Simultane Elektrochemische Impedanzspektrometrie und Kalorimetrie an Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Stefan M. Sarge
Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Bundesallee 100
38116 Braunschweig

Kalorimetrie an Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Simultane Kalorimetrie und Impedanzspektrometrie

Versuchsaufbau	Variable	Resultat
Kalorimeter	Temperatur Heiz-/Kühlrate	Temperatur Wärmestrom
kalorimetrische Kalibriereinheit	Wärmeleistung	Rückführung auf das SI
Elektrochemisches Impedanz-Spektrometer	Strom Spannung Frequenz	komplexer Wechselstrom-widerstand
Lade-/ Entladeeinheit	Strom (positiv/negativ)	Ladezustand

Thermodynamik (1. Semester)

Meßbar über temperaturabhängige Spanungsmessungen

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - W_{el}$$

$$\Delta H = Q_{tot} = -nF\left(E_{eq} - T\frac{dE_{eq}}{dT}\right)$$

$$\Delta G = -nFE_{eq}$$

$$\Delta S = nF\frac{dE_{eq}}{dT}$$

$$W_{el} = -nF$$

ΔG	Änderung der Freien Enthalpie
ΔS	Entropieänderung
W_{el}	Elektrische Arbeit
E_{eq}	Gleichgewichtsspannung
E	Momentanspannung
F	Faraday-Konstante
T	Temperatur

$$Q_{tot} = Q_{irrev} + Q_{rev} + Q_{side}$$

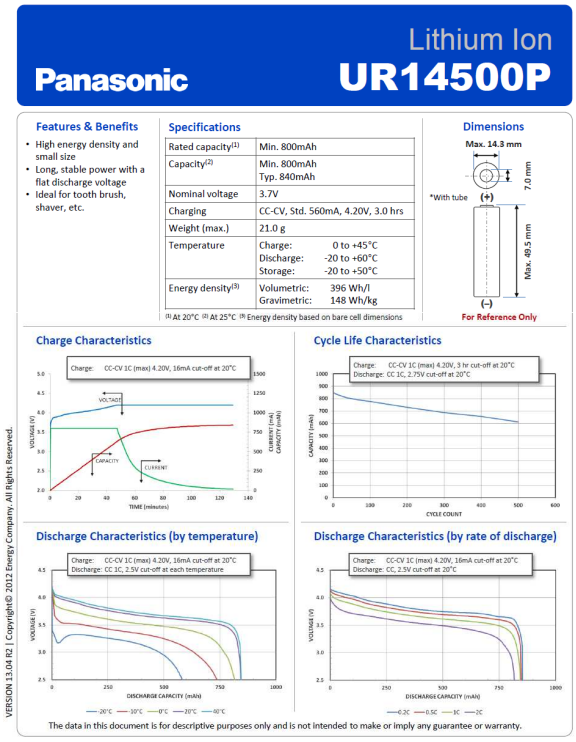
$$Q_{rev} = IT\frac{dE_{eq}}{dT}$$

$$Q_{irrev} = I\left(E_{eq} - E\right)$$

$$Q_{side} = ?$$

I	Strom
Q_{tot}	gemessene Wärme
Q_{rev}	Reaktionswärme (reversibel)
Q_{irrev}	Wärme aufgrund Ohm'scher Widerstände und Polarisation
Q_{side}	Wärme aufgrund von Nebenreaktionen: nicht meßbar über elektrische Messungen

Lithium-Ionen-Akkumulator



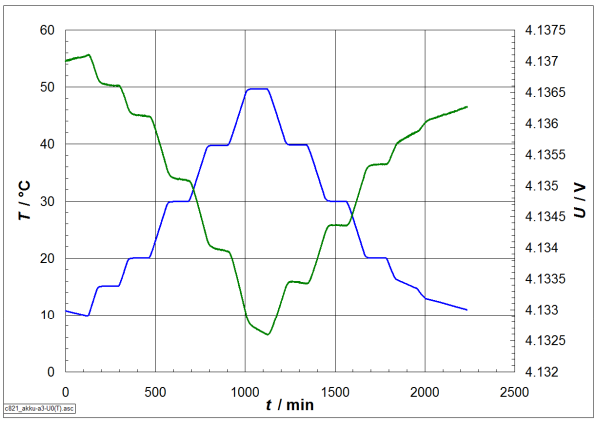
Kathodenmaterial: Lithium-Kobalt(III)-oxid

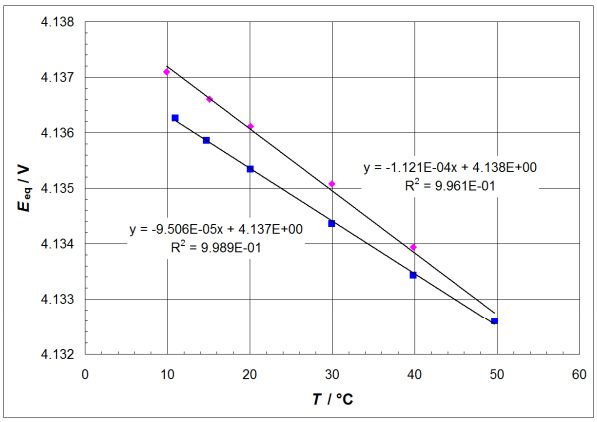
Kathode: $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$

Anode: $Li_xC_n \rightarrow nC + xLi^+ + xe^-$

Entladen: $Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_n \rightarrow LiCoO_2 + nC$

Thermodynamische Größen

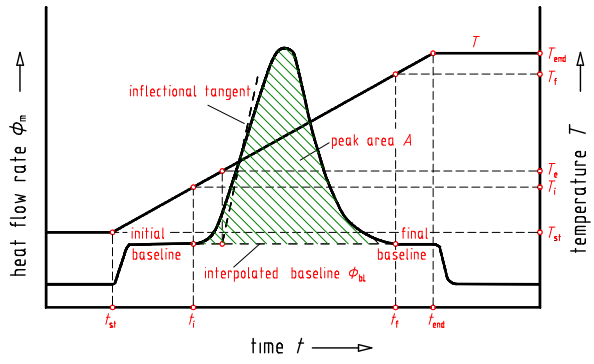


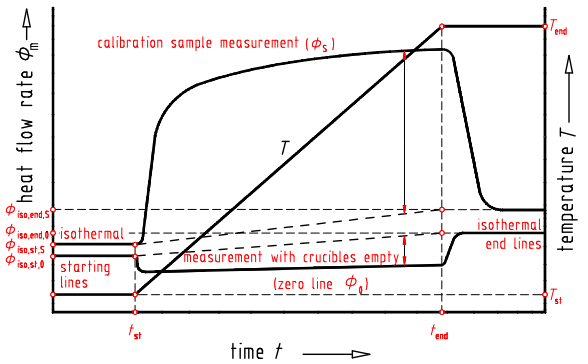


	Heizen	Kühlen	
E^0	4,1355	4,1349	V
$\Delta_r G$	-39,90	-39,90	kJ/mol
$\Delta_r H$	-40,22	-40,17	kJ/mol
$\Delta_r S$	-10,81	-9,17	J/(K mol)

Anwendung von Dynamischen Differenz-Kalorimetern

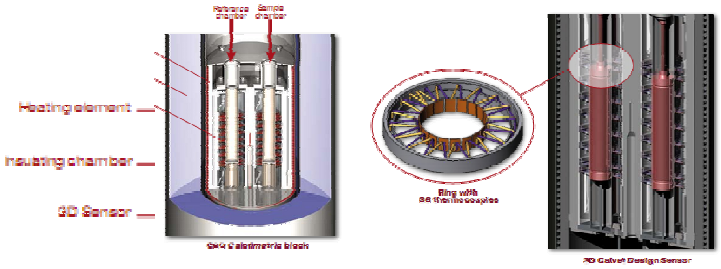
Messung von Temperaturen, Umwandlungs-/Reaktionswärmen (Peaks) und Wärmekapazitäten (Wärmestromdifferenzen)





Endotherme Effekte erzeugen positive Peaks (die Enthalpie des Systems wächst)

Setaram C80 Calvet Kalorimeter (DSC)

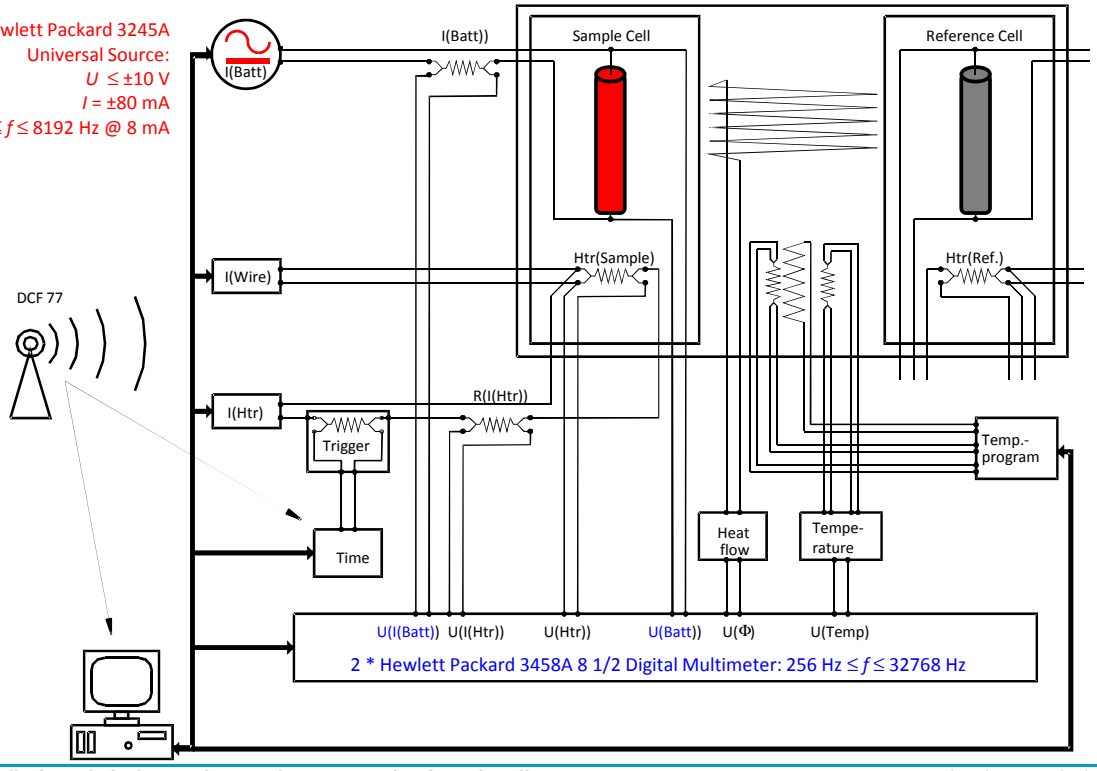


Temperature range	Ambient to 300°C
Temperature accuracy	± 0.1°C
Temperature precision	± 0.05°C
Scanning rate	0.001 to 2°C/min
Enthalpy accuracy	±1%
Calorimetric Precision	± 0.1%
RMS Noise	1 µW
Sensitivity (30 °C)	30 µW/mW
Resolution	0.10 µW
Time constant	200 s (deconvolution is possible)
Dynamic range	± 660 µW - ± 2000 mW
Cells	12.5 ml (standard cell)

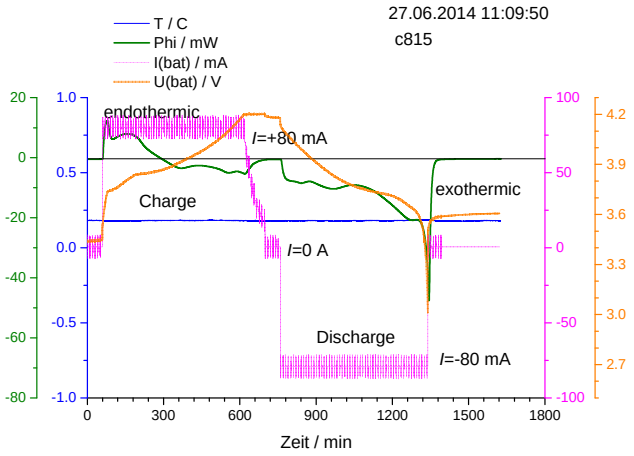
Regular batch cell: perfect environment for off the shelf (OTS) 14500 Li ion battery (14 mm dia, 50 mm length)

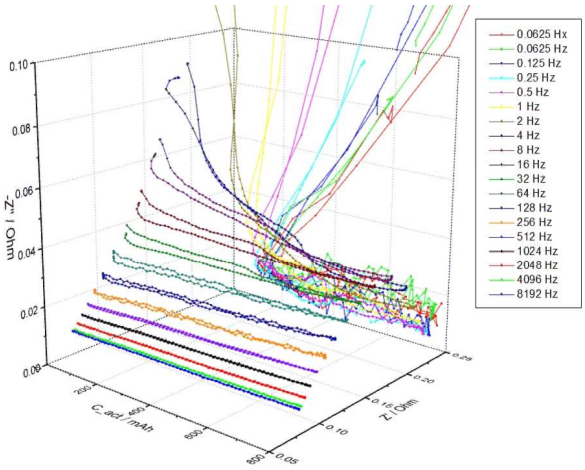
Meßsystem: Setaram C80 Kalorimeter

Hewlett Packard 3245A
Universal Source:
$U \leq \pm 10$ V
$I = \pm 80$ mA
$0.0625\ \text{Hz} \leq f \leq 8192\ \text{Hz}$ @ 8 mA



Resultate





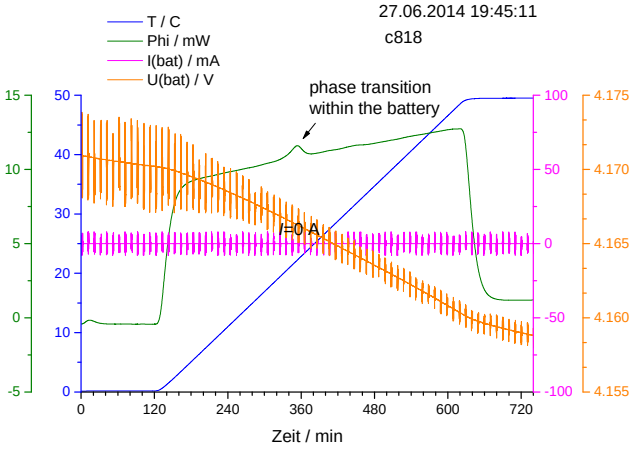
Wärmestrom (grüne Linie) während Ladung/Entladung

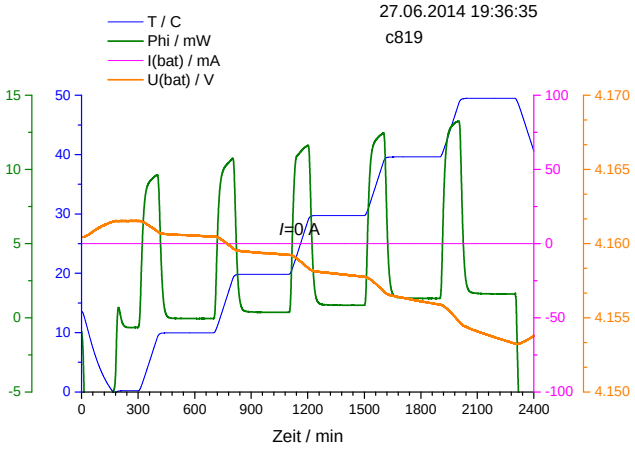
Peaks auf Lade-/Entladestrom zeigen EIS-Messungen an

Impedanzspektren (0 % bis 100 % bis 0 % Ladezustand, $0{,}0625 \leq f \leq 8192$ Hz)

Das starke Rauschen bei niedrigen Frequenzen ist typisch für derartige Messungen

Weitere Informationen





Lineares Heizen von 0 °C und 50 °C, Heizrate 0,1 K/min mit Anfangs- und Endisotherme (120 min)

Liefert Wärmekapazität des Gesamtsystems „Akkumulator“
Zeigt Phasenübergang eines Konstruktionsmaterials bei 25 °C

Stufenheizen zwischen 0 °C und 50 °C, Heizrate 0,1 K/min, Wartezeit 300 min

Spannung auch nach 5 h nicht konstant, d.h. thermische und chemische Gleichgewichtseinstellung verzögert, d.h. Kinetik!

Simultane Elektrochemische Impedanzspektrometrie und Kalorimetrie an Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin
Bundesallee 100
38116 Braunschweig

Dr. Stefan M. Sarge
Telefon: (05 31) 5 92-33 10
E-Mail: stefan.sarge@ptb.de
Internet: www.ptb.de