



HERBERT UTZ VERLAG WISSENSCHAFT

FORSCHUNGSBERICHTE

338

Thomas Knoche

Elektrolytbefüllung prismatischer Lithium-Ionen-Zellen

Thomas Meinhard Knoche

**Elektrolytbefüllung prismatischer Lithium-Ionen-
Zellen**

Herbert Utz Verlag · München 2018

Forschungsberichte IWB
Band 338

Ebook (PDF)-Ausgabe:
ISBN 978-3-8316-7383-4 Version: 1 vom 28.06.2018
Copyright© Herbert Utz Verlag 2018

Alternative Ausgabe: Softcover
ISBN 978-3-8316-4714-9
Copyright© Herbert Utz Verlag 2018

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Betriebswissenschaften und Montagetechnik am
Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften (*iwb*)

Elektrolytbefüllung prismatischer Lithium-Ionen-Zellen

Thomas Meinhard Knoche

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart
2. Prof. Dr. Hubert Gasteiger

Die Dissertation wurde am 14.06.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 20.12.2017 angenommen.

Thomas Knoche

**Elektrolytbefüllung prismatischer
Lithium-Ionen-Zellen**



Herbert Utz Verlag · München

Forschungsberichte IWB

Band 338

Zugl.: Diss., München, Techn. Univ., 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2018

ISBN 978-3-8316-4714-9

Printed in Germany
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

Geleitwort der Herausgeber

Die Produktionstechnik ist für die Weiterentwicklung unserer Industriegesellschaft von zentraler Bedeutung, denn die Leistungsfähigkeit eines Industriebetriebes hängt entscheidend von den eingesetzten Produktionsmitteln, den angewandten Produktionsverfahren und der eingeführten Produktionsorganisation ab. Erst das optimale Zusammenspiel von Mensch, Organisation und Technik erlaubt es, alle Potentiale für den Unternehmenserfolg auszuschöpfen.

Um in dem Spannungsfeld Komplexität, Kosten, Zeit und Qualität bestehen zu können, müssen Produktionsstrukturen ständig neu überdacht und weiterentwickelt werden. Dabei ist es notwendig, die Komplexität von Produkten, Produktionsabläufen und -systemen einerseits zu verringern und andererseits besser zu beherrschen.

Ziel der Forschungsarbeiten des *iwb* ist die ständige Verbesserung von Produktentwicklungs- und Planungssystemen, von Herstellverfahren sowie von Produktionsanlagen. Betriebsorganisation, Produktions- und Arbeitsstrukturen sowie Systeme zur Auftragsabwicklung werden unter besonderer Berücksichtigung mitarbeiterorientierter Anforderungen entwickelt. Die dabei notwendige Steigerung des Automatisierungsgrades darf jedoch nicht zu einer Verfestigung arbeitsteiliger Strukturen führen. Fragen der optimalen Einbindung des Menschen in den Produktentstehungsprozess spielen deshalb eine sehr wichtige Rolle.

Die im Rahmen dieser Buchreihe erscheinenden Bände stammen thematisch aus den Forschungsbereichen des *iwb*. Diese reichen von der Entwicklung von Produktionssystemen über deren Planung bis hin zu den eingesetzten Technologien in den Bereichen Fertigung und Montage. Steuerung und Betrieb von Produktionssystemen, Qualitätssicherung, Verfügbarkeit und Autonomie sind Querschnittsthemen hierfür. In den *iwb* Forschungsberichten werden neue Ergebnisse und Erkenntnisse aus der praxisnahen Forschung des *iwb* veröffentlicht. Diese Buchreihe soll dazu beitragen, den Wissenstransfer zwischen dem Hochschulbereich und dem Anwender in der Praxis zu verbessern.

*Well, we knocked the
bastard off!*

SIR EDMUND HILLARY
nach der Erstbesteigung des
Mount Everest

Vorwort

Mit Fertigstellung der vorliegenden Dissertation möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet und damit auch diese Arbeit beeinflusst haben.

Für das entgegengebrachte Vertrauen, die lehrreichen Jahre als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am *iwb*, die Betreuung der Dissertation und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart sowie Prof. Dr.-Ing. Michael F. Zäh.

Um Produktionstechnologien für Lithium-Ionen-Zellen wissenschaftlich zu untersuchen, müssen verschiedene Fakultäten interdisziplinär kooperieren. Es freut mich daher sehr, dass mit Prof. Dr. Hubert Gasteiger ein renommierter Elektrochemiker das Koreferat übernommen hat – dafür herzlichen Dank!

Jakob Kurfer, Joscha Schnell und Dr.-Ing. Markus Westermeier haben das Manuskript überaus kritisch und gewissenhaft mit mir diskutiert und mit ihren Anmerkungen maßgeblich zur Qualität der Arbeit beigetragen. Darüber hinaus gilt mein Dank allen Kollegen, mit denen ich im Laufe der letzten Jahre zusammenarbeiten durfte. Besonders hervorzuheben sind die Kollegen aus dem Forschungsfeld Batterieproduktion des *iwb* und mein Bürokollege Dr.-Ing. Johannes Stock. Ausdrücklich möchte ich mich auch bei Dr. Michael Schulz für die tolle Betreuung am FRM2 bedanken. Nicht unerwähnt bleiben dürfen die Studentinnen und Studenten, die mich im Rahmen ihrer Studienarbeiten oder als wissenschaftliche Hilfskräfte unterstützt haben.

Einige gute Freunde, allen voran Christian Rester, und meine Schwester Lisa haben dafür gesorgt, dass ich während der Arbeit an dieser Dissertation meine Leidenschaft für Berge und Sportklettern nicht allzu sehr vernachlässigt habe.

Christiane hat mir während der arbeitsintensiven Phasen unermüdlich und verständnisvoll den Rücken frei gehalten, mich immer wieder motiviert, und so einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern Erna Maria und Prof. Meinhard Knoche bedanken: Für ihre Unterstützung, ein stets offenes Ohr, ihr Vertrauen und ihr Vorbild.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	V
Verzeichnis der Formelzeichen	VII
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Motivation	2
1.3 Betrachtungsraum der Arbeit	5
1.4 Allgemeine Zielsetzung	5
1.5 Aufbau der Arbeit	6
2 Grundlagen	7
2.1 Lithium-Ionen-Technologie	7
2.1.1 Vom Batteriesystem zur Batteriezele	7
2.1.2 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle	8
2.1.3 Elektrodenmaterialien einer Lithium-Ionen-Zelle	11
2.1.4 Separatoren in Lithium-Ionen-Zellen	12
2.1.5 Flüssigelektrolyte von Lithium-Ionen-Zellen	12
2.1.6 Aufbau großformatiger Lithium-Ionen-Zellen	15
2.1.7 Herstellung von Lithium-Ionen-Zellen	17
2.1.8 Definition des Befüllungsprozesses	18
2.2 Eigenschaften poröser Werkstoffe	20
2.2.1 Geometrische Eigenschaften poröser Medien	20
2.2.2 Benetzung von Oberflächen	22
2.2.3 Tränkung poröser Medien	22
2.3 Abfüllen von Flüssigkeiten	27
2.3.1 Begriffsdefinitionen	27
2.3.2 Beeinflussung der Flüssigkeit durch die Verarbeitung	28
2.3.3 Phasenumwandlungen	29
2.3.4 Blasen in Flüssigkeiten	30
2.4 Modellierung von Systemen	32
2.4.1 Begriffsdefinitionen	33

2.4.2	Systems Modeling Language	34
2.4.3	System Dynamics	40
3	Stand der Erkenntnisse	45
3.1	Stand der Technik	45
3.1.1	Elektrolytbefüllung in der Fachliteratur	45
3.1.2	Patente zur Elektrolytbefüllung	46
3.2	Stand der Forschung	51
3.3	Fazit	53
4	Spezifische Zielsetzung und Vorgehensweise	55
4.1	Handlungsbedarf	55
4.2	Konkretisierung der Zielsetzung	56
4.3	Vorgehen	56
5	Visualisierung des Befüllungsprozesses	59
5.1	Visualisierungsverfahren	59
5.1.1	Anforderungen	59
5.1.2	Verfahrensauswahl	60
5.2	Grundlagen der Neutronenradiografie	62
5.3	Eingrenzung des Untersuchungsraums	63
5.4	Experiment	64
5.4.1	Versuchsaufbau und Untersuchungsobjekte	65
5.4.2	Versuchsdurchführung	67
5.4.3	Aufnahme und Verarbeitung der Bilddaten	69
5.5	Ergebnisse und Diskussion der ersten Versuchsreihe	73
5.5.1	Generelle Beschreibung der Prozessphänomene	73
5.5.2	Einfluss von Druckwechselzyklen	80
5.5.3	Einfluss des Dosierdrucks	82
5.5.4	Einfluss der Versiegelung	83
5.5.5	Analytische Beschreibung der Elektrolytaufnahme	84
5.6	Ergebnisse und Diskussion der zweiten Versuchsreihe	86
5.6.1	Variation des Separators und des Dosierdrucks	87
5.6.2	Variation der Belüftungsgeschwindigkeit	90
5.6.3	Befüllung in mehreren Schritten	92
5.6.4	Abhängigkeit der Benetzung von der Elektrolytmasse	94

5.7	Vergleich der Ergebnisse beider Messreihen	95
5.8	Zusammenfassung und Fazit	96
6	Prozessmodell	99
6.1	Definition der Problemstellung und des Modellzwecks	99
6.2	Definition des Betrachtungsraums	100
6.2.1	Grenzen des Betrachtungsraums	100
6.2.2	Randbedingungen und Annahmen	100
6.3	Modellierungskonzept	102
6.3.1	Aufbau des Prozessmodells	102
6.3.2	Inhalt des Wortmodells	103
6.4	Entwicklung der Wirkungsstruktur	107
6.4.1	Elektrolyt- und Gasmassen und ihre Ströme	107
6.4.2	Eigenschaften der Elektrolytflüssigkeit	110
6.4.3	Entstehung und Verhalten von Gasblasen	112
6.4.4	Phasenseparationsmechanismen	115
6.4.5	Fallspezifische Anpassung der BFD	117
6.5	Analyse des Prozessmodells	121
6.6	Fazit	124
7	Systemmodell der Elektrolytbefüllung	125
7.1	Aufbau des Systemmodells	125
7.2	Systemanforderungen	126
7.2.1	Funktionale Anforderungen	127
7.2.2	Nichtfunktionale Anforderungen	127
7.3	Systemarchitektur	129
7.3.1	Architektur einer Lithium-Ionen-Zelle	129
7.3.2	Architektur der Befüllanlage	133
7.4	Systemverhalten	137
7.4.1	Prozessdurchführung	137
7.4.2	Integration des Prozessmodells	140
7.5	Fazit	142
8	Ableitung einer Methodik zur Prozessauslegung	143
8.1	Zielsetzung und Anforderungen	143
8.2	Konzept und Überblick	144

8.3	Vorgehen	145
8.3.1	Abbildung der Lithium-Ionen-Zelle und der Anlage . .	145
8.3.2	Auslegung der Anlage	145
8.3.3	Auslegung des Prozesses: Selektion	146
8.3.4	Auslegung des Prozesses: Parametrisierung	146
8.3.5	Auslegung des Prozesses: Kombination	149
8.4	Anwendung	151
8.4.1	Beispiel 1: Hardcasezelle mit Injektionsnadel	151
8.4.2	Beispiel 2: Hardcasezelle mit Trichter	156
8.4.3	Beispiel 3: Pouchzelle in Glovebox	157
8.4.4	Fazit	159
8.5	Bewertung	161
8.5.1	Technologische Bewertung	161
8.5.2	Wirtschaftliche Bewertung	163
9	Schlussbetrachtung	167
9.1	Zusammenfassung	167
9.2	Ausblick	168
	Literaturverzeichnis	169
	Verzeichnis betreuter Studienarbeiten	193
	Anhang	195
A.1	Weitere Patente	195
A.2	Capillary Rise Test	196
A.3	Einfluss der Verarbeitung auf Eigenschaften des Elektrolyten .	198
A.4	Ergänzende Informationen zum Systemmodell	202
A.5	Ergänzende Informationen zur Prozessauslegung	209

Abkürzungsverzeichnis

act	Aktivitätsdiagramm
bdd	Blockdefinitionsdiagramm
BFD	Bestands- und Flussgrößendiagramm
BMS	Batterie-Management-System
DEC	Diethylcarbonat $C_5H_{10}O_3$
DMC	Dimethylcarbonat $C_3H_6O_3$
EC	Ethylencarbonat $C_3H_4O_3$
EMC	Ethylmethylcarbonat $C_4H_8O_3$
FD	Feedbackloop-Diagramm
FRM II	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
ibd	Internes Blockdiagramm
iwb	Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften
LIZ	Lithium-Ionen-Zelle
NMC	$Li(Ni, Mn, Co)O_2$
NMR	Kernspinresonanz
NPE	Nationale Plattform Elektromobilität
NR	Neutronenradiografie
PC	Propylencarbonat $C_4H_6O_3$
pkg	Paketdiagramm
SEI	Solid-Electrolyte-Interface
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
SysML	Systems Modeling Language
TUM	Technische Universität München
VC	Vinylencarbonat $C_3H_2O_3$
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDMA	Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau

Verzeichnis der Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

A_{BQ}	Benetzungsquerschnitt
A_{EQ}	Einzugsquerschnitt
A_G	Grundfläche
A_k	Kontaktfläche
$a_{(avg)}$	(Durchschnittlicher) Modellkoeffizient
$b_{(avg)}$	(Durchschnittlicher) Modellkoeffizient
C	Materialkonstante
E_A	Molare Aktivierungsenergie
F	Kraft
F_A	Auftriebskraft
F_W	Widerstandskraft
g	Erdbeschleunigung
$H_{i,LM}^{xp}(T, p_i)$	Henry-Koeffizient einer Komponente i in einem Lösungsmittel LM
h	Höhe
h_0	Höhe zum Zeitpunkt $t = 0$
I	Intensitätsverteilung einer Strahlung nach Durchtritt durch das Messobjekt
I_0	Intensitätsverteilung einer Strahlung vor Durchtritt durch das Messobjekt
I_{df}	Intensitätsverteilung der Dunkelfeldaufnahme
$I_{x, gsk}$	Intensitätsverteilung einer Aufnahme x nach γ -spot-Korrektur
I_{ref}	Intensitätsverteilung einer Referenzaufnahme
i	Zählvariable
$K_{(avg/min/max)}$	(Durchschnittliche / minimale / maximale) Permeabilität
K_E	Eötvös-Konstante
K_{konv}	Kosten der Prozessauslegung nach konventionellem Vorgehen

Verzeichnis der Formelzeichen

$K_{meth(, init/wh)}$	Kosten der (initialen / wiederholten) Prozessauslegung nach methodischem Vorgehen
k	Zeitexponent der Lucas-Washburn-Gleichung
L_f	Länge des Flusspfades einer Flüssigkeit in einer gewundenen Pore zwischen zwei Punkten
L_s	Länge der direkten Verbindung zwischen zwei Punkten
m	Masse
m_{el}	Masse Elektrolyt
n	Anzahl
n_{Grenz}	Grenzwert
p	Druck
p_i	Partialdruck einer Komponente i
p_s	Sättigungsdampfdruck
r	Radius
r_B	Radius einer Blase
r_{eff}	Effektiver Radius
R	Universelle Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitskoeffizient
Re	Reynoldszahl
s	Dicke einer Flüssigkeitslamelle
T	Temperatur
T	Transmissionsbild
T_k	Kritische Temperatur
T_s	Siedetemperatur
t	Zeit
$t_{Prozess}$	Prozessdauer
$V_{dos(i)}$	Dosiervolumen (im Schritt i)
V_{ges}	Gesamtvolumen
V_M	Molares Volumen
V_p	Porenvolumen
V_{Rest}	Restvolumen
w_B	Aufstiegsgeschwindigkeit einer Blase
x_i	Molarer Anteil einer Komponente i in einer Flüssigkeit
y_i	Molarer Anteil einer Komponente i in der Gasphase

Griechische Formelzeichen

α	Druckkoeffizient
η	Dynamische Viskosität
η_0	Dynamische Viskosität, Ausgangszustand
θ	Kontaktwinkel
μ	Dämpfungskoeffizient
ξ	Benetzungsgrad
ρ	Dichte
ρ_G	Dichte eines Gases
ρ_L	Dichte einer Flüssigkeit
σ_{LG}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas
σ_{LS}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Substrat
σ_m	Standardabweichung
σ_{SG}	Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Gas
Σ_a	Aktivsumme
Σ_p	Passivsumme
τ	Tortuosität
Φ	Effektive Porosität
ψ	Neigungswinkel