

Über die Kalibrierung des Knopfzellen-Moduls des MMC 274 Nexus®

Dr. Ekkehard Füglein

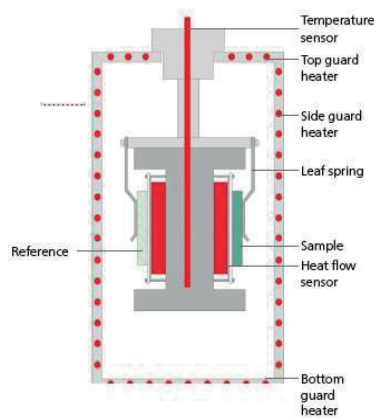
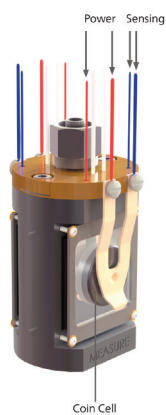
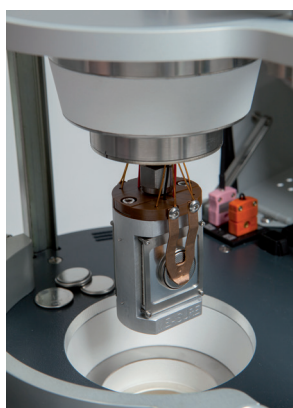


1 NETZSCH MMC 274 Nexus®

Einleitung

Das NETZSCH-Multi-Modul-Kalorimeter (MMC) 274 Nexus® (Abbildung 1) bietet drei unterschiedliche Messmodule. Das ARC-Modul wird für sogenannte Heat Wait-Search-Tests (HWS) oder Untersuchungen des thermischen Durchgehens eingesetzt [1][2]; das Scanning-Modul eignet sich z.B. zur Auswertung endo- oder exothermer Phasenübergänge oder zum Thermal Hazard Screening [3][4] und das Knopfzellen-Modul ist spezialisiert auf die Untersuchung von Batterien [5]. An das

Knopfzellen-Modul lässt sich über einen LEMO-Stecker ein externes Batteriezyklisiergerät anschließen. Die Signale für Spannung und Strom werden in die Proteus®-Auswertesoftware übertragen; das resultierende Leistungssignal wird automatisch ermittelt und für das Laden und Entladen unabhängig quantifiziert. Durch die Erfassung des Wärmeverlusts während des Ladens und Entladens ist es möglich, das Leistungsvermögen einer Batterie zu bewerten. Zu diesem Zweck kommt ein Zwillingsprobenträger wie bei der DSC (Dynamische Differenz-Kalorimetrie) zum Einsatz (Abbildungen 2a, b, c).



2 Schematische Darstellung des Knopfzellen-Moduls; Abbildung des Probenhalters (links), der Vier-Draht-Technik (Mitte) und Schema Zwillingsaufbau (rechts)

APPLICATIONNOTE Über die Kalibrierung des Knopfzellen-Modul des MMC 274 Nexus®

Da die meisten zerstörungsfreien isothermen Lade- und Entladetests von Batterien in einem sehr kleinen Temperaturfenster nahe Umgebungstemperatur ausgeführt werden, ist es unerlässlich, das Kalorimeter entsprechend zu kalibrieren. Für die Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung werden als Referenzmaterialien üblicherweise Metalle verwendet.

Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung

Zur Vorbereitung der Proben oder Referenzmaterialien können leere Behälter (Abbildung 3) analog zu DSC-Tiegeln eingesetzt werden. Das MMC-Knopfzellen-Modul ermöglicht das Scannen bei moderaten Heizraten, was die dynamische Verschiebung minimiert und die Vergleichbarkeit mit isothermen Messungen wie z.B. dem Zyklisieren einer Batterie verbessert.

In Tabelle 1 sind die verwendeten Kalibriermaterialien mit typischen Probeneinwaagen zusammengefasst. Ein so erstelltes Kalibrierset für das MMC-Knopfzellen-Modul ist in Abbildung 4 gezeigt.

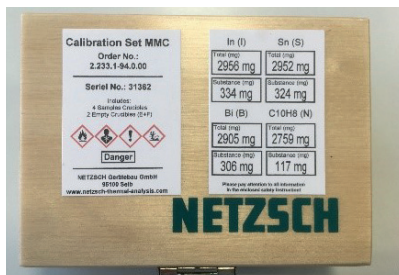
Gallium ist ein gebräuchliches, zertifiziertes und von verschiedenen Institutionen vorgeschlagenes Kalibriermaterial für Temperatur und Enthalpie [6]. Dennoch wird es nur selten verwendet, da es mit Aluminium, dem am häufigsten in der DSC eingesetzten Tiegelmaterial, reagiert. Seine Schmelztemperatur liegt zudem nur geringfügig über der Umgebungstemperatur. Da die Batteriebehälter aus Stahl und die verwendeten Heizraten vergleichsweise niedrig sind, fallen die oben genannten Nachteile im Hinblick auf das MMC-Knopfzellen-Modul nicht ins Gewicht.



3 Leere Behälter (Referenz) und Behälter gefüllt mit Referenzmaterialien

Tab 1. Materialien und Massen des Kalibriersets des MMC-Knopfzellen-Moduls

| Kalibriermaterial | Probeneinwaage [mg] | Schmelztemperatur [°C] | Schmelzenthalpie [J/g] |
|-------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Gallium | 473,9 | 29,76 | 80,2 |
| Indium | 334,0 | 156,6 | 28,6 |
| Zinn | 324,0 | 231,9 | 60,5 |
| Bismut | 306,0 | 271,3 | 53,8 |

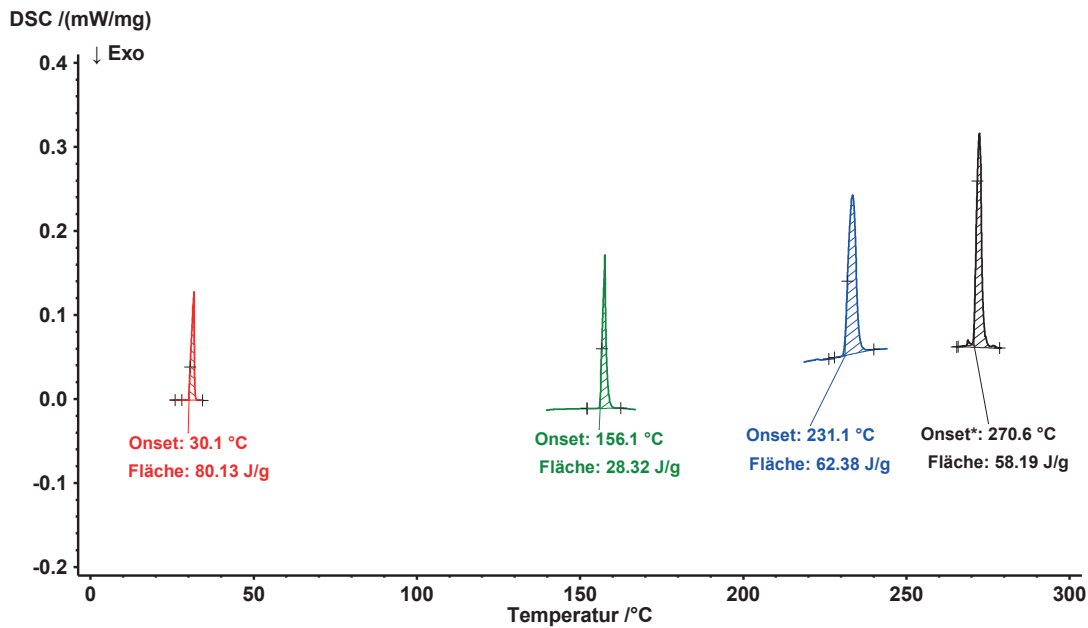


4 Kalibrierset für das MMC-Knopfzellen-Modul

APPLICATIONNOTE Über die Kalibrierung des Knopfzellen-Modul des MMC 274 Nexus®

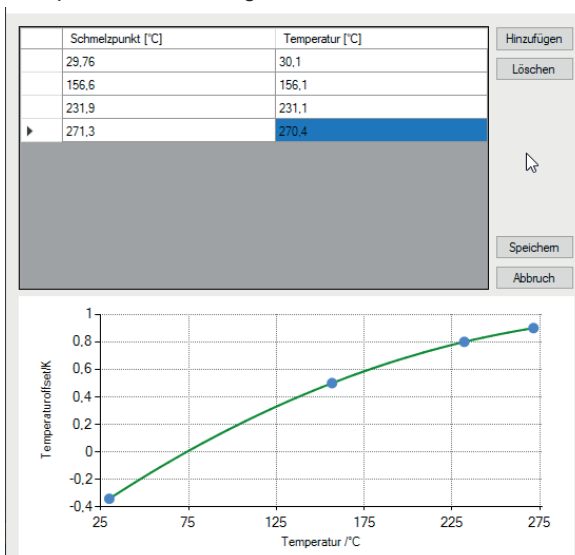
Das Ergebnis für das Schmelzverhalten der vorher diskutierten Referenzmaterialien ist in Abbildung 5 dargestellt. Die daraus berechneten Kalibrierpolynome für Temperatur und Empfindlichkeit sind in Abbildung 6

wiedergegeben. Zur Überprüfung der beiden Kalibrierpolynome für die Temperatur und Sensitivität kam mit Naphthalin ($C_{10}H_8$) ein zusätzliches Kalibriermaterial zum Einsatz.

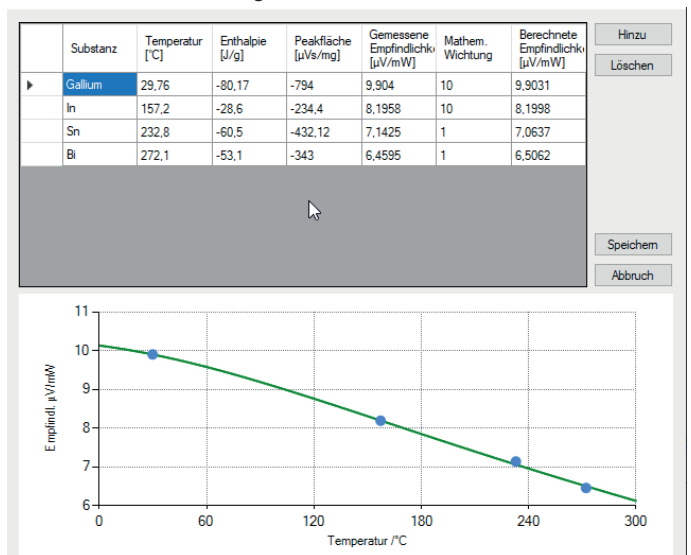


5 Messergebnisse für das Schmelzverhalten von Gallium, Indium, Zinn und Bismut

Temperaturkalibrierung

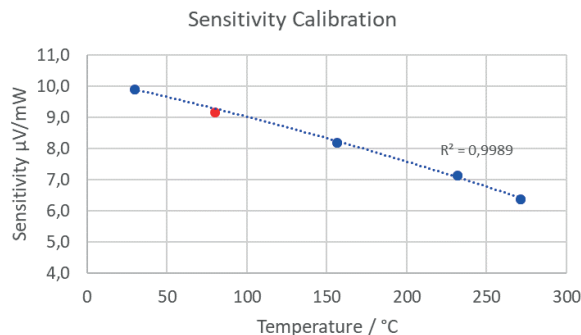
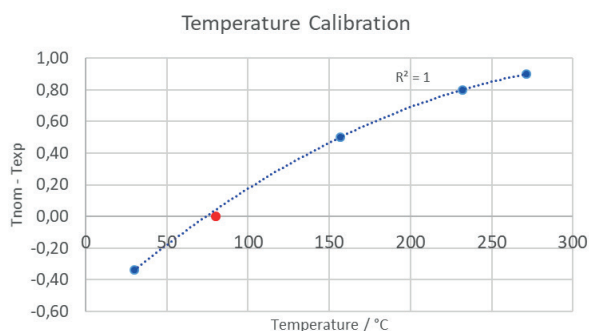


Wärmeflusskalibrierung



6 Kalibrierpolynome für Temperatur (links) und Empfindlichkeit (rechts)

APPLICATIONNOTE Über die Kalibrierung des Knopfzellen-Modul des MMC 274 Nexus®



7 Kalibrierpolynome für Temperatur (links) und Enthalpie (rechts) mit den Ergebnissen für Naphthalin ($C_{10}H_8$) (rot)

In guter Übereinstimmung mit den Kalibrierpolynomen, die mit den metallischen Proben ermittelt wurden, bestätigen die Ergebnisse für Naphthalin die Validität der Kalibrierung (Abbildung 7).

Zusammenfassung

Diese Ergebnisse zeigen die Möglichkeit der Kalibrierung von Temperatur und kalorischer Empfindlichkeit des MMC-Knopfzellen-Moduls. Die Verwendung von Gallium als Kalibriermaterial ist sehr wichtig, da eine korrekte Kalibrierung nahe der Umgebungstemperatur für Batterieanwendungen unerlässlich ist. Isotherme Lade- und Entladezyklen von Batterien werden für gewöhnlich nahe der Umgebungstemperatur oder leicht darüber durchgeführt. Die üblicheren Standard-Kalibriermaterialien wie z.B. Indium mit einer Schmelztemperatur von 156,6 °C liegen für diese Anwendung zu weit vom gewünschten Applikationsbereich entfernt.

Literatur

- [1] Application Note 131, E. Füglein, "Gefährdungspotential von Zersetzungsreaktionen am Beispiel von Wasserstoffperoxid (H_2O_2)"
- [2] Application Note 134, E. Füglein, "Der patentierte *VariPhi*®-Heizer zur Variation des ϕ -Faktors während der Untersuchung eines „Thermal Runaway“"
- [3] Application Note 130, E. Füglein, S. Schmöler, "Untersuchung der Epoxidharzhärtung mit der DSC 214 *Polyma* und dem MMC 274 Nexus®"
- [4] Application Note 132, E. Füglein, "Screening von Wasserstoffperoxidlösungen mittels Scanning und ARC-Tests"
- [5] Application Note 040, J.-F. Mauger, P. Ralbovsky, G. Widawski, P. Ye, "Coin Cell Cycling in a Novel DSC-Like System"
- [6] Sarge M.S., Gmelin E., Höhne G.W.H., Cammenga H.-K., Hemminger W., Eysel W. „The caloric calibration of scanning calorimeters“ *Thermochimica Acta* 247 (1994) 129-168