

Über die Effizienz von Lade- und Entladevorgängen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Untersuchungen mit dem Knopfzellen-Modul des MMC 274 Nexus®

Dr. Ekkehard Füglein

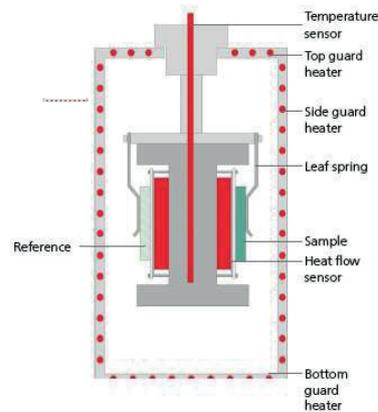


1 NETZSCH MMC 274 Nexus®

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 das Erfassen 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 (Abbildung 2).



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

APPLICATIONNOTE Über die Effizienz von Lade- und Entladevorgängen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

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 [6].

Die Bestimmung des Batteriezustands

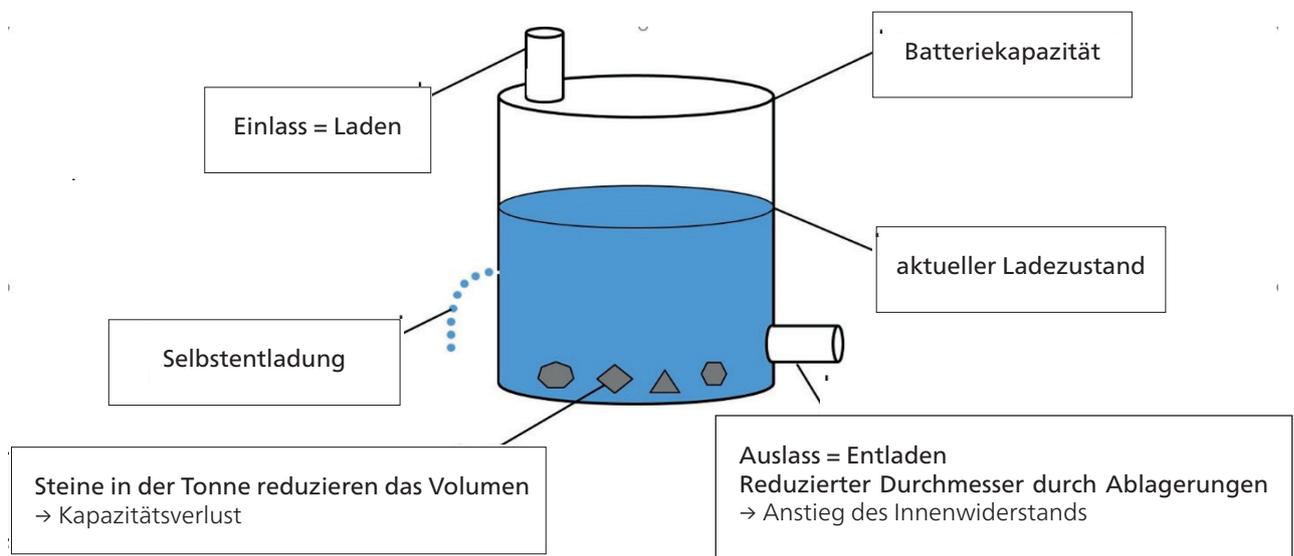
Für die Verwendung eines Energiespeichers ist sein aktueller „Füllstand“ immer von Interesse – sei es für die Bewertung der Restlaufzeit eines Mobiltelefons oder eines Laptops oder auch im Hinblick auf die Reichweite eines Elektrofahrzeugs. Spielt die Ladedauer bei einem Mobiltelefon oder einem Laptop eine eher untergeordnete Rolle, kann sie im Zusammenhang mit der Elektromobilität von besonderer Bedeutung sein.

Das Tonnenmodell

Den aktuellen Zustand eines Energiespeichers gut zu beschreiben, kann schwieriger sein, als es zunächst den Anschein hat. Eine gute Veranschaulichung stellt nach [7] das Tonnenmodell dar, da es die wichtigsten Einflussfaktoren während des Gebrauchs und insbesondere durch

Alterungsprozesse bildlich gut beschreiben kann (Abb. 3). Das Modell vergleicht den Energiespeicher mit einer Regentonne, wobei der Füllstand der Flüssigkeit in der Tonne den aktuellen Ladezustand darstellt. Das Gesamtvolumen im Neuzustand entspricht der maximalen Kapazität von 100 %. Unten an der Tonne befindet sich ein Auslass für die „Entladung“, oben ein Einlass für das „Laden“. Die begrenzten Durchmesser von Ein- und Auslass verdeutlichen, dass die Tonne nicht beliebig schnell geladen oder entladen werden kann. Diese Begrenzung entspricht im Akkumulator dem Innenwiderstand. Auch bei geschlossenem Ein- und Auslass verliert die Tonne mit der Zeit an Flüssigkeit, denn sie hat kleine Löcher und ist somit nicht perfekt dicht. Diese Verluste stehen für die Selbstentladung eines Akkumulators. Die Alterung des Akkumulators wird weiterhin durch die Bildung von „Steinen“ beschrieben. Sie verringern das nutzbare Volumen der Tonne und somit die Kapazität des Energiespeichers. Auch rostet die Tonne mit der Zeit, wodurch die Anzahl der kleinen Löcher zunimmt und mit ihr die Verluste durch „Selbstentladung“.

Mit diesem in Abbildung 3 beschriebenen Modell lassen sich die wichtigsten Prozesse beim Betrieb eines Akkumulators beschreiben. Der Ist-Zustand eines Energiespeichers wird auch als „State-of-Health“ bezeichnet.



3 Tonnenmodell zur Veranschaulichung des Batteriezustands nach [7]

Verluste beim Laden und Entladen

Ungeachtet des Batteriezustands entstehen auch energetische Verluste bei jedem Lade- und Entladevorgang. Wir alle wissen aus eigener Erfahrung, dass sich Mobiltelefone oder Laptops bei intensivem Betrieb und ebenso beim Laden erwärmen. Diese Wärmeentwicklungen stellen energetische Verluste dar, denn die so freigewordene Wärmemenge steht für die eigentliche Nutzung des Energiespeichers nicht zur Verfügung.

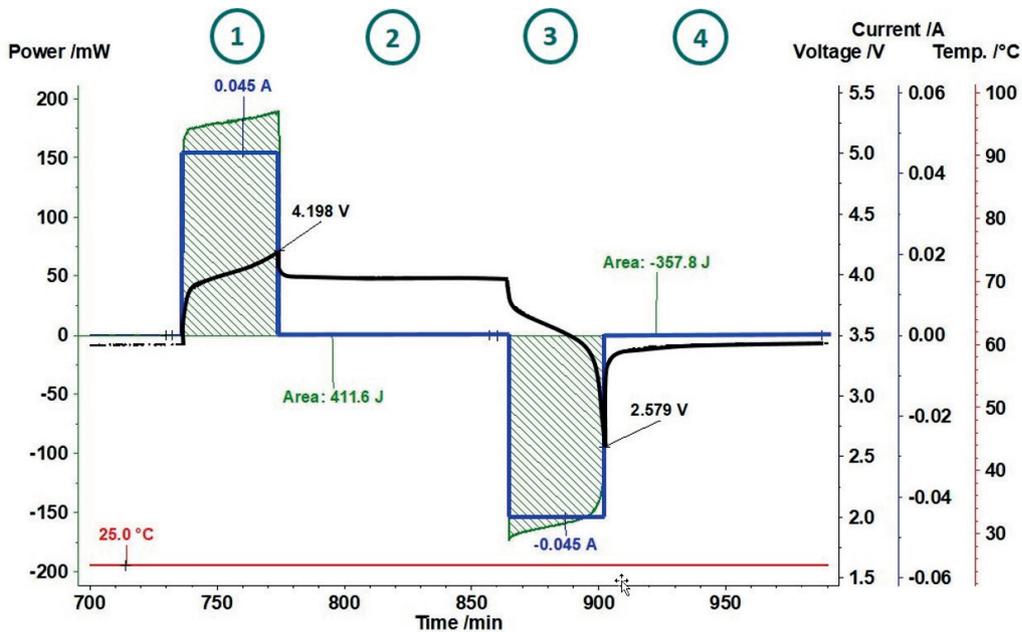
Mit Hilfe des Sensors im Knopfzellen-Modul des MMC (Abb. 2) können diese Wärmetönungen erfasst und quantifiziert werden.

Die Steuerung von Lade- und Entladezyklen

Lithium-Ionenbatterien sind hinsichtlich Überladung sehr empfindlich, was leicht zur Zersetzung des Elektrolyten führen kann. Deshalb begrenzen gängige Ladeverfahren die maximale Ladespannung in der Regel bei 4,2 V [7]. Auch in dieser Arbeit wurden die Lade- und

Entladezyklen einer Lithium-Ionen Zelle (LiR 2032) mit Hilfe einer Abschaltspannung bei 4,2 V für das Laden und bei 2,5 V für das Entladen begrenzt. Somit ergibt sich der in Abbildung 4 beispielhaft dargestellte Zyklus. Nach einem Vorladezyklus (hier nicht dargestellt) wird die Knopfzelle bei 25 °C mit einem konstanten Strom von 45 mA bis zu einer Abschaltspannung von 4,2 V geladen ①. In der anschließenden Ruhephase ② kommen die Knopfzelle und der Sensor thermisch wieder ins Gleichgewicht. Die Entladephase ③ wird durch die Abschaltspannung von 2,5 V begrenzt, und es schließt sich wiederum eine Ruhephase ④ an.

Die Strom- und Spannungssignale werden von der Zyklisiereinheit an die NETZSCH Proteus®-Auswertesoftware übergeben und dort wird daraus automatisch ein Leistungssignal berechnet. Für die Bestimmung der Verluste während des Ladens und Entladens können so die investierte Leistung und die freiwerdende Wärme für jeden Teilzyklus unabhängig ermittelt werden. Auf diese Weise kann angegeben werden, welcher Anteil der investierten Energie als Wärme freigesetzt wurde.



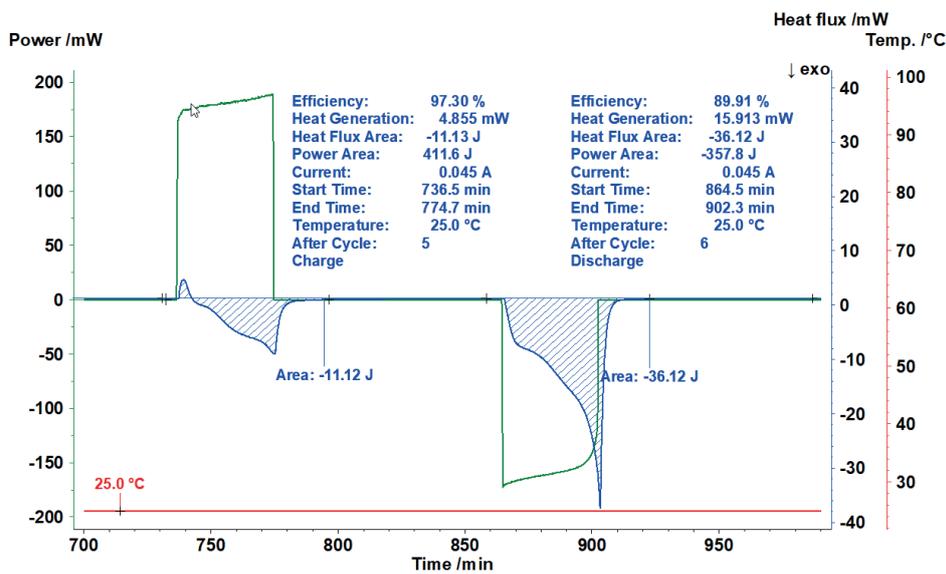
4 Lade- und Entladezyklus einer Lithium-Ionenzelle (LiR 2032) im MMC Knopfzellen-Modul bei 25 °C; Temperatur (rot), Strom (blau), Spannung (schwarz) und Leistung (grün)

APPLICATIONNOTE Über die Effizienz von Lade- und Entladevorgängen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

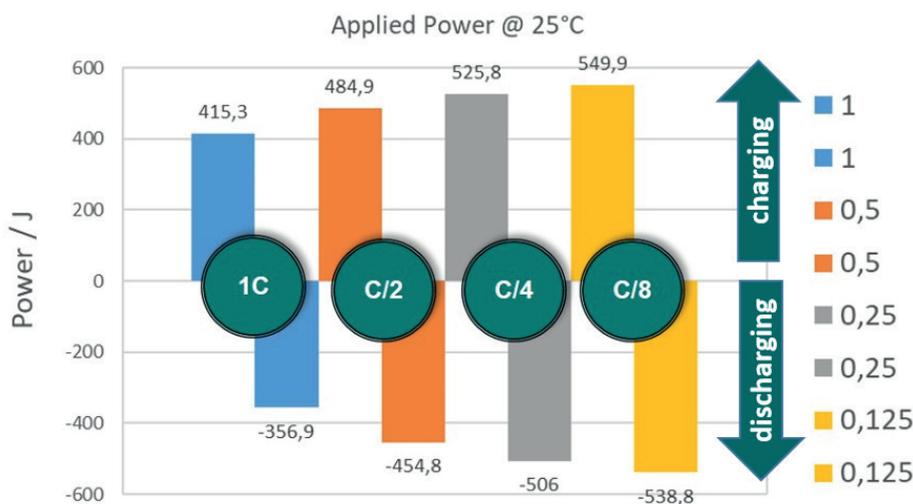
In Abbildung 5 ist gezeigt, wie die Flächenauswertung des Wärmetönungssignals (heat flux) für den Ladevorgang automatisch die investierte Energie (hier: 411,6 J) berechnet und mit dem gemessenen Wärmestromsignal (hier: 11,12 J) ins Verhältnis setzt. Daraus ergibt sich eine Effizienz von 97,3 %. Für die folgende Entladung ergibt sich, bedingt durch die deutlich größere Wärmeentwicklung, lediglich eine Effizienz von 89,9 %.

Unterschiedliche Lade- und Entladeraten

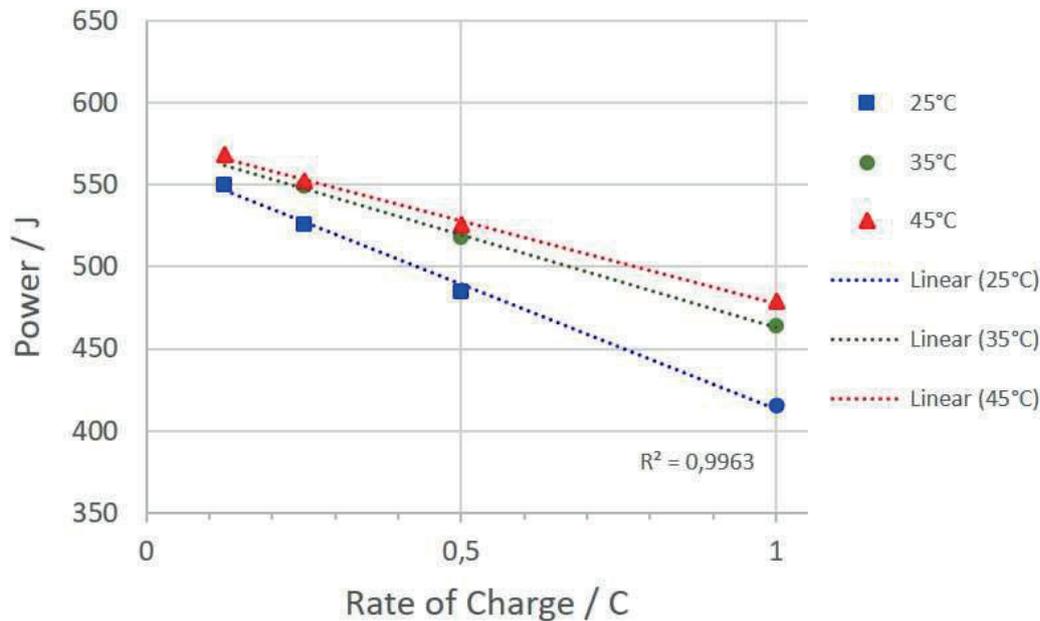
Führt man mit den oben genannten Abschaltkriterien Lade- und Entladezyklen mit verschiedenen Raten durch, so zeigt sich, dass die vom Energiespeicher aufgenommene Energie und damit natürlich auch die beim Entladen zur Verfügung stehende Energiemenge, sehr stark von der jeweiligen Rate abhängt (Abb. 6). Wird die identische Zelle (LiR 2032) mit 45 mA (C/1) geladen, so werden 415 J aufgenommen, bei einer Laderate von C/8 (5,6 mA) hingegen fast 550 J.



5 Effizienz eines Lade- und Entladezyklus; Lithium-Ionenzelle (LiR 2032) im MMC Knopfzellen-Modul



6 Variation der Lade- und Entladeraten; (1C @ 45mA)(C/2 @ 22,5 mA)(C/4 @ 11,25 mA)(C/8 @ 5,6 mA)



7 Energiemengen der Ladezyklen bei 25 °C, 35 °C und 45 °C

Auch die Temperatur, bei der der Akkumulator zyklisiert wird, hat einen Einfluss auf die aufgenommene Energiemenge sowie die Lade- und Entladeeffizienz. In Abbildung 7 sind die aufgenommenen Energien der Ladezyklen bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Fazit

Mit dem MMC Knopfzellen-Modul 274 Nexus® wurde eine wieder aufladbare Knopfzelle vom Typ LiR 2032 bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Laderaten hinsichtlich der dabei entstehenden Wärmetönungen untersucht. Für die Ladezyklen wurde eine obere und eine untere Abschaltspannung von 4,2 V und 2,5 V verwendet. Die beim Laden von der Zyklisiereinheit an den Akkumulator abgegebene Leistung kann aus den Strom- und Spannungssignalen der Zyklisiereinheit quantifiziert werden. Die dabei freigesetzte Wärme wird direkt mit dem Sensor des Knopfzellen-Moduls gemessen. Durch das Verhältnis der auf den Akkumulator übertragenen Leistung und der freiwerdenden Wärmemenge lässt sich die Effizienz für den Lade- und den Entladevorgang unabhängig voneinander bestimmen. Dabei hat sich gezeigt, dass sowohl die aufgenommene Leistung als auch die jeweilige Lade- und Entladeeffizienz stark von den Laderaten und der Temperatur abhängen.

Literatur

- [1] Application Note 131, E. Füglein, „Gefährdungspotential von Zersetzungsreaktionen am Beispiel von Wasserstoffperoxid (H₂O₂)“
- [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. Schmolzer, „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] Application Note 216, E. Füglein, „Über die Kalibrierung des Knopfzellen-Moduls des MMC 274 Nexus®“
- [7] A. Jossen, W. Weydanz, „Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen“, Inge Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006