{2.9}$$

Die Problemstellung wird zunächst bezüglich der Ortskoordinate x untersucht, also Gleichung 2.8 gelöst. Dabei muss jedoch eine Fallunterscheidung bezüglich des Wertebereichs der Konstante k durchführt werden.

- **Fall 1:** $k > 0$

Die Lösung der charakteristischen Gleichung führt zu den beiden reellen Lösungen $\lambda_{1,2} = \pm\sqrt{k}$. Dementsprechend ergibt sich $X(x)$ bzw. $X'(x)$ zu:

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}X(x) &= C_{1_x} e^{\sqrt{k}x} + C_{2_x} e^{-\sqrt{k}x} \\X'(x) &= C_{1_x} \sqrt{k} e^{\sqrt{k}x} - C_{2_x} \sqrt{k} e^{-\sqrt{k}x}.\end{aligned}$$

Da $X'(0) \stackrel{!}{=} 0$ gilt, folgt daraus, dass C_{1_x} gleich C_{2_x} sein muss und somit $X'(x) = 2C_{1_x} \sqrt{k} \sinh(\sqrt{k}x)$.

Aus der zweiten homogenen Randbedingung folgt, dass $X'(L) \stackrel{!}{=} 0$ gelten muss und deshalb nur die triviale Lösung für $X(x)$ verbleibt. Die Konstante k kann also demnach nicht größer als null sein.

- **Fall 2:** $k = 0$

Zweimaliges Integrieren führt zur Lösung $X(x) = C_{1_x} x + C_{2_x}$.

Es muss wiederum $X'(0) \stackrel{!}{=} 0$ gelten, dementsprechend ergibt sich $C_{1_x} = 0$, womit auch die zweite homogene Randbedingung automatisch erfüllt ist.

$X(x) = C_{2_x}$ ist somit eine gültige Lösung aus der Lösungsmenge.

- **Fall 3:** $k < 0$

Mit $k = -p^2$ ergibt sich als Lösung der charakteristischen Gleichung die beiden Lösungen $\lambda_{1,2} = \pm jp$ und somit als Lösung der Differentialgleichung $X(x) = C_{3_x} \cos(px) + C_{4_x} \sin(px)$. Analog zur vorherigen Vorgehensweise wird wieder die Ableitung gebildet und auf die Erfüllung der Randbedingungen überprüft.

$$X'(x) = -C_{3_x} p \sin(px) + C_{4_x} p \cos(px)$$

$$X'(0) \stackrel{!}{=} 0 \implies C_{4_x} = 0$$

$$X'(L) \stackrel{!}{=} 0 \implies \sin(pL) = 0$$

Andernfalls müsste C_{3_x} ebenfalls null sein, was wiederum zur trivialen Lö-

2. Modellbildung

sung für $X(x)$ führen würde.

Aus den Nullstellen $\sin(pL)$ ergeben sich $p = \frac{n\pi}{L}$ als Eigenwerte und weiter die Lösung der Differentialgleichung für $k < 0$ gemäß Gleichung 2.10.

$$X(x) = C_{3x} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (2.10)$$

Bezüglich der Differentialgleichung $\dot{T}(t) - D \cdot k \cdot T(t) = 0$ wird nun ganz analog verfahren. Wie bereits gezeigt, kann k nicht größer als null sein, womit dieser Fall auch bei dieser Differentialgleichung nicht zu berücksichtigen ist.

Für $k = 0$ ergibt sich durch Integration $T(t) = C_{1t}$ und somit eine Lösung für $w(x, t)$ mit $w_0 = C_{2x} \cdot C_{1t}$.

Da ja für den Fall $k < 0$ für $k = -\frac{n^2\pi^2}{L^2}$ gilt, ergibt sich die Lösung für $T(t)$ wie folgt:

$$\begin{aligned} \dot{T}(t) + D \frac{n^2\pi^2}{L^2} \cdot T(t) &= 0 \\ T(t) &= C_{2t} \cdot e^{-D \frac{n^2\pi^2}{L^2} t} . \end{aligned}$$

Dementsprechend ergeben sich $w_n(x, t) = C_{3x} C_{2t} e^{-D \frac{n^2\pi^2}{L^2} t} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ als Eigenfunktionen.

Da für lineare homogene partielle Differentialgleichungen das Superpositionsprinzip [8] gilt, kann die Lösung für $w(x, t)$ gemäß Gleichung 2.11 angegeben werden.

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}
 w(x, t) &= w_0 + \sum_{n=1}^{\infty} w_n(x, t) \\
 w(x, t) &= C_{2_x} \cdot C_{1_t} + \sum_{n=1}^{\infty} C_{3_x} \cdot C_{2_t} \cdot e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t} \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Die Forderung, dass $w(x, 0)$ die inhomogene Anfangsbedingung des Subproblems erfüllen muss, führt zur Fourier-Kosinusreihendarstellung der Anfangsbedingung.

$$w(x, 0) = \underbrace{C_{2_x} \cdot C_{1_t}}_{=: a_{w,0}} + \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{C_{3_x} \cdot C_{2_t}}_{=: a_{w,n}} \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = c_0(x) - \frac{x^2}{2L} J(0) - \alpha$$

Mit den entsprechenden Fourier-Koeffizienten $a_{w,0}$ und $a_{w,n}$ ergibt sich der homogene Lösungsanteil $w(x, t)$ gemäß Gleichung 2.12.

$$\begin{aligned}
 a_{w,0} &= \frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) - \frac{x^2}{2L} J(0) - \alpha dx = \frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) dx - \frac{L}{6} J(0) - \alpha \\
 a_{w,n} &= \frac{2}{L} \int_0^L \left(c_0(x) - \frac{x^2}{2L} J(0) - \alpha \right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx \\
 &= \frac{2}{L} \left(\int_0^L c_0(x) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx - \frac{J(0)(-1)^n L^2}{n^2 \pi^2} \right) \\
 &= \frac{2}{L} \int_0^L c_0(x) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx - \frac{2J(0)(-1)^n L}{n^2 \pi^2}
 \end{aligned}$$

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}
 w(x, t) = & \frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) dx - \frac{L}{6} J(0) - \alpha + \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{L} \int_0^L c_0(x) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx - \right. \\
 & \left. - \frac{2J(0)(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \right) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Es hat sich gezeigt, dass sich die homogene Lösung des Subproblems $w(x, t)$ in eine Fourier-Kosinusreihe entwickeln lässt. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich sowohl die inhomogene Lösung $z(x, t)$ als auch die Störfunktion $\varphi(x, t)$ mit Hilfe von Fourier-Kosinusreihen bezüglich des Diffusionsweges x darstellen lassen.

Dementsprechend wird folgender Ansatz getroffen:

$$\begin{aligned}
 z(x, t) &= z_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} z_n(t) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\
 \varphi(x, t) &= \frac{D}{L} J(t) - \frac{x^2}{2L} \dot{J}(t) = \varphi_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n(t) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right).
 \end{aligned}$$

Die entsprechenden Fourier-Koeffizienten der Störfunktion $\varphi_0(t)$ und $\varphi_n(t)$ werden wieder wie gewohnt bezüglich der Ortskoordinate x über die Elektrodenstrecke L ermittelt.

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}\varphi_0(t) &= \frac{1}{L} \int_0^L \left(\frac{D}{L} J(t) - \frac{x^2}{2L} \dot{J}(t) \right) dx = \frac{1}{L} \left(\frac{D}{L} x J(t) - \frac{x^3}{6L} \dot{J}(t) \right) \Big|_0^L \\ &= \frac{D}{L} J(t) - \frac{L}{6} \dot{J}(t)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_n(t) &= \frac{2}{L} \int_0^L \left(\frac{D}{L} J(t) - \frac{x^2}{2L} \dot{J}(t) \right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= \frac{2}{L^2} D J(t) \underbrace{\int_0^L \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx}_{=0} - \frac{\dot{J}(t)}{L^2} \int_0^L x^2 \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= -\frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \dot{J}(t)\end{aligned}$$

Die Ansätze für $z(x, t)$ und $\varphi(x, t)$ werden nun in das inhomogene Subproblem mit homogenen Anfangsbedingungen eingesetzt.

$$\frac{\partial}{\partial t} z(x, t) - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} z(x, t) = \varphi(x, t)$$

$$\begin{aligned}\dot{z}_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \dot{z}_n(t) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) + \dots \\ \dots + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \sum_{n=1}^{\infty} z_n(t) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = \varphi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich bezüglich der Kosinusterme erkennt man, dass sich die Fourier-Koeffizienten für $z(x, t)$ mit Hilfe von zwei gewöhnlichen linearen und von einander unabhängigen Differentialgleichungen erster Ordnung ermitteln lassen.

2. Modellbildung

$$\dot{z}_0(t) = \varphi_0(t) \quad (2.13)$$

$$\dot{z}_n(t) + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} z_n(t) = \varphi_n(t) \quad (2.14)$$

Die Lösung der Differentialgleichung bezüglich des Mittelwertkoeffizienten $z_0(t)$ ergibt sich durch Integrieren des zuvor ermittelten Fourier-Koeffizienten φ_0 bezüglich der Zeit.

$$z_0(t) = \int_0^t \varphi_0(\tau) d\tau = \frac{D}{L} \int_0^t J(\tau) d\tau - \frac{L}{6} J(t) + C_{z_0}$$

Für die Bestimmung der Integrationskonstante C_{z_0} macht man nun von der Forderung Gebrauch, dass die inhomogene Lösung $z(x, t)$ die homogene Anfangsbedingung erfüllen muss. Diese Forderung gilt selbstverständlich auch für alle anderen Fourier-Koeffizienten $z_n(t)$.

$$\begin{aligned} z_0(0) \stackrel{!}{=} 0 &\implies C_{z_0} = \frac{L}{6} J(0) \\ z_0(t) &= \frac{D}{L} \int_0^t J(\tau) d\tau - \frac{L}{6} J(t) + \frac{L}{6} J(0) \end{aligned}$$

Da in die Störfunktion $\varphi(x, t)$ auch die Stromdichte $J(t)$ mit ihrer ersten Ableitung eingeht, erweist sich als Lösungsverfahren für die Differentialgleichung zur Beschreibung der allgemeinen Fourier-Koeffizienten $z_n(t)$ (Gleichung 2.14) die Laplace-Transformation als äußerst geeignetes Lösungswerkzeug.

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}
 \dot{z}_n(t) + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} z_n(t) &= -\frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \dot{J}(t) \\
 \circlearrowleft \\
 sZ_n(s) - \underbrace{z_n(0)}_{=0} + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} Z_n(s) &= \frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} (J(0) - sJ(s)) \\
 Z_n(s) &= \frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \left(J(0) \frac{1}{s + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2}} - J(s) \frac{s}{s + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2}} \right) \quad (2.15)
 \end{aligned}$$

Polynomdivision von Gleichung 2.15 führt zu teilerfremden Ausdrücken erster Ordnung, die sehr einfach mit Hilfe von Korrespondenztabelle in den Zeitbereich rücktransformierbar sind.

$$\begin{aligned}
 Z_n(s) &= \frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \left(J(0) \frac{1}{s + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2}} - J(s) + \frac{D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} J(s)}{s + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2}} \right) \\
 \circlearrowleft \\
 z_n(t) &= \frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \left(J(0) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t} - J(t) + \right. \\
 &\quad \left. + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \int_0^t J(\tau) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} (t-\tau)} d\tau \right)
 \end{aligned}$$

Mit den so ermittelten Fourier-Koeffizienten ergibt sich nun die inhomogene Lösung $z(x, t)$ des Subproblems $\frac{\partial}{\partial t} u(x, t) - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t) = \varphi(x, t)$ gemäß Gleichung 2.16.

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}
 z(x, t) = & \frac{D}{L} \int_0^t J(\tau) d\tau - \frac{L}{6} J(t) + \frac{L}{6} J(0) + \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(-1)^n L}{n^2 \pi^2} \left(J(0) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t} - J(t) + \right. \\
 & \left. + D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \int_0^t J(\tau) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} (t-\tau)} d\tau \right) \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad (2.16)
 \end{aligned}$$

2.3.3. Geschlossene Lösung für $c(x, t)$

Mit den gewonnenen Ergebnissen kann nun eine geschlossene Lösung für die Konzentrationsverteilung in der Elektrode gemäß $c(x, t) = w(x, t) + z(x, t) + v(x, t)$ angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 c(x, t) = & \frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) dx + \frac{D}{L} \int_0^t J(\tau) d\tau + J(t) \left(\frac{x^2}{2L} - \frac{L}{6} \right) + \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} 2 \left(\frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx \cdot e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t} - \frac{(-1)^n L}{n^2 \pi^2} J(t) + \right. \\
 & \left. + \frac{(-1)^n}{L} D \int_0^t J(\tau) e^{-D \frac{n^2 \pi^2}{L^2} (t-\tau)} d\tau \right) \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Wie ersichtlich ist, findet sich die eingangs erwähnte Integrationskonstante α in der Lösung nicht wieder. Demnach stellt Gleichung 2.17 eine eindeutige Beschreibung dar. Eine gewisse Schwierigkeit bereitet jedoch die Anfangskonzentrationsverteilung $c_0(x)$, da diese im Allgemeinen nicht bestimmbar ist und selbst bei einer Vollentladung der Zelle nicht vollständig verschwinden kann.

2.4. Zustandsraumdarstellung des Diffusionsmodells

Für die weiteren Betrachtungen kann eine wesentliche Vereinfachung zur Elektrodenkonzentrationsverteilung in Gleichung 2.17 angestellt werden.

2. Modellbildung

Bedenkt man, dass nur die Elektrodenpotentiale an den Stromsammlern von Interesse sind, genügt es, die Lösung des Diffusionsrandwertproblems an den Rändern, also für $x = 0$, auszuwerten.

$$\begin{aligned}
 c(t, T) &= \frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) dx + \frac{D(T)}{L} \int_0^t J(\tau) d\tau - J(t) \frac{L}{6} + \\
 &+ \sum_{n=1}^{\infty} 2 \left(\frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) dx \cdot e^{-D(T) \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t} - \frac{(-1)^n L}{n^2 \pi^2} J(t) + \right. \\
 &\left. + \frac{(-1)^n}{L} D(T) \int_0^t J(\tau) e^{-D(T) \frac{n^2 \pi^2}{L^2} (t-\tau)} d\tau \right)
 \end{aligned}$$

Auf den ersten Blick scheint die sich hier ergebende Vereinfachung eher bescheiden auszufallen, allerdings kann mit dem so ermittelten Zusammenhang ein lineares Zustandsraummodell in Diagonalform angegeben werden.

Es sei angemerkt, dass sich die Systemordnung zu $n = 2N + 1$ ergibt, wobei N die Anzahl an Reihengliedern der geschlossenen Lösung definiert. Für $N \rightarrow \infty$ entspricht die Zustandsraumdarstellung sinngemäß der geschlossenen Lösung für $x = 0$.

$$\dot{\mathbf{x}} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & & \dots & & 0 \\ & -D(T) \frac{\pi^2}{L^2} & & & \\ \vdots & & -D(T) \frac{\pi^2}{L^2} & & \vdots \\ & & & \ddots & \\ 0 & & \dots & & -D(T) \frac{N^2 \pi^2}{L^2} \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{A}} \mathbf{x} + \underbrace{\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{b}} J$$

2. Modellbildung

$$\begin{aligned}
 c = & \underbrace{\left[\frac{D(T)}{L} \quad \frac{2}{L} \int_0^L c_0(x) \cos\left(\frac{\pi}{L}\right) dx \quad \dots \quad \frac{2}{L} \int_0^L c_0(x) \cos\left(\frac{N\pi}{L}\right) dx \quad \frac{2(-1)^N D(T)}{L} \right]}_{=: \mathbf{c}^T} \mathbf{x} + \\
 & + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{2(-1)^i L}{i^2 \pi^2} \right)}_{=: d} J + \underbrace{\frac{1}{L} \int_0^L c_0(x) dx}_{=: c_{off}}
 \end{aligned}$$

Auf Grund der Struktur dieses Systems ist ersichtlich, dass mit der Ordnung $n = 2N + 1$ genau $N + 1$ verschiedene Eigenwerte vorliegen. Abgesehen von der ersten Komponente des Zustandsvektors \mathbf{x} , die eine Trajektorie mit integrierendem Verhalten darstellt, sind die restlichen Eigenwerte in der Dynamikmatrix \mathbf{A} immer paarweise angeordnet, wobei eine der beiden Trajektorien immer autonom aufscheint. Außerdem spiegelt sich der Zusammenhang auf Grund der Fourier-Kosinusreihendarstellung bei der Lösung des Randwertproblems auf die Eigenwerte der Dynamikmatrix anschaulich wieder.

Es erscheint sinnvoll, bei der Wahl des Anfangszustandes von stationären Verhältnissen auszugehen. Dementsprechend wird der Anfangszustand des Systems mit $\mathbf{x}_0 = [*, 0, \dots, 0]^T$ angenommen, wobei * andeuten soll, dass bezüglich der Integratortrajektorie zunächst noch keine Einschränkung getroffen wird.

Mit dieser Annahme folgt jedoch, dass alle Komponenten im Zustandsvektor \mathbf{x} mit geradem Index immer die triviale Lösung aufweisen und zur Randkonzentration c keinen Beitrag liefern.

Für die Systembeschreibung ist diese Erkenntnis von großer Bedeutung, da durch Elimination der autonomen Trajektorien eine Ordnungsreduktion auf $n = N + 1$ erfolgt und gerade jene äußerst störenden integralen Komponenten des Vektors \mathbf{c} entfernt werden können.

Um zu einer üblichen Zustandsraumdarstellung zu gelangen, muss noch die additive Konstante c_{off} eliminiert werden.

Dies lässt sich sehr einfach bewerkstelligen, da bei der Wahl des Anfangszustandes \mathbf{x}_0 bezüglich der Integratortrajektore noch keine Einschränkung getroffen wurde

2. Modellbildung

und mit $x_{1,0} = \frac{1}{D(T)} \int_0^L c_0(x) dx$ die additive Konstante c_{off} durch den Anfangszustand in Verbindung mit dem Vektor \mathbf{c}^T repräsentiert wird.

Mit den getroffenen Vereinfachungen ergibt sich somit eine lineare Zustandsraumbeschreibung für die Elektrode gemäß Beziehung 2.18 wobei anzumerken ist, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit die Notation der Systemgrößen beibehalten wurde.

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{x}} &= \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & -D(T)\frac{\pi^2}{L^2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & -D(T)\frac{N^2\pi^2}{L^2} \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{A}} \mathbf{x} + \underbrace{\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{b}} J \\
 \mathbf{x}_0 &= \left[\frac{1}{D(T)} \int_0^L c_0(x) dx \quad 0 \quad \dots \quad 0 \right]^T \\
 c &= \underbrace{\left[\frac{D(T)}{L} \quad -2\frac{D(T)}{L} \quad \dots \quad \frac{2(-1)^N D(T)}{L} \right]}_{=: \mathbf{c}^T} \mathbf{x} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{2(-1)^i L}{i^2 \pi^2} \right)}_{=: d} J \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

Da sich die Problemstellung der Konzentrationsverteilungen in den jeweiligen Elektroden von der Struktur her nur durch das Vorzeichen der eingepprägten Stromdichte J unterscheidet, kann die Zustandsraumbeschreibung des Diffusionsmodells sehr einfach gemäß Beziehung 2.19 angegeben werden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass auf Grund unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten bzw. Diffusionsstrecken für jede Elektrode eigene Systemparameter zu vergeben sind.

2. Modellbildung

$$\begin{bmatrix} \dot{\mathbf{x}}_K \\ \dot{\mathbf{x}}_A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_K(D_K(T)) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}_A(D_A(T)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}_K \\ \mathbf{x}_A \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\mathbf{1} \\ \mathbf{1} \end{bmatrix} J$$

$$U = \Delta_{V^0} + 2 \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\mathbf{c}_K(D_K(T))^T \mathbf{x}_K + d_K J}{\mathbf{c}_A(D_A(T))^T \mathbf{x}_A + d_A J} \right) \quad (2.19)$$

Wie unschwer erkennbar ist, besitzt dieses System eine lineare und entkoppelte Systemdynamik. Allerdings weist die Ausgangsbeschreibung auf Grund der Verwendung der Nernst-Gleichung eine sehr unhandliche Nichtlinearität auf.

Eine weitere Auffälligkeit stellt der Mehrgrößencharakter der Zelle bezüglich der Temperatur dar. Offensichtlich hat die Temperatur auf die Eigenwerte des Systems bzw. auf die Ausgangsbeschreibung über die entsprechenden Diffusionskoeffizienten einen Einfluss, wobei hier bereits vereinfachend angenommen wurde, dass für beide Elektroden die selben, örtlich konstanten Temperaturverhältnisse herrschen. Tatsächlich stellt sich über das gesamte Zellvolumen eine stetige Temperaturverteilung ein, was eine Interpretation des Diffusionskoeffizienten in Form einer örtlichen Verteilungsfunktion zulassen würde.

Die Vereinfachung bezüglich der herrschenden Temperaturverhältnisse erweist sich hier allerdings als naheliegend. Zum Einen kann angenommen werden, dass während des Charakterisierungsversuches der Zelle die Temperaturableitung über die Stromsammler ausreichend schnell erfolgt, und zum Anderen erscheint der erhöhte Modellierungsaufwand zur Berücksichtigung der Zelltemperaturverteilung schon allein in Hinblick auf die bereits getätigten Modellapproximationen bei Weitem nicht als gerechtfertigt.

2.5. Validierung des Diffusionsmodelles

Bislang wurde die Tatsache außer Acht gelassen, dass weder die beiden Diffusionskoeffizienten $D_A(T)$ und $D_K(T)$ noch die äquivalenten Elektrodendiffusionsstrecken L_A und L_K vorliegen. Bei der gewählten Vorgangsweise besteht nun das Bestreben, die entsprechenden Elektrodenparameter mit Hilfe von Charakterisierungsmessungen zu ermitteln. Dabei besteht weiters die Hoffnung, dass der Verlauf der entsprechenden Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur ermittelbar ist, da für Feststoffdiffusion ein exponentieller Einfluss der Temperatur auf die Diffusionskoeffizienten angenommen werden kann.

Um nun die unbekannt Parameter zu ermitteln, wird versucht, mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu einer Aussage zu gelangen, wobei einschränkend gilt, dass die Temperatur während des Versuches annähernd konstant sein soll. Sinngemäß wird das System zunächst diskretisiert, wobei die Diskretisierungszeit mit $T_s = 0,1s$ seitens des Zellprüfstandes bereits feststeht. Dementsprechend wird in der nachfolgenden Abhandlung in diesem Kontext nur mehr vom diskreten Modell Gebrauch gemacht.

Im Folgenden representiert der Vektor $\mathbf{V} = [V_0, V_1, \dots, V_{M-1}]^T$ den Vektor der gemessenen Zellspannungen und der Vektor \mathbf{U} die Zellspannungswerte aus dem Modell gemäß Gleichung 2.4. Um sich des logarithmischen Zusammenhangs der beiden Elektrodenrandkonzentrationen in den Elementen des Vektors \mathbf{U} zu entledigen, könnte man prinzipiell den Ansatz verfolgen, die Elemente des Messdatenvektors \mathbf{V} entsprechend zu potenzieren. Dies führt jedoch auf Grund der Beschaffenheit der Gaskonstante R und der Faraday-Konstante F zu so großen Ausdrücken, sodass diese numerisch nicht mehr handhabbar sind.

Dementsprechend ergibt sich die Beschreibung des Fehlervektors \mathbf{e} folgendermaßen, wobei die Matrix \mathbf{T} von Diagonalform ist und die Temperaturinformation beinhaltet, die Stromdichte J den Systemeingang definiert und $g_{K,i}$ bzw. $g_{A,i}$ die Gewichtsfolgenwerte der entsprechenden Elektroden darstellen.

2. Modellbildung

$$\mathbf{e} = \mathbf{V} - \mathbf{U} = \mathbf{V} - \Delta_{V^0} \mathbf{1} - 2 \frac{R}{F} \mathbf{T} \cdot (\mathbf{c}_K - \mathbf{c}_A)$$

$$\mathbf{c}_K = \begin{bmatrix} \ln(c_{K,0} + J_0 \cdot g_{K,0}) \\ \vdots \\ \ln(c_{K,0} + J_{M-1} \cdot g_{K,0} + \dots + J_0 \cdot g_{K,M-1}) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{c}_A = \begin{bmatrix} \ln(c_{A,0} + J_0 \cdot g_{A,0}) \\ \vdots \\ \ln(c_{A,0} + J_{M-1} \cdot g_{A,0} + \dots + J_0 \cdot g_{A,M-1}) \end{bmatrix}$$

Unglücklicherweise ergeben sich bei der Bildung des Gradienten der Kostenfunktion $J = \mathbf{e}^T \mathbf{e}$ nach den entsprechenden Folgeelementen der beiden Gewichtsfolgen bzw. den Anfangskonzentrationen $c_{K,0}$ und $c_{A,0}$ sehr komplizierte Ausdrücke mit nichtlinearen Abhängigkeiten der Gewichtsfolgen bzw. der Anfangskonzentrationen. Die Ermittlung der Gewichtsfolgen und damit auch der gesuchten Diffusionsparameter scheint auch in Hinblick auf den enormen Umfang des Messdatensatzes mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nicht ohne Weiteres lösbar zu sein.

Die fehlende Beschreibung der Parameter $D_K(T)$ und $D_A(T)$ bzw. L_K und L_A stellt allerdings nicht den größten Schwachpunkt der angestellten Modellierung dar. Wie bereits erwähnt, weisen beide Elektroden in ihrer Zustandsraumbeschreibung eine Integratortrajektorie auf, welche den stationären Zustand der entsprechenden Randkonzentration definiert. Beide Integratortrajektorien werden mit dem entsprechendem inversen Diffusionskoeffizient für die Ausgangsbeschreibung skaliert. Da die Diffusionskoeffizienten lediglich einen Einfluss der Temperatur aufweisen, bedeutet dies jedoch, dass - konstante Temperaturverhältnisse vorausgesetzt - dieses Diffusionsmodell leider überhaupt keine Hystereseeinformation liefert.

2. Modellbildung

Selbstverständlich kann ein perfektes Konstanthalten der Temperatur während des Versuchs nicht gewährleistet werden, da wie bereits angesprochen die Temperatur selbst einer Verteilung in der Zelle unterliegt. Allerdings erscheint ein Erklärungsversuch auf Grund der Temperaturschwankungen als wenig gerechtfertigt, da es viel wahrscheinlicher ist, dass bei der Modellierung der Zelle die für die Hystereseeigenschaft relevanten Effekte unberücksichtigt geblieben sind.

Im Übrigen liefert auch das allgemeine Diffusionsmodell keine Hinweise auf Berücksichtigung der Hystereseeigenschaft, weshalb - und auch auf Grund der geringen Verfügbarkeit wissenschaftlicher Beiträge zum Thema Zellhysterese - die Vermutung nahe liegt, dass für diese Effekte seitens der Grundlagenforschung noch keine Modelle existieren bzw. nur äußerst eingeschränkt verfügbar sind und sich möglicherweise der praktischen Implementierbarkeit entziehen.

Aus den angesprochenen Gründen wird im Folgenden von der analytischen Modellbildung mit Hilfe von Diffusionsprozessen abgesehen. Stattdessen soll mit Abschnitt 3 gezeigt werden, dass die Systemdynamik der Zelle mit entsprechenden Identifikationsalgorithmen gut ermittelbar ist.

3. RC-Ersatzschaltung

Bei der Analyse der Dynamikeigenschaften von Batteriesystemen in einem gewissen Betriebspunkt bedient man sich häufig einer elektrischen Ersatzschaltung. Prinzipiell baut sich diese aus einer Serienschaltung einer Hauptkapazität C und einem Innenwiderstand R mit einer unendlichen Anzahl an RC-Parallelschaltungen auf. Erlaubt man für die Ersatzschaltung variierende Bauteilparameter, wie in Abbildung 6 dargestellt, so besteht die Hoffnung, dass dieses Modell für alle Betriebspunkte gültig ist.

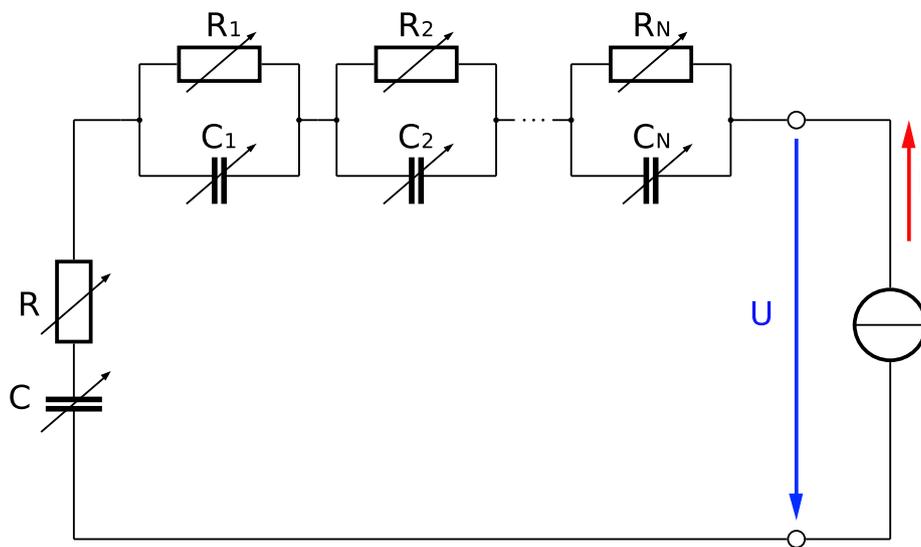


Abbildung 6: elektrisches Ersatzschaltbild der Zelle[9]

Mit den Bauteilbeziehungen $I_C = C \cdot \frac{dU_C}{dt}$ bzw. $U_R = I_R \cdot R$ und den Kirchhoffschen Gesetzen lässt sich die Zustandsraumdarstellung für die Ersatzschaltung sehr einfach angeben, wobei als Systemeingang der eingeprägte Strom I dient. Die Spannungsabfälle an den Kapazitäten definieren die Zustandsgrößen und der Systemausgang wird durch die Klemmenspannung U repräsentiert.

3. RC-Ersatzschaltung

$$\dot{\mathbf{x}} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & -\frac{1}{R_1 C_1} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & -\frac{1}{R_N C_N} \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{A}_E} \mathbf{x} + \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C_1} \\ \vdots \\ \frac{1}{C_N} \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{b}_E} I$$

$$U = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix}}_{=: \mathbf{c}_E^T} \mathbf{x} + \underbrace{R}_{=: d_E} \cdot I \quad (3.1)$$

Auffällig ist, dass die Zustandsraumdarstellung der Ersatzschaltung wiederum zu einem Diagonalsystem mit einer integrierenden Trajektorie führt. Die restlichen Lösungen des Zustandsvektors \mathbf{x} stellen bei konstantem Strom I wiederum exponentiell abklingende Funktionen dar. Dies entspricht im Wesentlichen der Struktur der Elektrodenbeschreibung des reduzierten Diffusionsmodells in Zustandsraumdarstellung. Durch eine entsprechende lineare Zustandstransformation kann gezeigt werden, dass beide Darstellungen von der Struktur her äquivalent sind.

Wie bereits erwähnt, entspricht die Zelle einem Mehrgrößensystem mit einem aus globaler Sicht nichtlinearen Zusammenhang zwischen Zellruhespannung und dem Ladungszustand der Zelle. Um dennoch die Ersatzschaltung verwenden zu können, wird nun davon ausgegangen, dass die Zelle auch als lineares zeitinvariantes Eingrößensystem mit langsam veränderlichen Parametern interpretierbar ist.

Es drängt sich jedoch die Frage auf, welcher Nutzen aus der Verwendung der Ersatzschaltung für die Untersuchung der Hystereseeigenschaft resultiert. Ein Blick auf Beziehung 3.1 zeigt, dass der Kehrwert der Hauptkapazität C als Skalierung für die Integration des Stromes dient. Die Zellruhespannung definiert sich über den Zustand x_1 , was weiter bedeutet, dass der Kehrwert der Hauptkapazität C die Steigung bestimmt, mit der sich die Zellruhespannung in Abhängigkeit des

3. RC-Ersatzschaltung

Ladungszustandes ändert. Die Verwendung der Ersatzschaltung liefert also eine Aussage über die Zellruhespannung auch zwischen den beiden Hysteresezweigen, vorausgesetzt die Auslenkung vom momentanen Ladungszustand erfolgt in einem hinreichend kleinen Ausmaß.

3.1. Adaptive Bestimmung der Ersatzparameter

Die Grundlage zur Bestimmung der Ersatzparameter stellt die Identifikation des Übertragungsverhaltens der Zelle dar, wobei hier davon ausgegangen wird, dass es sich um ein lineares zeitinvariantes System mit langsam veränderlichen Parametern handelt. Es wird versucht, mit Hilfe einer Optimierungsaufgabe eine Übertragungsfunktion $H(z)$ so zu ermitteln, dass diese das Übertragungsverhalten des Systems möglichst gut widerspiegelt. Die Optimierung erfolgt dabei sinngemäß mit Hilfe eines Digitalrechners, dementsprechend wird die Zustandsraumdarstellung der Ersatzschaltung zunächst in eine diskrete Darstellung übergeführt. Dies lässt sich im konkreten Fall besonders einfach bewerkstelligen, da das System in Diagonalform vorliegt und die Transitionsmatrix $\Phi(t)$ ebenfalls eine Diagonalmatrix darstellt, deren Elemente sich auf der Hauptdiagonalen zu $\Phi_{i,i}(t) = e^{a_{Ei,i} \cdot t}$ für $i = 1, \dots, n$ ergeben.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{x}_{k+1} &= \underbrace{\Phi(T_s)}_{=: \Phi} \mathbf{x}_k + \underbrace{\int_0^{T_s} \Phi(t) \begin{bmatrix} \frac{1}{C} \\ \frac{1}{C_1} \\ \vdots \\ \frac{1}{C_N} \end{bmatrix} dt}_{=: \mathbf{h}} \cdot I_k \\
 &= \begin{bmatrix} 1 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & e^{-\frac{T_s}{R_1 C_1}} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & e^{-\frac{T_s}{R_N C_N}} \end{bmatrix} \mathbf{x}_k + \begin{bmatrix} \frac{T_s}{C} \\ R_1 \left(1 - e^{-\frac{T_s}{R_1 C_1}}\right) \\ \vdots \\ R_N \left(1 - e^{-\frac{T_s}{R_N C_N}}\right) \end{bmatrix} I_k \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

3. RC-Ersatzschaltung

Mit T_s wird die Abtastperiode des zeitdiskreten Modells bezeichnet. An den Parametern der Ausgangsbeschreibung ändert sich durch die Diskretisierung nichts, dementsprechend lässt sich die Übertragungsfunktion des diskreten Systems mit $H(z) = \mathbf{c}_E^T (z\mathbf{E} - \mathbf{\Phi})^{-1} \mathbf{h} + d_E$ angeben.

Die Identifikation des Systems erfolgt nun nach dem in Abbildung 7 dargestellten Ablauf, wobei der Quotient $\frac{B(z)}{A(z)}$ der tatsächlichen Übertragungsfunktion des Systems entspricht und der Quotient $\frac{\hat{B}(z)}{\hat{A}(z)}$ die Übertragungsfunktion eines fiktiven Systems repräsentiert. Sinngemäß definieren I_k und U_k das Ein- bzw. Ausgangssignal, wobei angenommen wird, dass dem Ausgangssignal eine additive Störung w_k überlagert ist. Wichtig ist, dass diese Störung mit dem Eingangssignal I_k unkorreliert sein muss. Für den Fall, dass die Identifikation erfolgreich verläuft, entspricht die fiktive Übertragungsfunktion $\hat{H}(z)$ der tatsächlichen Übertragungsfunktion $H(z)$.

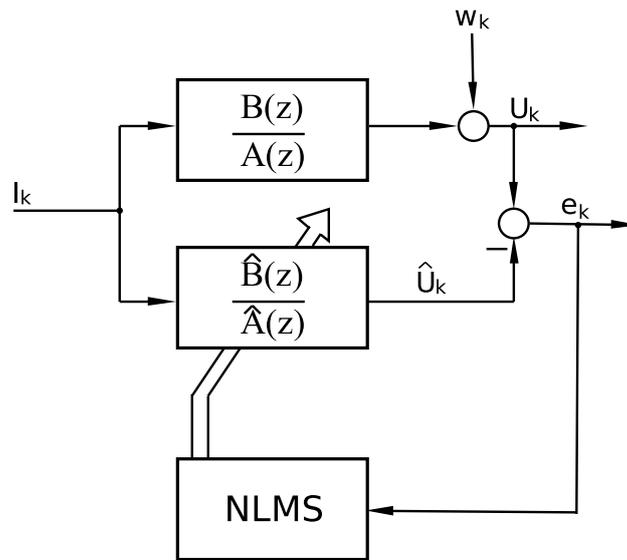


Abbildung 7: Struktur der Identifikationsanordnung für ein IIR-System[7]

Während der Identifikation - die ja im Betrieb simultan durchgeführt werden muss - werden die Parameter der Polynome $\hat{B}(z)$ und $\hat{A}(z)$ mit Hilfe eines Adaptieralgorithmus so manipuliert, dass das gebildete Fehlersignal e_k zu einem kleineren Zielfunktionswert führt. Im Konkreten wird für die Adaptierung der sogenannte

3. RC-Ersatzschaltung

normierte Least-Mean-Square-Algorithmus verwendet, dessen Funktionsweise im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird.

3.1.1. Der normierte Least-Mean-Square-Algorithmus (NLMS)

Speziell in der digitalen Signalverarbeitung hantiert man häufig mit hochdynamischen zeitvarianten Systemen auf die Störungen einwirken, die sich im Allgemeinen einer deterministischen Beschreibung entziehen. Dies stellt nun die Anforderung an den zur Identifikation verwendeten Algorithmus, dass dieser zum Einen die Signalstatistik berücksichtigen muss, und zum Anderen der benötigte Rechenaufwand in Hinblick auf die Beschränktheit der Ressourcen möglichst gering ausfallen soll.

Der Least-Mean-Square-Algorithmus wird beiden Ansprüchen gerecht und leitet sich prinzipiell aus jener Lösung ab, die den Erwartungswert der Fehlerquadrate minimiert. In der Literatur ist diese Lösung auch als Wiener-Hopf Lösung bekannt.

Im Folgenden soll anhand eines FIR-Systems gezeigt werden, wie sich der LMS-Algorithmus aus der Wiener-Hopf Lösung herleitet. Es sei angemerkt, dass es sich diese Arbeit nicht zum Ziel macht, den LMS-Algorithmus detailliert abzuhandeln, weshalb der interessierte Leser für eine eingehende Beschreibung an die Literaturstellen [5] und [10] verwiesen wird.

Für das in Abbildung 8 dargestellte Identifikationsszenario soll die unbekannte Impulsantwort h_k identifiziert werden. Der Einfachheit halber wird von der Vektornotation Gebrauch gemacht, dementsprechend gilt $\mathbf{h} = [h_n \ h_{n-1} \ \dots \ h_0]^T$ und $\mathbf{c} = [c_n \ c_{n-1} \ \dots \ c_0]^T$ wobei der Vektor \mathbf{h} die Elemente der zu identifizierenden Impulsantwort enthält, und die Elemente des Vektors \mathbf{c} der Impulsantwort des fiktiven Systems entsprechen.

Dem Systemausgang sei additiv ein mittelwertfreier Rauschprozess v_k überlagert, der keine Korrelation mit dem Eingangssignal x_k aufweist.

Um die Faltungsoperation entsprechend als Skalarprodukt angeben zu können, wird der Vektor $\mathbf{x}_k = [x_k \ x_{k-1} \ \dots \ x_{k-n}]^T$ eingeführt, dementsprechend gilt $y_k = \mathbf{c}^T \mathbf{x}_k + v_k$.

3. RC-Ersatzschaltung

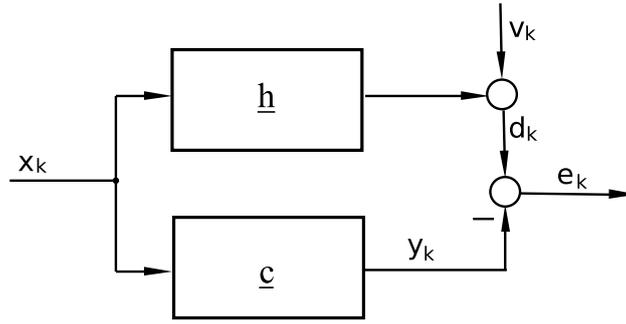


Abbildung 8: Identifikation eines FIR-Systems mit überlagertem Rauschen v_k

Für die Optimierung wird nun die Kostenfunktion mit $J(\mathbf{c}) = E\{e_k^2\}$ definiert. Streng genommen müsste eigentlich der Erwartungswert der quadrierten Fehlernorm verwendet werden, allerdings wird an dieser Stelle vereinfachend vorausgesetzt, dass es sich bei allen Signalen um reelle Folgen handelt. Gleichung 3.3 zeigt nun die verwendete Kostenfunktion wobei \mathbf{R}_{xx} die Autokorrelationsmatrix des Eingangssignales und r_{vv} die Autokorrelationsfolge des additiv überlagerten Rauschprozesses darstellt. Da dieser mittelwertfrei angenommen wird, entspricht das erste Folgeelement $r_{vv,0}$ der Autokorrelationsfolge der Varianz σ_v^2 des Prozesses.

Ganz generell blieb bislang die Forderung unerwähnt, dass alle stochastischen Prozesse zumindest die Eigenschaft der Stationarität im weiteren Sinne aufweisen müssen. Dies bedeutet, dass alle ersten und zweiten statistischen Momente zeitlich konstant sind, andernfalls ist die gegebene Aufgabenstellung nicht sinnvoll formuliert.

$$\begin{aligned}
 J(\mathbf{c}) &= E\{(d_k - y_k)^2\} = E\{(\mathbf{x}_k^T \mathbf{h} + v_k - \mathbf{x}_k^T \mathbf{c})^2\} \\
 &= \mathbf{h}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} + 2 \underbrace{E\{v_k \mathbf{x}_k^T\}}_{=0^T} \mathbf{h} + \underbrace{r_{vv,0}}_{=\sigma_v^2} - 2\mathbf{c}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} - 2 \underbrace{E\{v_k \mathbf{x}_k^T\}}_{=0^T} \mathbf{c} + \mathbf{c}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{c} \\
 &= \sigma_v^2 + \mathbf{h}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} - 2\mathbf{c}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} + \mathbf{c}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{c}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

3. RC-Ersatzschaltung

Es wird nun behauptet, dass die optimale Lösung des Vektors \mathbf{c} folgenden Zusammenhang erfüllt, wobei der Vektor \mathbf{p}_{xd} dem Kreuzkorrelationsvektor der Signale \mathbf{x}_k und d_k entspricht.

$$\mathbf{c}_{opt} = \mathbf{R}_{xx}^{-1} \mathbf{p}_{xd} \quad (3.4)$$

Die in Gleichung 3.4 dargestellte Lösung des Problems ist in der Literatur als Wiener-Hopf Lösung bekannt.

Um zu zeigen, dass diese tatsächlich zur optimalen Lösung führt, braucht die Wiener-Hopf Lösung lediglich mit jener Lösung, die mit Hilfe des Gradienten der Kostenfunktion bestimmt wird, verglichen werden.

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{xd} &= E\{d_k \mathbf{x}_k\} = \underbrace{E\{v_k \mathbf{x}_k^T\}}_{=\mathbf{0}^T} + \underbrace{E\{\mathbf{x}_k \mathbf{x}_k^T\}}_{=\mathbf{R}_{xx}} \mathbf{h} = \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} \\ \implies \mathbf{c}_{opt} &= \mathbf{R}_{xx}^{-1} \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} = \mathbf{h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{c}} J(\mathbf{c}) \Big|_{\mathbf{c}_{opt}} &= -2\mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} + 2\mathbf{R}_{xx} \mathbf{c}_{opt} \stackrel{!}{=} \mathbf{0} \\ \implies \mathbf{c}_{opt} &= \mathbf{R}_{xx}^{-1} \mathbf{R}_{xx} \mathbf{h} = \mathbf{h} \end{aligned}$$

Da \mathbf{h} im Allgemeinen nicht bekannt ist, ist leicht ersichtlich, dass die Aufgabenstellung nur mit der Wiener-Hopf Lösung lösbar ist, da für diese lediglich die entsprechende Signalstatistik bekannt sein muss.

Es zeigt sich also, dass die Wiener-Hopf Lösung die Kostenfunktion zu $J(\mathbf{c}_{opt}) = \sigma_v^2$ minimiert. Allerdings sei angemerkt, dass neben den bereits gestellten Forderungen die Existenz der Inversen der Autokorrelationsmatrix \mathbf{R}_{xx} gewährleistet sein muss. Dies spiegelt die in Identifikationsverfahren oftmals gestellte Forderung einer ausreichenden Anregung des zu identifizierenden Systems wieder.

3. RC-Ersatzschaltung

Ein wesentliches Problem stellt die Wahl der Filterordnung dar, da die Ordnung des zu identifizierenden Systems im Allgemeinen nicht bekannt ist. Dementsprechend wichtig ist es, die Ordnung des unbekanntem Systems quantitativ abschätzen zu können, wobei man später die Filterordnung eher etwas höher ansetzt. Anhand der durch die Überdimensionierung auftretenden Nullkomponenten des Vektors \mathbf{c} kann die Ordnung des Systems ermittelt werden. Es sollte jedoch davon Abstand genommen werden, die Filterordnung allzu hoch anzusetzen, da dies die Adaptierungsgeschwindigkeit des Filters negativ beeinflusst.

Für die Implementierung wird allerdings nicht die Wiener-Hopf Lösung direkt herangezogen, da diese die Invertierung der Autokorrelationsmatrix \mathbf{R}_{xx} bzw. die Inverse deren Schätzung $\hat{\mathbf{R}}_{xx}$ erfordert, was für Filter höherer Ordnung einen wesentlichen Berechnungsaufwand darstellt. Stattdessen erfolgt die Identifikation mit Hilfe von iterativen Verfahren, wobei im konkreten Fall der LMS-Algorithmus auf dem Gradientenverfahren basiert.

Um das Gradientenverfahren anwenden zu können, wird zunächst die Kostenfunktion $J(\mathbf{c})$ mit Hilfe der Autokorrelationsmatrix \mathbf{R}_{xx} und des Kreuzkorrelationsvektors \mathbf{p}_{xd} ausgedrückt und deren Gradient gebildet[7].

$$\begin{aligned} J(\mathbf{c}) &= E\{d_k^2\} - 2\mathbf{c}^T \mathbf{p}_{xd} + \mathbf{c}^T \mathbf{R}_{xx} \mathbf{c} \\ \nabla_{\mathbf{c}} J(\mathbf{c}) &= -2\mathbf{p}_{xd} + 2\mathbf{R}_{xx} \mathbf{c} \end{aligned}$$

Der grundlegende Ansatz für das Gradientenverfahren ist nun, dass für die Adaptierung des Vektors \mathbf{c} ein Vektor abgezogen wird, der in die Richtung des Gradienten der Kostenfunktion an der Stelle \mathbf{c} zeigt. Die Länge dieses Vektors wird dabei durch eine Schrittweite μ_k bestimmt.

3. RC-Ersatzschaltung

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_k &= \mathbf{c}_{k-1} - \mu_k (\nabla_{\mathbf{c}} J(\mathbf{c})) \Big|_{\mathbf{c}_{k-1}} \\ &= \mathbf{c}_{k-1} + \mu_k (2\mathbf{p}_{xd} - 2\mathbf{R}_{xx}\mathbf{c}_{k-1}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Abbildung 9 zeigt den Verlauf der Adaptierung für ein Problem erster Ordnung. Bezüglich der Konvergenzeigenschaften des Algorithmus wirken sich, wie leicht ersichtlich ist, die Anfangswerte \mathbf{c}_0 und die Schrittweite μ_k aus, wobei für letztere zu beachten ist, dass diese aus Stabilitätsgründen nicht zu groß werden darf. Für das Gradientenverfahren ist es ausreichend, mit konstanten Schrittweiten zu operieren. Allerdings erweist es sich bei der Herleitung des LMS als günstig, die Schrittweite generell variabel anzusetzen.

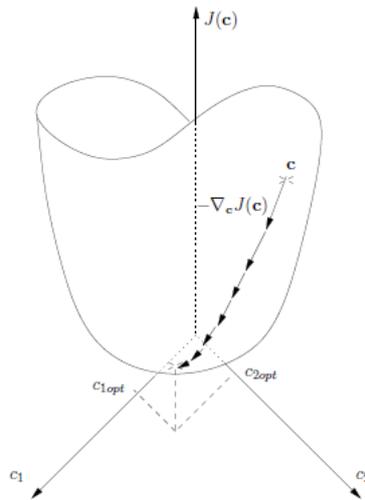


Abbildung 9: Adaptierungsvorgang für ein Filter erster Ordnung[7]

Zwar kann mit dem Gradientenverfahren der Rechenaufwand um die Berechnung der inversen Autokorrelationsmatrix \mathbf{R}_{xx}^{-1} reduziert werden, allerdings erfordert dieses Adaptierungsverfahren dennoch die Ermittlung der Autokorrelationsmatrix \mathbf{R}_{xx} sowie des Kreuzkorrelationsvektors \mathbf{p}_{xd} . Da die Schätzung dieser statistischen Größen ebenfalls ressourcenintensive Operationen darstellen, wird aus Effizienzgründen versucht, sich dieser Berechnungen mit Hilfe von geeigneten Ap-

3. RC-Ersatzschaltung

proximationen zu entledigen.

Im Folgenden wird dies mit der Verwendung des LMS-Algorithmus erreicht, dessen Adaptierungsvorschrift gemäß Gleichung 3.6 lautet.

$$\mathbf{c}_k = \mathbf{c}_{k-1} + \mu_k e_k \mathbf{x}_k \quad (3.6)$$

Um den Vorteil dieser Vereinfachung zu zeigen, wird die Fehlerfolge e_k durch den Ausdruck $d_k - \mathbf{x}_k^T \mathbf{c}_{k-1}$ substituiert. Dementsprechend ergibt sich die Adaptierungsvorschrift folgendermaßen:

$$\mathbf{c}_k = \mathbf{c}_{k-1} + \mu_k d_k \mathbf{x}_k - \mu_k \mathbf{x}_k \mathbf{x}_k^T \mathbf{c}_{k-1}.$$

Bedenkt man, dass für die Schätzung des Kreuzkorrelationsvektors $\hat{\mathbf{p}}_{xd} = \frac{1}{k+1} d_k \mathbf{x}_k$ bzw. der Autokorrelationsmatrix $\hat{\mathbf{R}}_{xx} = \frac{1}{k+1} \mathbf{x}_k \mathbf{x}_k^T$ gilt, so liegt es auf der Hand, dass Gleichung 3.6 mit der schrumpfenden Schrittweite $\mu_k = \frac{2\mu}{k+1}$ im Wesentlichen dem Gradientenverfahren entspricht. Es ist also möglich, das Gradientenverfahren ohne simultane Schätzung der notwendigen statistischen Parameter zu implementieren.

Bei der Verwendung des LMS-Algorithmus beschränkt man sich dennoch auf konstante Schrittweiten, womit $\mu_k = \mu$ gilt. Um die Stabilität des Algorithmus zu gewährleisten muss beachtet werden, dass die Schrittweite generell im Bereich $0 < \mu_k < \frac{2}{\|\mathbf{x}_k\|_2^2}$ liegen muss, womit sich die mittlere Eingangssignalleistung in dieser Bedingung widerspiegelt.

Es ist also naheliegend, die Schrittweite μ_k entsprechend zu normieren, um den Einfluss der mittleren Signalenergie auf die entsprechenden Grenzen zu beseitigen. Die daraus resultierende Adaptierungsvorschrift wird normierter Least-Mean-Square-Algorithmus (NLMS) genannt und ist in Gleichung 3.7 dargestellt. Der konstante Parameter μ unterliegt nur mehr der Forderung $0 < \mu < 2$.

$$\mathbf{c}_k = \mathbf{c}_{k-1} + \frac{\mu}{\|\mathbf{x}_k\|_2^2} e_k \mathbf{x}_k \quad (3.7)$$

3. RC-Ersatzschaltung

3.1.2. Anwendung des NLMS auf IIR-Systeme

Bei der Herleitung des NLMS-Algorithmus wurde davon ausgegangen, dass es sich bei dem zu identifizierenden System um ein FIR-System handelt. Dies ist bei der RC-Ersatzschaltung nicht der Fall, allerdings kann bei der Identifikation dennoch vom NLMS-Algorithmus Gebrauch gemacht und damit die Koeffizienten der Übertragungsfunktion bestimmt werden[7].

Für die Adaptierung wird nun der Vektor Θ eingeführt, der sich aus der Differenzgleichung für die fiktive Zellspannung \hat{U}_k gemäß Abbildung 7 ableitet.

$$\begin{aligned}\hat{U}_k &= -\hat{a}_{n-1}\hat{U}_{k-1} - \dots - \hat{a}_0\hat{U}_{k-n} + \hat{b}_n I_k + \dots + \hat{b}_0 I_{k-n} \\ \Theta &= \left[-\hat{a}_{n-1} \quad \dots \quad -\hat{a}_0 \quad \hat{b}_n \quad \dots \quad \hat{b}_0 \right]^T\end{aligned}$$

Um die Differenzgleichung in Vektornotation angeben zu können wird der Vektor $\mathbf{z}_k = \left[\hat{U}_{k-1} \quad \dots \quad \hat{U}_{k-n} \quad I_k \quad \dots \quad I_{k-n} \right]^T$ eingeführt, womit sich die fiktive Zellspannung zu $\hat{U}_k = \Theta^T \mathbf{z}_k$ ergibt. Mit den getroffenen Definitionen ergibt sich eine analoge Vorgehensweise zur Bestimmung der Koeffizienten der Übertragungsfunktion mit Hilfe des NLMS-Algorithmus gemäß Gleichung 3.8.

$$\Theta_k = \Theta_{k-1} + \frac{\mu}{\|\mathbf{z}_k\|_2^2} e_k \mathbf{z}_k \quad (3.8)$$

Bezüglich des Fehlersignales sei anzumerken, dass hier prinzipiell zwischen den zwei Varianten e_k und ϵ_k unterschieden wird.

3. RC-Ersatzschaltung

$$e_k = U_k - \hat{U}_k = U_k - \Theta^T \mathbf{z}_k$$
$$\epsilon_k = U_k + \sum_{i=0}^{n-1} \hat{a}_i U_{k-n+i} - \sum_{i=0}^n \hat{b}_i I_{k-n+i}$$

Die Verwendung der Fehlerfolge ϵ_k führt zu qualitativ schlechteren Identifikationsergebnissen, allerdings weist diese einen stabilisierenden Einfluss auf den Adaptierungsvorgang auf. Im Gegensatz dazu werden mit der eigentlichen Fehlerfolge e_k wesentlich bessere Ergebnisse im Falle der Konvergenz erzielt. Leider führt die Verwendung dieser Fehlerfolge zu einem potentiell instabilen Identifikationsprozess.

Während des Identifikationsvorganges wird nun von beiden Fehlervarianten Gebrauch gemacht. Im Falle größerer Abweichungen von der optimalen Lösung wird der stabilisierende Fehler ϵ_k für die Adaptierung des Parametervektors Θ_k herangezogen. Andernfalls findet hinsichtlich des besseren Identifikationsergebnisses die eigentliche Fehlerfolge e_k Anwendung.

3.1.3. Identifikationsergebnisse

Bei der Identifikation der Zelle stellt sich nun analog zur Identifikation von FIR-Systemen die Frage, wie groß die Filterordnung angesetzt werden soll. Die Wahl eines Filters mit hoher Filterordnung scheint vor dem Hintergrund der unendlichen Anzahl an RC-Parallelschaltungen der Ersatzschaltung als naheliegend. Es hat sich jedoch gezeigt, dass lediglich Filter zweiter bzw. dritter Ordnung zu passablen Identifikationsergebnissen führen, wobei sich das Filter dritter Ordnung geringfügig besser auswirkt.

Zunächst sollen die Identifikationsergebnisse des Zellversuches erläutert werden, wobei der Versuchsablauf so geartet ist, dass ausgehend von einem Ladungszustand von 20% die Zelle in 2%-Schritten bis auf einen Ladungszustand von 80% geladen wird. Dabei wird die Zelle alle 10%-Schritte zunächst - beginnend mit 20%

3. RC-Ersatzschaltung

- vollständig entladen und anschließend auf einen um 10% höheren Ladungszustand geladen. Darauf folgt wieder der ursprüngliche Ladungszustand. Der sich dabei einstellende Verlauf des Ladungszustandes kann aus Abbildung 10 entnommen werden.

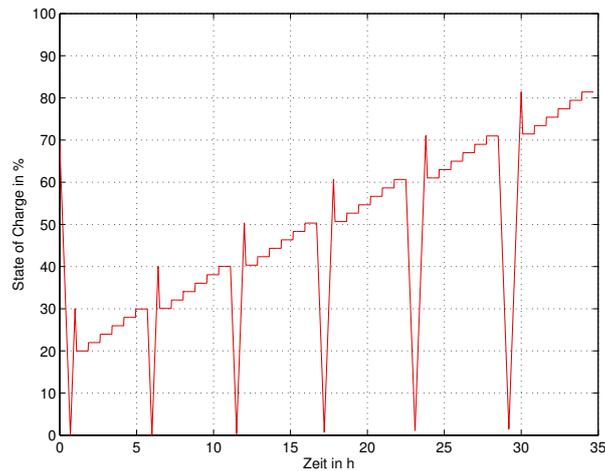


Abbildung 10: Verlauf des Ladungszustandes bei der Zellidentifikation

Zweck dieses Prozederes ist es, zum Einen durch die sequentiellen Vollenentladungen der Zelle den besonders störenden Einfluss des systematischen Messfehlers der Strommessung - dieser geht akkumulierend in die Ladungsbestimmung ein - einzudämmen. Zum Anderen dient es sicherzustellen, dass sich die Zellspannung zu Beginn jeder 2%-Serie mit Bestimmtheit auf dem unteren Hysteresezweig befindet. Somit ist gewährleistet, dass mit jeder 2%-Serie der jeweilige Bereich zwischen den beiden Hysteresezweigen durchschritten wird.

Für das gewählte Versuchsszenario führt die Identifikation mit einem Filter dritter Ordnung zu den in Abbildung 11(a) und 11(b) dargestellten Verläufen, wobei die reale Zellspannung U_k dem magentafärbigen und die Ausgangsfolge des fiktiven Systems \hat{U}_k dem olivgrünen Verlauf entspricht.

3. RC-Ersatzschaltung

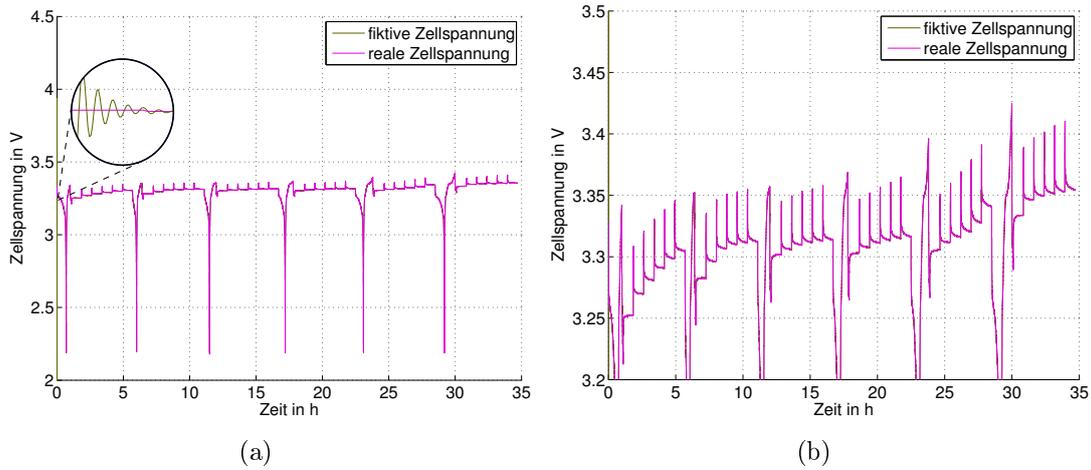


Abbildung 11: Ergebnis des Zellversuchs mit einem Filter dritter Ordnung

Die Ausgangsfolge des fiktiven Systems \hat{U}_k ist in dieser Abbildung auf Grund des überraschend guten Identifikationsergebnisses nur sehr bedingt auszumachen. Immerhin beläuft sich der Mittelwert des Absolutbetrages der Fehlerfolge e_k für den gesamten Versuchszeitraum auf lediglich $6,499 \cdot 10^{-5}V$.

Um überhaupt eine Abweichung der Ausgangsfolge des fiktiven Systems \hat{U}_k zur Zellspannung U_k ausmachen zu können, ist in Abbildung 11(a) der Konvergenzvorgang vergrößert dargestellt. Es sei angemerkt, dass dieser binnen 11 Sekunden abgeschlossen ist, was bei einer Abtastfrequenz von 10Hz 110 Adaptierungsiterationen entspricht. An sich ließe sich diese Anzahl durch eine andere Wahl des Startvektors Θ_0 noch weiter reduzieren, da dieser einfach mit dem Nullvektor vorgegeben wurde.

Für das gegebene Szenario wurde weiters der konstante Anteil der Schrittweite mit $\mu = 0,5$ und die Fehlerschranke zur Wahl der entsprechenden Fehlerfolge mit $e_{max} = 0,8V$ festgelegt.

Im Hinblick auf die geringe Anregung des Systems verwundert es, dass die Identifikation überhaupt funktioniert. Es scheint so, dass sich die Forderung der ausreichenden Anregung für IIR-Systeme bei Verwendung des NLMS-Algorithmus weit weniger restriktiv auf die Wahl der Eingangsfolge auswirkt.

3. RC-Ersatzschaltung

Bezüglich der Pole weicht das identifizierte Systems überraschenderweise von der erwarteten Struktur der RC-Ersatzschaltung ab. In Abbildung 12 sind die Verläufe der Pole für ein Filter zweiter und dritter Ordnung gegenübergestellt.

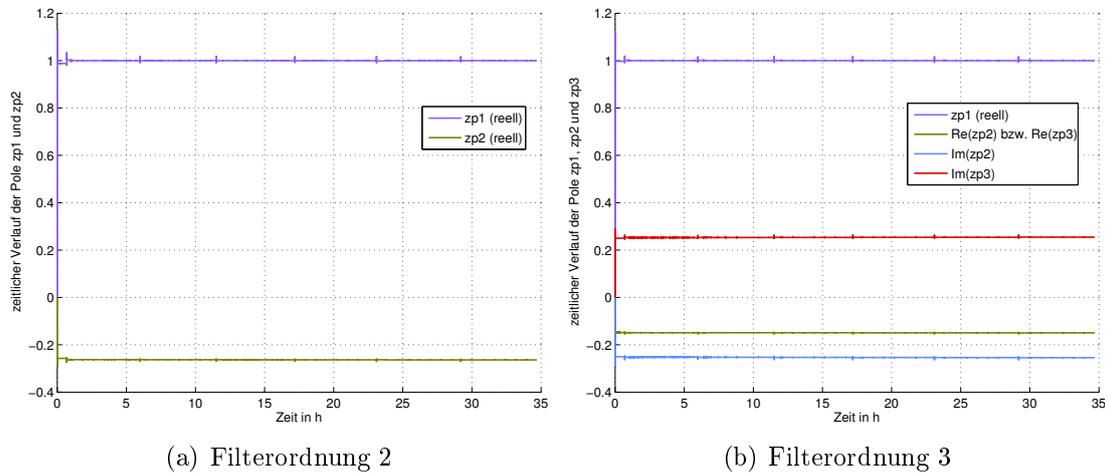


Abbildung 12: Verlauf der Pole für ein Filter zweiter und dritter Ordnung

Zwar wird auf Grund des integrierenden Verhaltens der Pol bei $z = 1$ (purpurner Verlauf) sowohl für das Filter zweiter als auch für das Filter dritter Ordnung korrekt identifiziert, allerdings erfüllen die restlichen Pole nicht die Erwartungen, da diese nicht reell und positiv sind und somit nicht zu dem Diagonalsystem aus Beziehung 3.2 passen. Für das Filter dritter Ordnung entsprechen die restlichen beiden Pole z_{p2} und z_{p3} einem konjugiert komplexen Polpaar mit negativem Realteil (olivegrüner Verlauf in Abbildung 12(b)), womit sich anstatt der RC-Parallelschaltung die Beschreibung mit Hilfe eines elektrischen Resonanzkreises eher eignen würde.

Für das Filter zweiter Ordnung ergibt sich zwar ein zweiter reeller Pol, allerdings weist dieser einen negativen Verlauf auf (olivegrüner Verlauf in Abbildung 12(a)). Prinzipiell existiert in der zeitkontinuierlichen Domäne keine reelle Entsprechung für den Pol z_{p2} , da der reelle Logarithmus für negative Argumente nicht definiert ist. Die Verwendung des komplexen Logarithmus führt automatisch zu einem konjugiert komplexen Polpaar in der s -Domäne und somit zu einer Erhöhung der Systemordnung. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Ordnung des fiktiven Systems bei der Identifikation zu niedrig angesetzt wurde.

3. RC-Ersatzschaltung

Die Belastung der Zelle gemäß Abbildung 10 führt zwar zu nahezu perfekten Identifikationsergebnissen, allerdings weicht diese stark von einem realistischen Belastungsszenario in einem Hybridfahrzeug ab. Außerdem stellt sich die Frage, ob die gewählte Identifikationsprozedur direkt an einem Batteriesystem - also einer Zusammenschaltung einer Vielzahl von Zellen - anwendbar ist.

Dass dies tatsächlich der Fall ist, kann aus Abbildung 13 entnommen werden, wobei der rote und der purpurne Verlauf den beiden Spannungsfolgen entsprechen. Das dabei verwendete Testprofil ist so geartet, dass damit nach anfänglicher Initialisierungsphase das Belastungsszenario eines Hybrid-Nutzfahrzeuges im Stadtverkehr abgebildet wird.

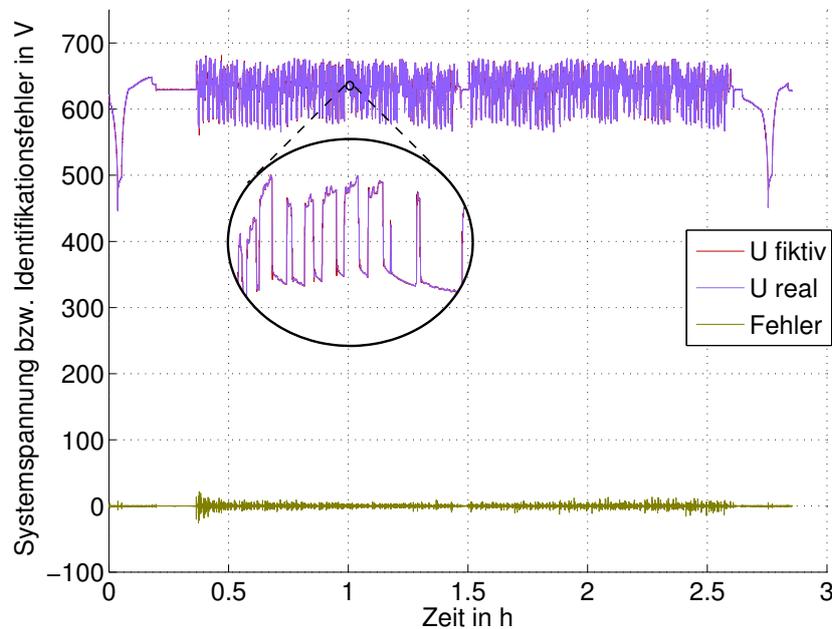


Abbildung 13: Ergebnis des Systemversuchs mit einem Filter dritter Ordnung

Bezüglich der Identifikationsparameter wurde lediglich die maximale Fehlerschranke mit $e_{max} = 20V$ an die höhere Systemspannung angepasst. Dementsprechend ist es bemerkenswert, dass mit einem Filter dritter Ordnung ein System identifiziert werden kann, das sich aus einer Vielzahl von Zellpaaren zusammensetzt. Bezüglich der Fehlerfolge (oliver Verlauf) sei anzumerken, dass sich der Mittelwert des

3. RC-Ersatzschaltung

Fehlerabsolutbetrages mit $0,1621V$ durchaus im tolerierbaren Bereich bewegt und maßgeblich durch die sprunghaften Änderungen des Eingangssignales bestimmt ist.

Ähnlich dem Zellversuch weisen die Verläufe der Pole wiederum den erwarteten Pol bei $z = 1$ und ein konjugiert komplexes Polpaar mit negativem Realteil auf. Daher richtet sich bei der Bestimmung der Ersatzparameter das Augenmerk lediglich auf den Durchgriffsterm bzw. auf die Skalierung der Integratortrajektorie, da deren Interpretationen als Innenwiderstand R bzw. als inverse Hauptkapazität $\frac{1}{C}$ eine praktische Bedeutung haben.

Um zu den interessierenden Parameter zu gelangen, wird zunächst eine Polynomdivision an der identifizierten Übertragungsfunktion $H(z)$ durchgeführt.

$$H(z) = \frac{b_3 z^3 + b_2 z^2 + b_1 z + b_0}{z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0} = b_3 + \underbrace{\frac{(b_2 - b_3 a_2) z^2 + (b_1 - b_3 a_1) z + (b_0 - b_3 a_0)}{z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0}}_{=: \tilde{H}(z)}$$

Es ist leicht ersichtlich, dass damit der Innenwiderstand R bereits in Form des Koeffizienten b_3 vorliegt. Mittels Partialbruchzerlegung wird die Übertragungsfunktion $\tilde{H}(z)$ in zwei Anteile aufgespalten, wobei in folgender Darstellung α_2 dem Realteil und $\hat{\alpha}_2$ dem Imaginärteil des konjugiert komplexen Polpaares entspricht.

$$\tilde{H}(z) = \frac{h_1}{z - 1} + \frac{\gamma z + \delta}{z^2 - 2\alpha_2 z + (\alpha_2^2 + \hat{\alpha}_2^2)}$$

Durch Multiplikation beider Seiten mit dem Nennerpolynom von $\tilde{H}(z)$ und anschließendem Einsetzen des Poles bei $z = 1$, gelangt man zu der Beziehung für den Koeffizient h_1 , also dem ersten Element des Vektors \mathbf{h} aus Beziehung 3.2. Um zur inversen Hauptkapazität zu gelangen muss nur mehr durch die Diskretisierungszeit T_s dividiert werden.

3. RC-Ersatzschaltung

$$h_1 = \frac{(b_2 - b_3 a_2) + (b_1 - b_3 a_1) + (b_0 - b_3 a_0)}{1 - 2\alpha_2 + (\alpha_2^2 + \hat{\alpha}_2^2)}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{(b_2 - b_3 a_2) + (b_1 - b_3 a_1) + (b_0 - b_3 a_0)}{T_s (1 - 2\alpha_2 + (\alpha_2^2 + \hat{\alpha}_2^2))}$$

Die beiden Graphen der Abbildung 14 zeigen den zeitlichen Verlauf des Durchgriffsterms bzw. der Skalierung der Integratortrajektorie.

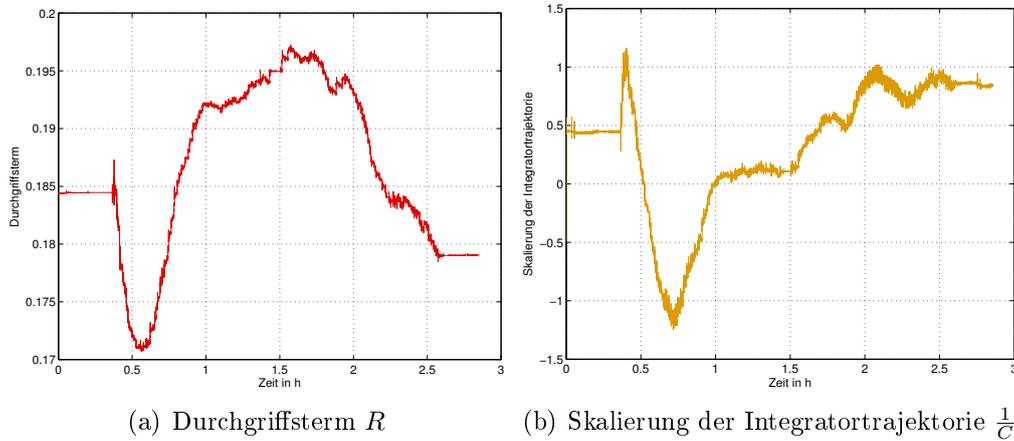


Abbildung 14: zeitlicher Verlauf der relevanten Ersatzparameter

Speziell die Skalierung der Integratortrajektorie zeigt einen unerwarteten Verlauf, da dieser auch negative Werte annimmt. Dies erscheint jedoch vor dem Hintergrund des unberechenbaren Verhaltens der Ruhespannung zwischen den Hysteresezweigen als plausibel.

Eine direkte Nutzung dieser beiden Parameter kann nun zum Beispiel bei der Bestimmung der momentan zur Verfügung stehenden Leistung (SOP, State Of Power) oder der Bestimmung des Ladungszustandes (SOC, State Of Charge) in Verbindung einer mit Zustandsschätzung angegeben werden, wengleich letzterer ohne Zweifel einer Neuinterpretation bedarf.

4. Empirische Modellierung

Parallel zur analytischen Modellierung wurde auch versucht, anhand einer Vielzahl von Experimenten zu einer empirischen Beschreibung der Hystereseeigenschaft zu gelangen. Leider hat sich diese Vorgehensweise als nicht zielführend erwiesen, dennoch sollen an dieser Stelle die Ergebnisse zweier Versuchsszenarien erläutert werden.

4.1. Stromstärkenabhängigkeit

Bei der Untersuchung der Einflussparameter stellt sich zunächst die Frage, ob die Wahl der Stromstärke einen direkten Einfluss auf die Zellruhespannung ausübt. Im konkreten Fall wurden die Stromstärken 4,25A, 34A und 136A sowohl für die positive als auch für die negative Stromrichtung an einem Verbundmodul, also einer Serienschaltung von 18 Zellpaaren, untersucht. Die dabei umgeladene Ladungsmenge muss sinngemäß für jeden der drei Versuche gleich sein.

Die Abbildungen 15(a) und 15(b) veranschaulichen den Einfluss der Stromstärke für Entladeversuche beginnend mit 35% bzw. 45% Ladungszustand bei einer Temperatur von 23°C.

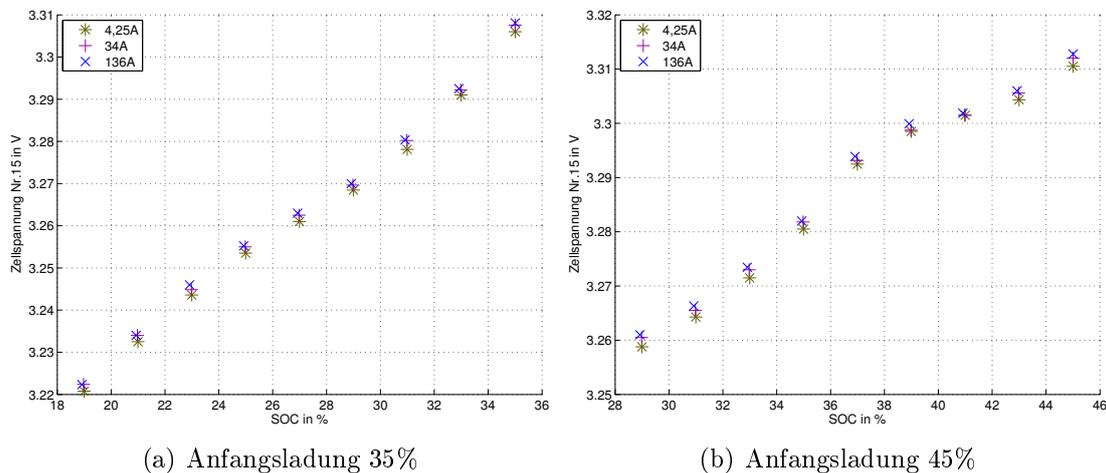


Abbildung 15: Modulversuch zur Bestimmung der Stromabhängigkeit

4. Empirische Modellierung

Ausgehend vom jeweiligen Anfangszustand wird der Modulverband in 2% Schritten entladen und anschließend eine Zellruhespannung - im gegebenen Fall des Zellpaares Nummer 15 - messtechnisch erfasst.

Die festgestellte Abweichung der Messreihen untereinander liegt in einem verschwindend geringen Bereich und ist durch systematische Messfehler bedingt, so dass eine Abhängigkeit der Stromstärke auf die Zellruhespannung ausgeschlossen werden kann.

4.2. Historienabhängigkeit

Das wohl größte Problem bei der empirisch motivierten Modellierung der Hystereseeigenschaft stellt die Historienabhängigkeit der Zellspannung dar. Auf Grund dieser Eigenschaft ist es unmöglich, reproduzierbare Anfangszustände zu definieren, weshalb auch die empirische Modellierung nach dem Erkennen dieser Eigenschaft aufgegeben wurde.

Die Untersuchung der Historienabhängigkeit erfolgt wiederum an einem Verbundmodul, wobei als Spannungssignal die Zellspannung Nummer 6 gewählt wurde, da diese dem tendentiell kleinsten Zellspannungssignal entspricht.

Das Versuchsszenario sieht vor, dass das Verbundmodul um einen Ladungszustand SOC_x ge- und entladen wird, wobei die umgeladene Ladungsmenge mit der Zeit erhöht wird. Um den Betriebsbereich möglichst gut abzudecken, werden jeweils drei Versuchsreihen bei $SOC_x = 25\%$, $SOC_x = 35\%$ und $SOC_x = 45\%$ für die Temperaturen $10^\circ C$ und $23^\circ C$ durchgeführt.

In einer Versuchsreihe wird die Testprozedur insgesamt sechs mal wiederholt, wobei als einzige Variation nach der Vollentladung eine dem Testprofil vorangestellte Initialauslenkung von 1%, 3%, 5%, 7%, 10% und 15% des Ladungszustandes vorgenommen wird. Anschließend wird der Ladungszustand wieder auf den entsprechende SOC_x -Wert hergestellt. Zweck dieses Versuches ist es, das Hystereseverhalten des Systems in Abhängigkeit vergangener Betriebszustände zu untersuchen, also festzustellen, ob das System die Eigenschaft der Historienabhängigkeit aufweist.

4. Empirische Modellierung

Die beiden Graphiken aus Abbildung 16 sollen das VersuchszENARIO für eine Versuchsreihe um den Ladungszustand $SOC_x = 25\%$ und einer Temperatur von $23^\circ C$ illustrieren, wobei Graphik 16(a) den zeitlichen Verlauf des Ladungszustandes für eine Initialauslenkung von 3% und Graphik 16(b) den zeitlichen Verlauf des Ladungszustandes für eine Initialauslenkung von 10% zeigt.

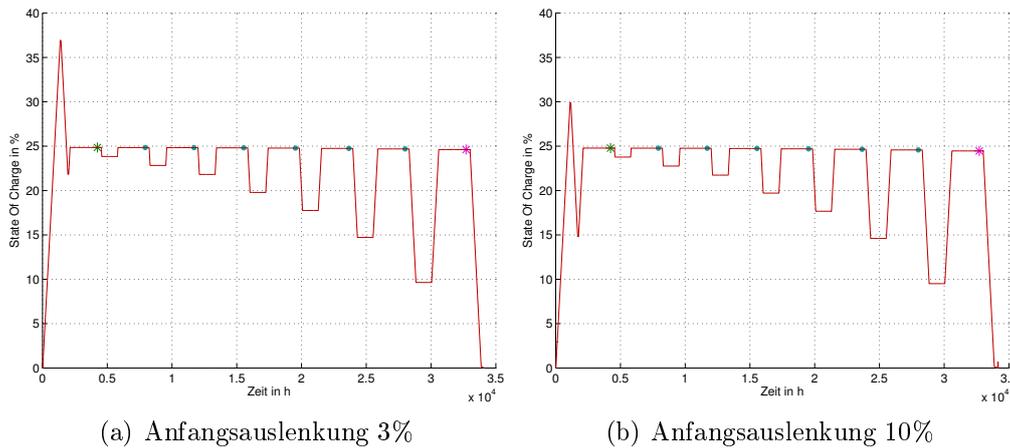


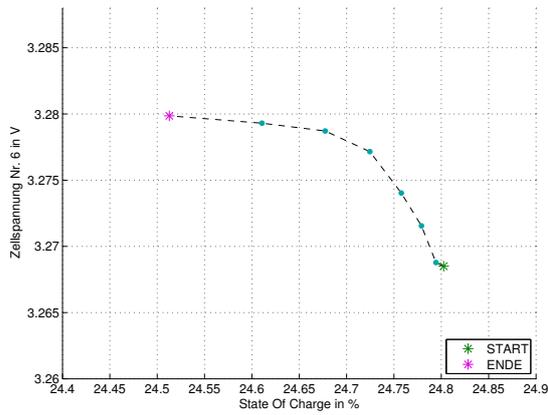
Abbildung 16: Vergleich zweier Ladungsprofile des Historientests

Die sechs Graphiken der Abbildung 17 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihe um $SOC_x = 25\%$ und einer Temperatur von $10^\circ C$.

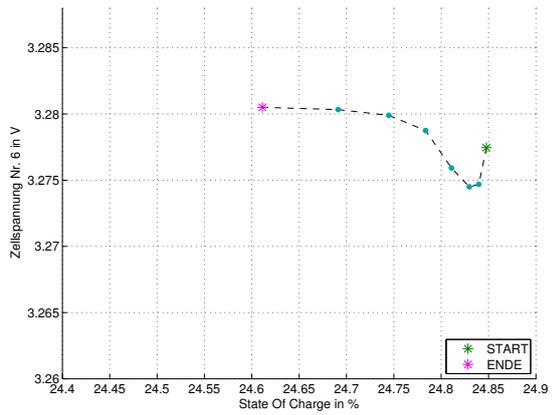
Bezüglich der Abszisse ist anzumerken, dass die Messpunkte in den einzelnen Graphiken eigentlich auf einer vertikalen Geraden um 25% des Ladungszustandes liegen müssten. Offensichtlich ist dies nicht der Fall, was mit dem systematischen Fehler der Strommessung begründet ist. Da dieser Messfehler integrierend in die Bestimmung des Ladungszustandes eingeht, erklärt es sich auch, weshalb sich Messpunkte, die zu einem späteren Zeitpunkt erfasst wurden, weiter von der 25% -Vertikalen entfernen.

Bei näherer Betrachtung der Versuchsreihe fällt auf, dass die jeweils ersten Messpunkte tendenziell zu höheren Ruhespannungen wandern je höher die Initialentladung durchgeführt wurde. Dieses Verhalten stellt sich auch bei einer Temperatur von $23^\circ C$ bei selbigem SOC_x -Wert ein. Deshalb - und auf Grund des Moving-Average-gefilterten Spannungssignales - kann trotz der schlechten Auflösung der eingesetzten Messtechnik von der Historienabhängigkeit ausgegangen werden.

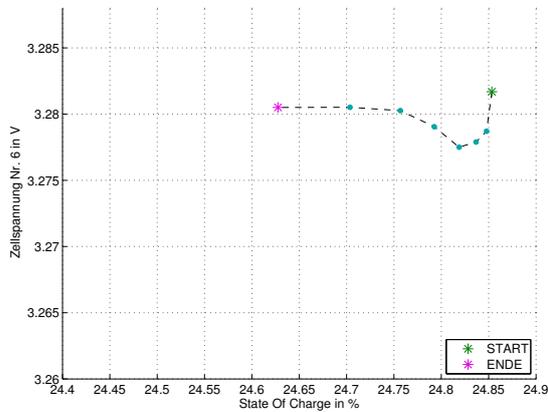
4. Empirische Modellierung



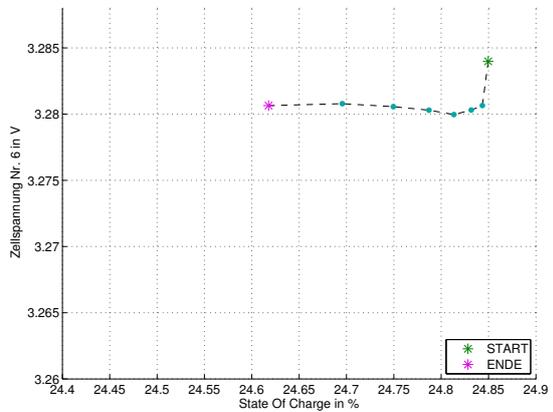
(a) Anfangsauslenkung 1%



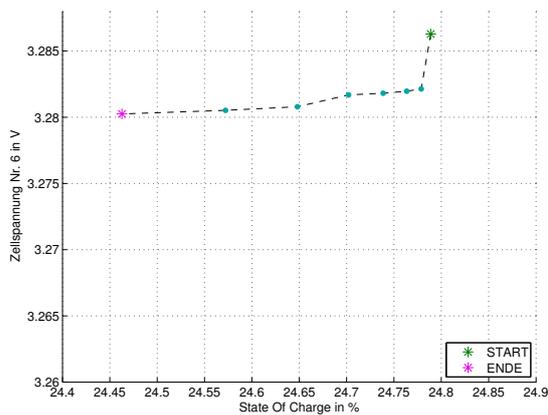
(b) Anfangsauslenkung 3%



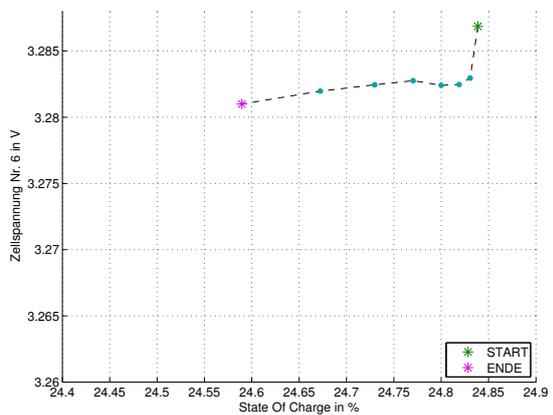
(c) Anfangsauslenkung 5%



(d) Anfangsauslenkung 7%



(e) Anfangsauslenkung 10%



(f) Anfangsauslenkung 15%

Abbildung 17: Ergebnisse des Historientests bei 10°C um 25%

5. Conclusio

Zusammenfassend muss erklärt werden, dass sich die globale Beschreibung der Hystereseeigenschaft der untersuchten Lithium-Eisen-Phosphat-Zelle mit den angewandten Methoden sowohl der analytischen als auch der empirisch motivierten Modellbildung leider entzieht.

Da alle Versuche an entsprechenden Produktprüfständen durchgeführt wurden, muss an dieser Stelle jedoch eingeräumt werden, dass möglicherweise die qualitativ unzureichende Messtechnik eine Mitverantwortung für das Scheitern der empirisch motivierten Modellierung trägt. Im Hinblick auf die benötigte Messgenauigkeit erfordern entsprechende Untersuchungen eigentlich Laborbedingungen.

Bezüglich der analytischen Modellbildung erweist sich die hohe Komplexität chemischer Systeme als äußerst einschränkende Eigenschaft. Um entsprechende Modelle überhaupt angeben zu können, muss eine Vielzahl an physikalischen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden, wobei die Beschreibung oft an der unzureichenden Verfügbarkeit entsprechender Parameterwerte scheitert.

Dementsprechend verwundert es nicht, dass speziell für chemische Systeme eine hohe Dichte an empirisch ermittelten Gesetzmäßigkeiten - deren Gültigkeit jedoch auf spezielle Anordnungen eingeschränkt ist - existiert.

Überraschend positiv erscheint die gute Approximierbarkeit der Zelle mit Hilfe eines linearen Eingrößensystems. Allerdings erscheint die Festlegung auf die gängige RC-Ersatzschaltung als wenig sinnvoll - da wie die Ergebnisse der Systemidentifikation zeigen - die Dynamik der Zelle in Hinsicht auf die transienten Eigenschaften von dem Diagonalsystem RC-Ersatzschaltung erheblich abweicht.

Allerdings muss eingeräumt werden, dass sich der Fokus hierbei von der Hysteresebeschreibung auf die Bestimmung der momentanen Systemdynamik verschoben hat. Es stellt sich nun die Frage, in wie weit die Kenntnis der Hystereseeigenschaft überhaupt von Relevanz ist, wenn im Gegensatz dazu eine momentan gültige Systembeschreibung vorliegt.

5. *Conclusio*

Im Fall des Zell-Balancings ist es zum Beispiel denkbar, dass anstatt der Entladung spannungshöchster Zellen auf Basis unzureichender globaler Hystereseemodelle die Entladung energieminimal mit Hilfe eines Optimierungsproblems gelöst werden kann. Zu diesem Zweck müssten natürlich die Übertragungsfunktionen aller Zellen adaptiv bestimmt werden.

Eine weitere Anwendung könnte beispielsweise die Verbesserung der Ladungszustandbestimmung betreffen. Bei bekannter Systembeschreibung kann der Zustand der Integratortrajektorie entsprechend geschätzt werden. Allerdings erfordert dies, wie Abschnitt 3 gezeigt hat, eine Neuinterpretation des Ladungszustandes.

Vermutlich könnten an dieser Stelle noch mehrere Anwendungen für die adaptiv bestimmte Systemdynamik gefunden werden. Leider wurde dieser Ansatz erst spät - nach dem Scheitern der analytischen und empirischen Modellbildung - verfolgt, weshalb sich diese Arbeit auf die Identifikation der Zelle beschränken muss.

Abschließend sei angemerkt, dass es - um den Nutzen der adaptiv bestimmten Systemdynamik erfassen zu können - noch vieler Untersuchungen bedarf, wobei es sich aus heutiger Sicht durchaus lohnt, diese anzustellen.

A. Anhang

MATLAB[®] Implementierung des NLMS-Algorithmus

```
function [a, b, yd, e] = NLMS_SYS_ID(u, y, theta0, stepsize , max_error)
% [a, b, yd, e] = NLMS_SYS_ID(u, y, theta0, stepsize , max_error)
%
% Normalized Least Mean Square Algorithm for adaptive Identification of a
% IIR System with feedthrough
%
% u      ... Input vector
% y      ... Output vector
% theta0 ... Initial condition [a_(n-1) , ... , a_0 , b_n , ... , b_0]
%          (odd number of elements!)
%
% stepsize ... Stepsize of NLMS algorithm
%
% max_error ... Maximum error for using the output error of the estimated
%              system (model output is used for adaptation). If the
%              calculated error is bigger than max_error, the equation
%              error is used. (real output is used for adaptation)

N = (length(theta0) + 1);

if mod(N,2)~=0
    error('< NLMS_SYS_ID >: theta0 must have an odd number of elements');
end

N = N/2 ; % number of coefficients in numerator
L = length(u);

% allocate a and b matrices
```

A. Anhang

```
a = zeros(L,N-1);
b = zeros(L,N);

% initial coefficients
a(1,:) = theta0(1:N-1)';
b(1,:) = theta0(N:end)';

% allocate error vector and estimated output
e = zeros(L,1);
yd = zeros(L,1);

% initial estimated output and error
yd(1) = b(1,1)*u(1);
e(1) = y(1) - yd(1);

z = zeros(1,2*N-1);
z(N) = u(1);

theta = theta0;

for k = 2:L

    % generate tap input/output vector
    if k < N
        z(N:N+k-1) = flipud(u(1:k))';

        if e(k-1) > max_error
            z(1:k-1) = flipud(y(1:k-1))';
        else
            z(1:k-1) = flipud(yd(1:k-1))';
        end
    else
        z(N:end) = flipud(u(k-N+1:k))';
    end
end
```

A. Anhang

```
if e(k-1) > max_error
    z(1:N-1) = flipud(y(k-N+1:k-1))';
else
    z(1:N-1) = flipud(yd(k-N+1:k-1))';
end

end

yd(k) = -z(1:N-1)*a(k-1,:) + z(N:end)*b(k-1,:);
e(k) = y(k) - yd(k);
theta = theta + (stepsize/norm(z)^2)*e(k)*z;

a(k,:) = -theta(1:N-1);
b(k,:) = theta(N:end);

end

end %function
```

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] AGENCY, International E.: Technology Roadmaps: Electric and Plug-in Hybrid Electric Vehicles. (2009)
- [2] CHATURVEDI, Nalin A. ; KLEIN, Reinhardt ; CHRISTENSEN, Jake ; AHMED, Jasim ; KOJIC, Aleksandar: Algorithms for Advanced Battery-Management Systems. In: *IEEE CONTROL SYSTEMS MAGAZINE* 30/3 (2010), S. 49–68
- [3] ENGEL, Thomas ; REID, Philip: *Physikalische Chemie*. Pearson Studium, 2006
- [4] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie*. 3. WILEY-VCH, 1998
- [5] HAYKIN, Simon ; 4 (Hrsg.): *Adaptive Filter Theory*. Prentice Hall, 2002
- [6] KOLLER, Stefan: *Lithium Ionen Batterien Grundlagen und Anwendung*. – Workshop TUGraz Sommer 2010
- [7] KRALL, Christoph: *Adaptive Systems*. – Vorlesungsskriptum zur Vorlesung Adaptive Systems 2008, Technische Universität Graz, Signal Processing and Speech Communication Laboratory
- [8] KREYSZIG, Erwin: *Advanced Engineering Mathematics*. 9. WILEY, 2006
- [9] LEE, Jaemoon ; NAM, Oanyong ; CHO, B.H.: Li-ion battery SOC estimation method based on the reduced order extended Kalman filtering. In: *Journal of Power Sources* 174 (2007), S. 9–15
- [10] MOSCHYTZ, George ; HOFBAUER, Markus: *Adaptive Filter*. Springer, 2000
- [11] SMITH, Kandler A.: Electrochemical Control of Lithium-Ion Batteries. In: *IEEE CONTROL SYSTEMS MAGAZINE* 30/2 (2010), S. 18–25
- [12] SMITH, Kandler A. ; RAHN, Christopher D. ; WANG, Chao-Yang: Model-Based Electrochemical Estimation and Constraint Management for Pulse

Operation of Lithium Ion Batteries. In: *IEEE TRANSACTIONS ON CONTROL SYSTEMS TECHNOLOGY* 18/3 (2010), S. 654–663

- [13] URBAN, Karsten: *Partielle Differentialgleichungen*. – Vorlesungsskriptum Sommersemester 2004, Universität Ulm, Abteilung Numerik
- [14] YOSHIO, Masaki ; BRODD, Ralph J. ; KOZAWA, Akiya: *Lithium-Ion Batteries*. Springer Science+Business Media, 2009