Akku4Future – Messsystem für die Zustandsdiagnose von Lithium Ionen Akkumulatoren

Winfried Egger^a, Florian Niedermayr^b, Alexander Elbe^a

^a FH Kärnten, Villacher Straße 1, A-9800 Spittal a.d. Drau, AUSTRIA ^b Fraunhofer Italia Research, Schlachthofstraße 57, I-39100 Bozen, ITALIEN

KURZFASSUNG:

Um den Ladezustand (SOC) und den Gesundheitszustand (SOH) eines Lithium Ionen Akkumulators hinreichend genau feststellen zu können wird die Messung der Parameter Klemmenspannung, Klemmenstrom und Zelltemperatur durchgeführt. Mehr relevante Parameter können an der Zelle auch nicht direkt gemessen werden. Das elektrische Verhalten einer Akku-Zelle gleicht im einfachsten Fall dem Verhalten eines ohmsch-kapazitiven (R-C) Serien-Parallel-Schaltkreises. Um die Überspannungserzeugenden, elektrochemischen Vorgänge innerhalb der Zelle abbilden zu können werden weitere R-C- Schwingkreise hinzugefügt. Messverfahren zur Bestimmung von allen relevanten Parametern in verschiedenen Betriebszuständen des Prüflings werden hier gezeigt. Das erste Messverfahren misst die definierte maximale Kapazität des Prüflings welche die Basis für die zweite Messung der Korrelationskurve zwischen SOC und Klemmenspannung darstellt. Das dritte Messverfahren beschreibt die Ersatzschaltbildgrößen bei Belastung mit Strompulsen. Die beim vierten Messverfahren erhaltenen Ergebnisse zeigen die Degradation der Testzelle über eine Vielzahl von Ladezyklen.

1 EINFÜHRUNG

Die genaue Kenntnis des aktuellen Zustandes (SOC, SOH) eines in mobilen Geräten verwendeten Energiespeichers (vorrangig elektrochemische Energie-speicher: Akkumulatoren) ist der Schlüsselfaktor für die aktive Lebensverlängerung solcher Speichersysteme. Anhand der großen und teuren Traktions-Akkus wird im Kontext der Elektro-mobilität der Bedarf eines potentiell Akku- lebensverlängernden Systems ersichtlich. Um diese Informationen darstellen zu können, müssen die Akkuzellen charakterisiert werden. Die Charakterisierung besteht aus den in Kapitel 2 beschriebenen Messverfahren und Ladeverfahren. Ein Problem ist die Genauigkeit der Restreichweiten-Abschätzung bei kalten Temperaturen. Da die Restreichweitenanzeige am SOC basiert, ist eine verlässliche Bestimmung des SOC auch bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt nötig. Wie solche Kapazitätsverluste bei Temperaturen um den Gefrierpunkt aussehen ist in Abbildung 1 zu sehen. Die Gegenüberstellung der Ladung und Entladung bei Temperaturen von -10°C, 4°C, 25°C, 45°C zeigt, dass sich Unterschiede in der geladenen bzw. entladenen Kapazität ergeben. Dadurch wird die nutzbare Speicherkapazität um 28% verringert, verglichen mit der Kapazität bei 25°C.

Um dem User eines batteriebetriebenen Systems den aktuellen Ladezustand des Akkus bei jeder Temperatur genau mitteilen zu können werden die verwendeten Zellen zuvor im Betriebsbereich vermessen. Dies ermöglicht eine sehr gute Voraussage des Gesundheits- und Ladezustandes der Testzelle.



Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit der Lade- und Entladekapazität von Samsung ICR18650-22P

2 MESSMETHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER TESTZELLE

2.1 Zusammenhang zwischen Klemmenspannung und SOC bei 25°C

Die maximale Lade- und Entlade-Kapazität wird mit der Coulomb-Counting Methode erfasst. [1] Die Nennkapazität beträgt 2150mAh. Die Zelle wird zuerst mit der CC-CV Lademethode [2] vollgeladen bis das Ladeschluss-Kriterium (ILadeschluss=0,02C; UKlemme=4,2V) erreicht wird. Nach 8 Stunden Wartezeit (zur Relaxation der Klemmenspannung) wird ein Ladevorgang mit 0,05C gestartet bis das Ladeschluss-Kriterium erreicht wird. Diese Warte-Lade-Sequenz wird insgesamt dreimal durchgeführt. Die erreichte als "maximale Lade-Kapazität' definierte Kapazität beträgt bei 25°C 2184mAh. Nach dem Vollladen wird die Testzelle mit 0,2C im CC Modus entladen bis das Entladeschluss-Kriterium (UKlemme=2,75V) erreicht ist. Nach 8 Stunden Wartezeit wird die Zelle mit 0,05C bis zur Abschaltspannung entladen. Die dabei erreichte "maximale Entlade Kapazität' beträgt 2209mAh. Diese Sequenz wird dreimal insgesamt ausgeführt.

Für die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Klemmenspannung und SOC wird der Prüfling mit 29 Konstant-Strom-Pulsen entladen. Die Kapazität jedes Entladepulses und die Klemmenspannung nach der Wartezeit werden nach jedem Puls gemessen. Die Korrelationskurve wird durch 29 Datenpunkte aus Klemmenspannung und entladene Kapazität gebildet. Um die Messreihendauer auf ein Mindestmaß zu verkürzen, werden die Wartezeiten zwischen den Pulsen Ladezustandsabhängig variiert. Die Wartezeit zwischen den Strompulsen wird von acht Stunden bei SOC=1 bis 24 Stunden bei SOC=0 stufenweise gesteigert. Dieser Zusammenhang wird mit der Differenz der Klemmenspannung nach acht Stunden bzw. 24 Stunden mit dem Wert der Klemmenspannung direkt nach dem Entladepuls erklärt und ist grafisch in Abbildung 2 dargestellt. Die Spannungsdifferenz ist farblich dunkelblau (0mV Differenz) bis dunkelrot(10mV) im Hintergrund aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass bei SOC < 5% nur Wartezeiten von mehr als 22 Stunden hinreichend korrekte Ergebnisse für die Klemmenspannung liefern. Die Wartezeit (y-Achse) über den SOC (x-Achse) zeigt den Vergleich zwischen linearer Wartezeitzunahme und quadratischer Wartezeitzunahme. Auf dieser Messung basierend wird eine Klemmenspannungs- zu Ladezustands-Vergleichstabelle erstellt.



Abbildung 2. Zusammenhang der Wartedauer mit dem SOC nach einem Strom Puls in Abhängigkeit der Differenz zwischen Klemmenspannungswert direkt nach Puls und x-Stunden danach. [3]

2.2 Alterung der Testzellen mithilfe designter Experimente

Die Zelltemperatur, der Lade- sowie der Entladestrom wird mithilfe der "Design of Experiments"-Methode so variiert, dass das Spektrum an möglichen Betriebszuständen der Zelle mit möglichst wenigen Experimenten erzeugt werden kann. Mit 15 Experimenten aus dem Central Composite Experimental Design wird die Parametervariation in Tabelle 1 generiert. Die Grenzen der drei Parameter gibt das Datenblatt des Herstellers vor wonach der Temperaturbereich von 0°C-60°C gesetzt wird, der Wertebereich für den Entladestrom wird von 538mA -10000mA gesetzt und der Entladestrom wird zwischen 538mA – 2150mA variiert.

Die Degradationsmessungen bestehen aus 100 Lade- und Entladezyklen pro Experiment. Das führt zu langen Messreihen, weshalb ein Messsystem mit sechs Kanälen aufgebaut wurde, um sechs Experimente parallel durchführen zu können. Nach 100 Zyklen ist das Experiment beendet und der Kapazitätsverlust wird durch Vergleichen bestimmt. Als Referenz gilt der definierte maximale Wert der Kapazität von 2209mAh. In Tabelle 1 werden die absoluten Werte der Entladekapazität sowie der relative Wert des Kapazitätsverlustes in Prozent gelistet.

Wie in Tabelle 1 in Prozent Kapazitätsreduktion ausgedrückt sind die Abnahme der Kapazitäten in Abbildung 3 ersichtlich. Der Klemmenspannungsverlauf über die Entladedauer zeigt das Entladeverhalten der Experimente 3, 7 und 15. Die Entladekapazität ist bei 60°C nach 3 Zyklen am größten. Nach 100 Zyklen bei 60°C ist die Kapazität um 4,8% gesunken, verglichen mit der definierten Nennkapazität. Der in etwa gleiche Kapazitätsverlust (4,95% nach 100 Zyklen) wurde bei 25°C in Experiment 7 ermittelt. So ist der Ladestrom von 1C bei 25°C nahezu gleichermaßen stressig für die Zelle wie 0,62C Ladestrom bei 60°C. Wohingegen die Kapazität nach 3 Zyklen bei Experiment 7 2,46% geringer ist als bei Experiment 15 nach 100 Zyklen. Experiment 3 bei 4°C zeigt die reduzierte Entladekapazität von 1937mAh nach 3 Zyklen und 1734mAh nach 100 Zyklen.

	Entladestrom [mA]	Temperatur [K]	Ladestrom [mA]	Kapazität nach 100 Zyklen [mAh]	Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen [%]
Experiment 8	538	298	1344	2113,9	1,68
Experiment 12	2456	319	864	2095,5	2,53
Experiment 14	2456	319	1823	2091,2	2,73
Experiment 9	5269	298	1344	2061	4,14
Experiment 15	5269	333	1344	2046,9	4,80
Experiment 7	5269	298	2150	2043,6	4,95
Experiment 6	5269	298	538	2038,63	5,18
Experiment 13	8082	319	1823	2034,9	5,35
Experiment 11	8082	319	864	2033,7	5,41
Experiment 10	10000	298	1344	1921	10,65
Experiment 5	2456	277	864	1875	12,79
Experiment 3	8082	277	864	1734,3	19,33
Experiment 2	2456	277	1823	1438,5	33,09
Experiment 4	8082	277	1823	218,89	89,82
Experiment 1	5269	263	1344	0,39	99,98

Tabelle 1. Dataset für die variierten Parameter Entladestrom, Temperatur, Ladestrom und die Ergebnisse für den Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen



Abbildung 3. Spannungsverläufe des Entladevorganges der Experimente 3, 7, 15

3 ERGEBNISSE

Degradationserscheinungen treten bei tiefen Temperaturen stärker in Erscheinung als bei mittleren bis hohen Temperaturen. Der relative Kapazitätsverlust bei 4°C nach 3 Zyklen beträgt 10% und bei einer Zyklen-Zahl von 100 verringert sich die verfügbare Entladekapazität um 20%. Der maximal erreichbare SOC von 80% bedeutet in der Automobilindustrie bereits, dass der SOH=0 ist was bereits zu einem Batterietausch führt. Das Batteriepaket in modernen Elektrofahrzeugen wird bei Temperaturen um den Gefrierpunkt von der Ladestation mit Energie zum Heizen versorgt. Die Entladekapazität bei hohen Temperaturen steigt nach 3 Zyklen 1,5% höher als die Nennkapazität und gibt Grund zur Annahme, dass die Leistungsabgabe bei Temperaturen von 60°C am höchsten ist.

Die Dauer der Messungen für die Erstellung der Korrelationskurve zwischen SOC und Klemmenspannung konnte durch den Einsatz der quadratisch reduzierten Wartezeitabnahme um 30% reduziert werden.

Die Anwendung der Experimental Design Methode für die Parametervariation der Experimente in Verbindung mit dem 6-Kanal-Messsystem ergibt ebenfalls einen Zeitvorteil (15 Experimente vs. 27 Experimente) gegenüber standardmäßigen Voll-Faktorvariation von Parametern bei nur einem Messsetup.

4 KONTAKT

Dipl.-Ing. Winfried Egger Alexander Elbe, MSc Fachhochschule Kärnten, Engineering and IT Europastraße 4, 9524 Villach, Austria Tel: + 43 5 90500 2118 Email: <u>elbe@cuas.at</u>

Dr.-Ing. Florian Niedermayr Fraunhofer Italia Research Schlachthofstraße 57, 39100 Bozen, Italia Tel: +39 0471 1966922 Email: <u>Florian.niedermayr@fraunhofer.it</u>

LITERATURVERZEICHNIS

- C.-S. M. Y.-P. C. Y.-C. H. Kong Soon Ng, "Enhanced coulomb counting method for estimating state-ofcharge," *Applied Energy 86*, pp. 1506-1511, 8 Jänner 2009.
- [2] T. B. R. David Linden, Linden's Handbook of Batteries, McGraw-Hill, 2011.
- [3] A. Böhm, "Aufbau und Parametrierung von Batteriemodellen basierend auf elektrischen Ersatzschaltkreisen," TU München, 2011.



🗾 Fraunhofer

ITALIA