

# Thermophysikalische Charakterisierung von Li-Ionen Zellen

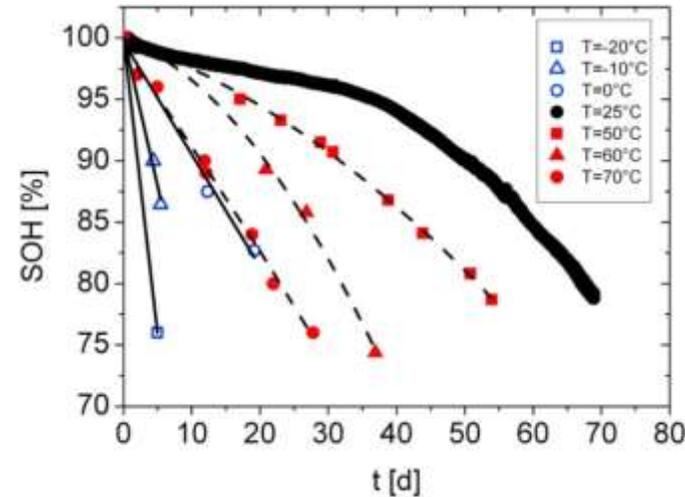
M. Brütting, A. Göbel, F. Hemberger, S. Vidi, H.-P. Ebert



Bayerische  
Forschungsstiftung

# Motivation

- Li-Ionen Zellen sind extrem gefragt für unterschiedliche Anwendungen
- Thermisches Management spielt eine wichtige Rolle für die Lebensdauer der Zellen
- Simulation des thermischen Verhaltens spielt eine sehr große Rolle für die Auslegung des Batteriesystems.
- Thermophysikalische Eigenschaften müssen genau bekannt sein



Waldmann, Thomas, et al. "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries—A Post-Mortem study." *Journal of power sources* 262 (2014): 129-135.

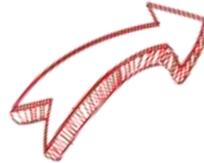
# Methoden zur thermophysikalischen Charakterisierung von Li-Ionen Zellen

- **Bottom Up:**
  - Zerlegen der Zellen in Einzelteile
  - Probenpräparation unter Schutzgas in Argon nötig
  - Vermessung der einzelnen Schichten
- **Top Down:**
  - Vermessung einer geschlossenen Zelle
  - Bestimmung effektiver thermophysikalische Größen für die gesamte Zelle
  - Zellmodellbasierte Auswertung der Messdaten

## Bottom UP: Methoden zur Vermessung der Zellbestandteile

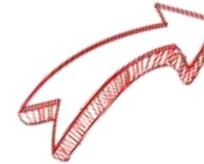
### Zellbestandteile:

- Zellhülle: Fe
- Anode (Aktivmaterial + Cu-Stromableiterfolie):
- Kathode (Aktivmaterial + Al-Stromableiterfolie):
- Separator



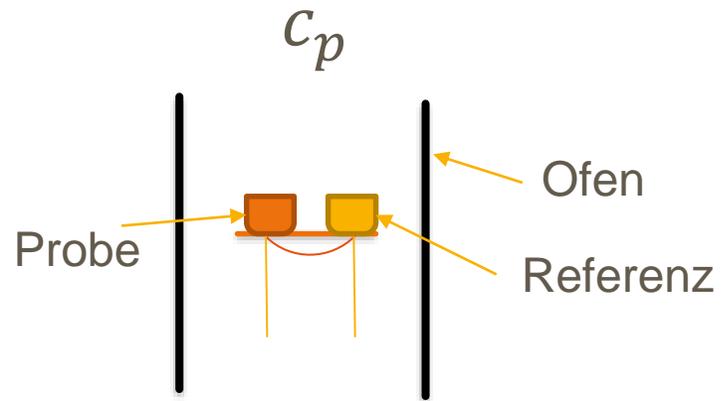
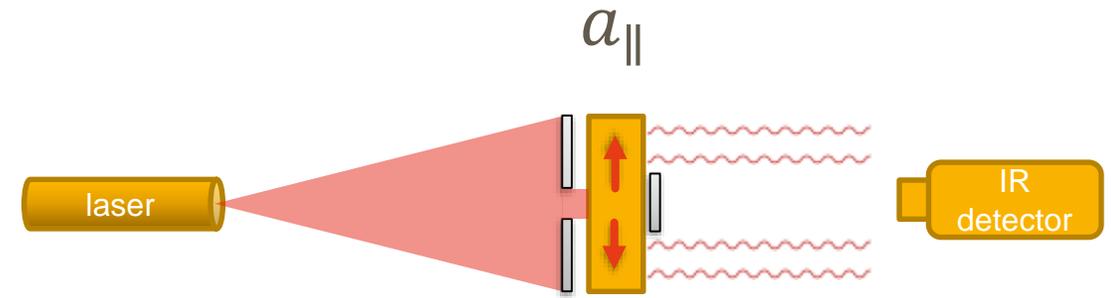
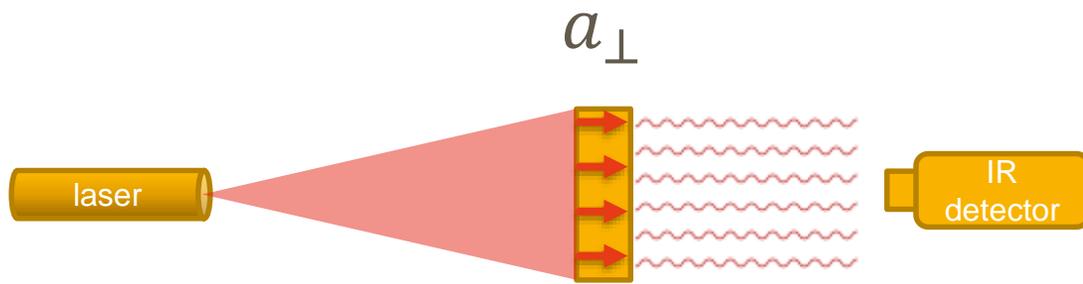
### Messmethoden:

- LFA  $a_{\perp, \parallel}$
- DSC  $c_p$
- Thermoscan  $\lambda_{\parallel}$



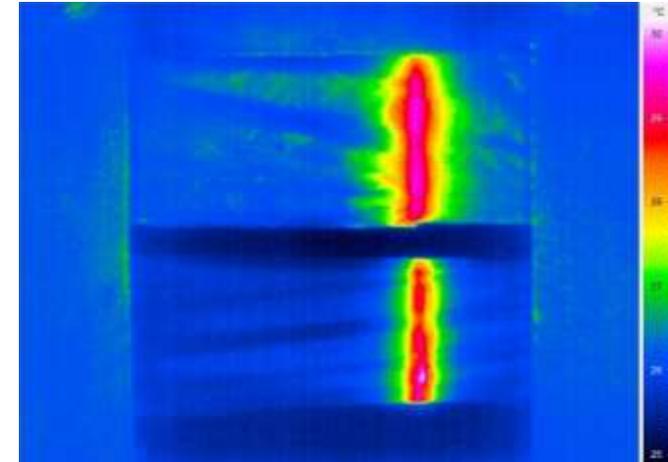
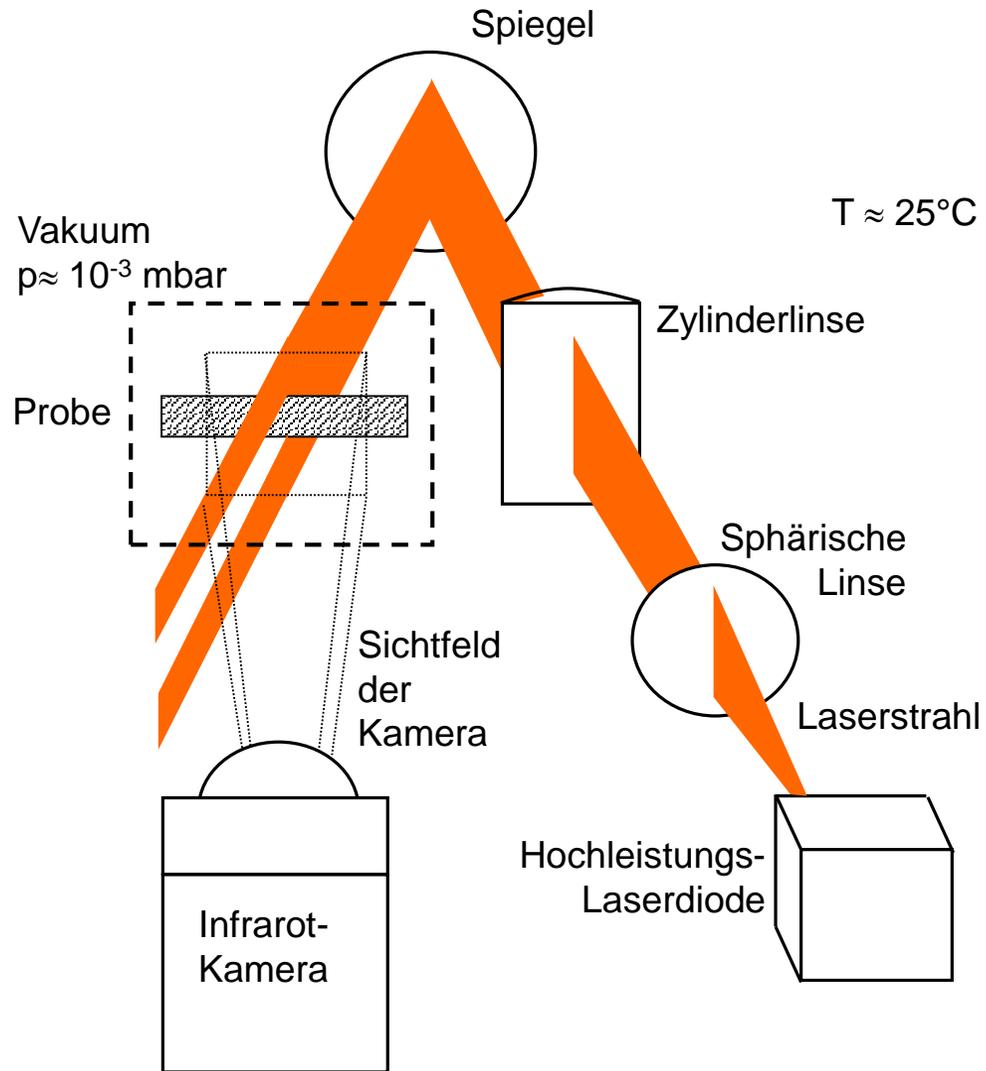
Berechnung effektive  
Wärmeleitfähigkeit und  
Wärmekapazität der  
Gesamtzelle

# Methoden: Laser Flash + DSC



➔  $\lambda = a \rho c_p$

# Thermoscan Methode



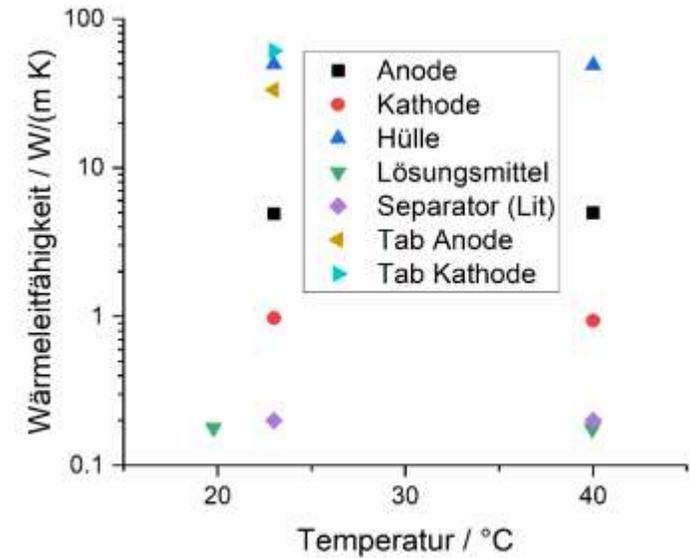
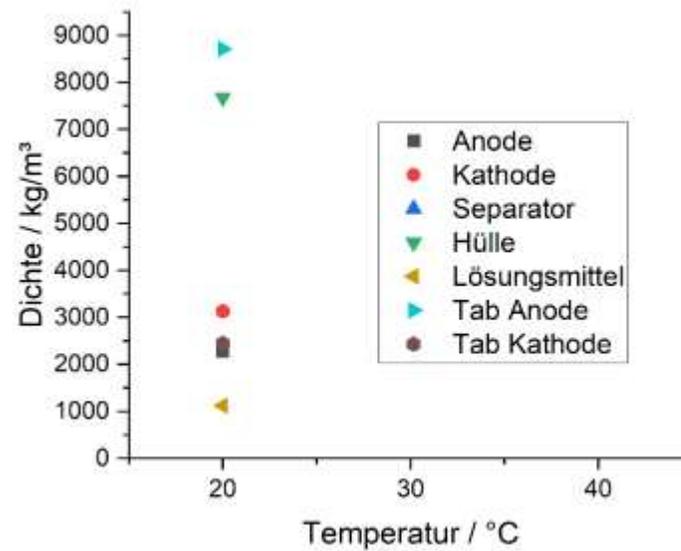
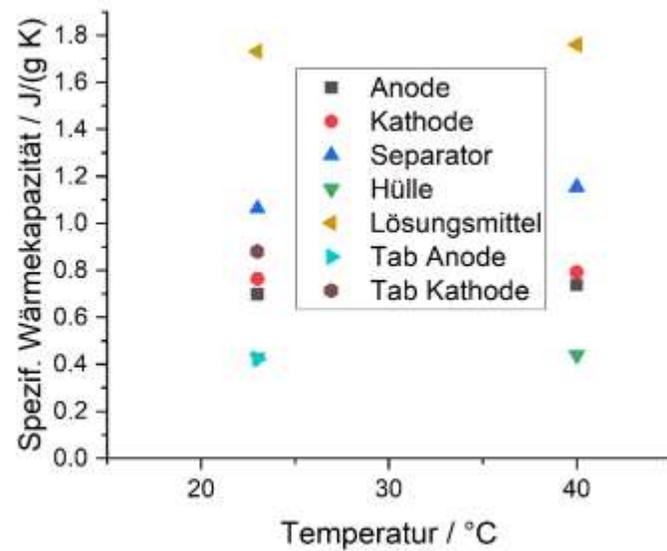
$$\Delta T(x) = \Delta T_0 \frac{\cosh\left(\frac{L-x}{l_0}\right)}{\cosh\left(\frac{L}{l_0}\right)}$$

$$l_0 = \sqrt{\frac{\lambda D}{8 \sigma \varepsilon T^3}}$$

$$\lambda = \frac{l_0^2 8 \sigma \varepsilon T^3}{D}$$



# Thermophysikalische Eigenschaften der Bestandteile



# Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Kombination von thermischen Widerständen

Zylinderzelle:  
 Hülle + 25 Windungen à 4 Schichten:  
 Separator + Anode + Separator + Kathode  
 = 101 Einzelschichten

Radial: Reihenschaltung



Axial: Parallelschaltung



Einzelschicht

Effektivwert Schichtpaket

$$R_{th,n} = \frac{1}{2\pi \lambda_n} \ln\left(\frac{r_n}{r_{n+1}}\right)$$

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{2\pi \sum_{n=1}^{101} R_{th,n}} \ln\left(\frac{r_1}{r_{101}}\right)$$

Einzelschicht

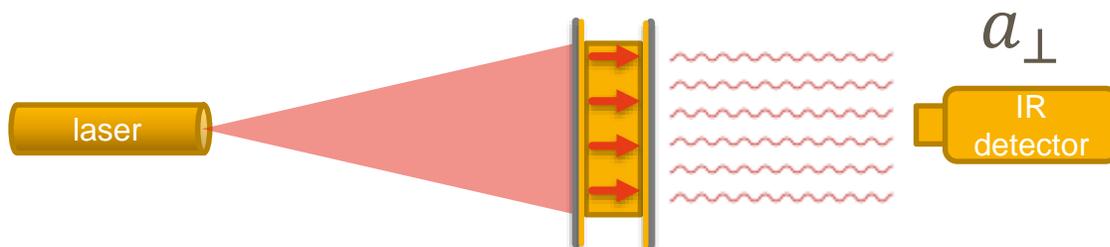
Effektivwert Schichtpaket

$$R_{th,n} = \frac{l}{\lambda_n (r_n^2 - r_{n+1}^2) \pi}$$

$$\lambda_{eff} = \frac{l \cdot \sum_{n=1}^{101} \frac{1}{R_{th,n}}}{(r_1^2 - r_{101}^2) \pi}$$

# Charakterisierung der Separatorschicht

- Poröse Polymerschicht
  - Material: PP oder PP/PE/PP (+ Beschichtung)
  - typische Porosität: 40 %,
  - Porengröße von ca. 30 nm bis 100 nm
  - Dicke 14  $\mu\text{m}$  – 25  $\mu\text{m}$
  
- LFA:
  - Messung ohne Beschichtung nicht möglich
  - Beschichtung mit Graphit nicht möglich
  - Messung im Dreischichtsystem möglich:
    - Probe zwischen Edelstahlplättchen
    - Innenseite der Plättchen mit Gold beschichtet



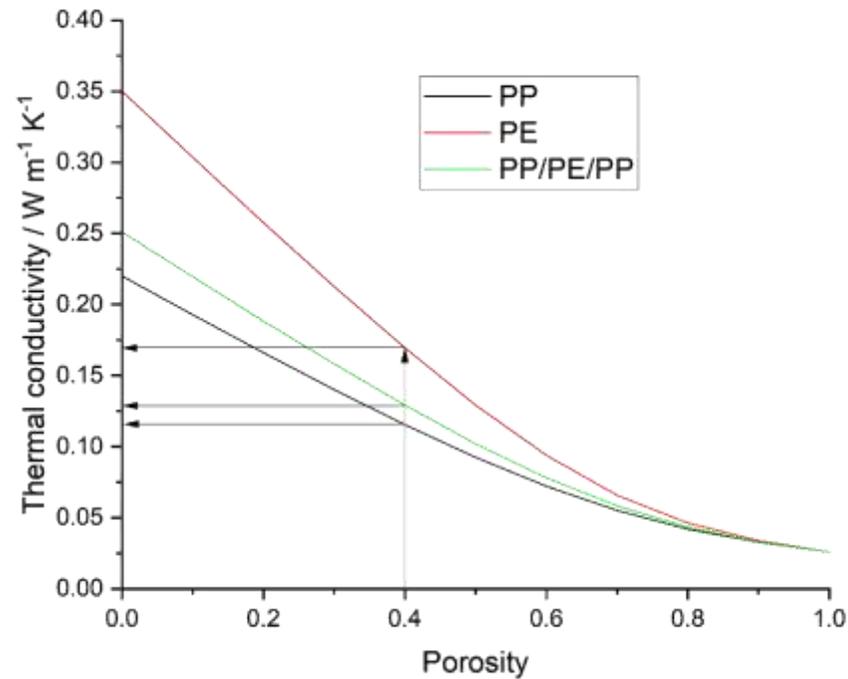
Messwerte zwischen  $0.02 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$  bis  $0.03 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$   
 → unplausibel

# Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit der Separatorschicht

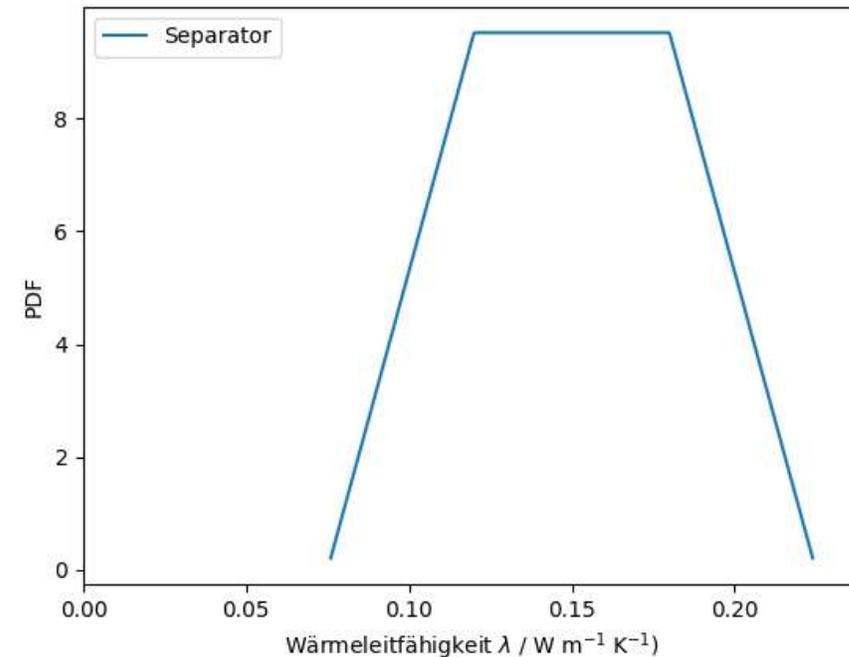
## Landauer Relation

Basiert auf Effective Medium Percolation Theory

$$\lambda = \frac{1}{4} \left[ \lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_s(2 - 3v_p) + \left\{ \left[ \lambda_p(3v_p - 1) + \lambda_s(2 - 3v_p) \right]^2 + 8\lambda_s\lambda_p \right\}^{1/2} \right]$$



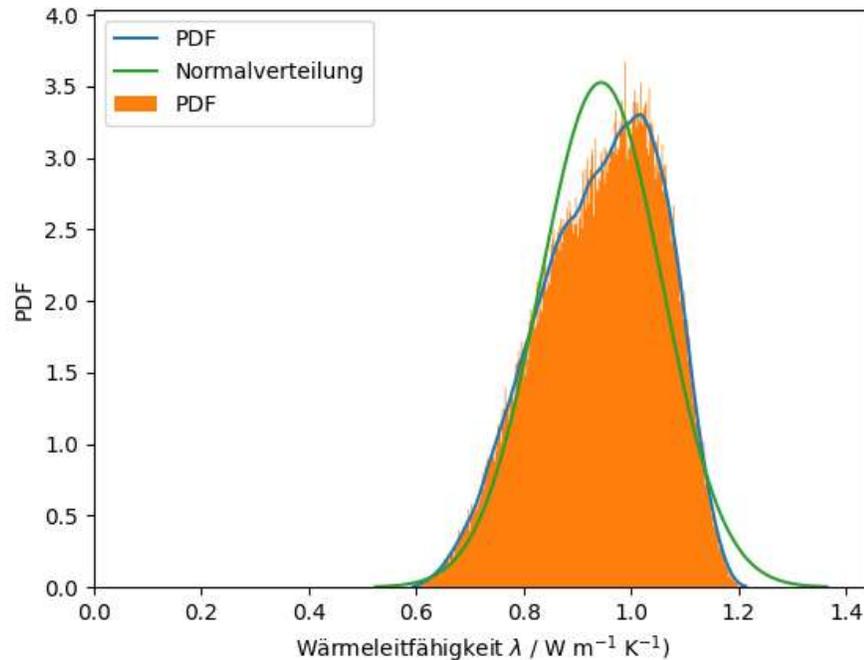
## Wahrscheinlichkeitsdichte



# Unsicherheitsbetrachtung Wärmeleitfähigkeit

Radial: Reihenschaltung von thermischen Widerständen

$$R_{th,n} = \frac{1}{2\pi \lambda_n} \ln\left(\frac{r_n}{r_{n+1}}\right) \quad \lambda_{eff} = \frac{1}{2\pi \sum_{n=1}^{101} R_{th,n}} \ln\left(\frac{r_1}{r_{101}}\right)$$



- Mittelwert  $0,94 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Rel. Unsicherheit ( $k=2$ )  $\pm 24 \%$

Separatorschicht:

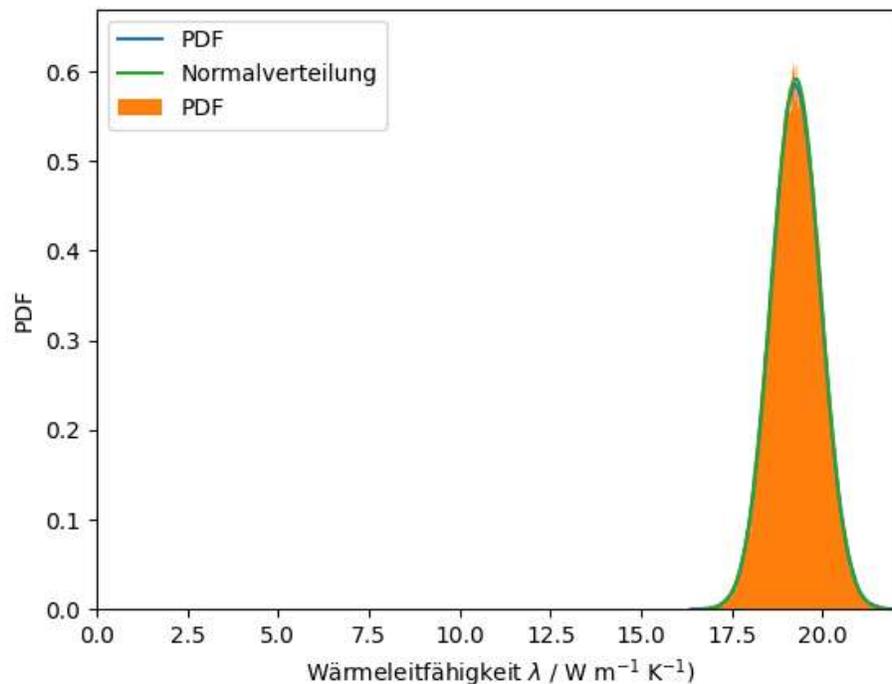
- Bisher nur Literaturwerte verwendet mit sehr großer Unsicherheit
- Trotz sehr geringer Schichtdicke ( $14 \mu\text{m}$ ) wesentlicher Einfluss auf die Unsicherheit des Gesamtwiderstandes

# Unsicherheitsbetrachtung Wärmeleitfähigkeit

Axial: Parallelschaltung von thermischen Widerständen

$$R_{th,n} = \frac{l}{\lambda_n (r_n^2 - r_{n+1}^2) \pi}$$

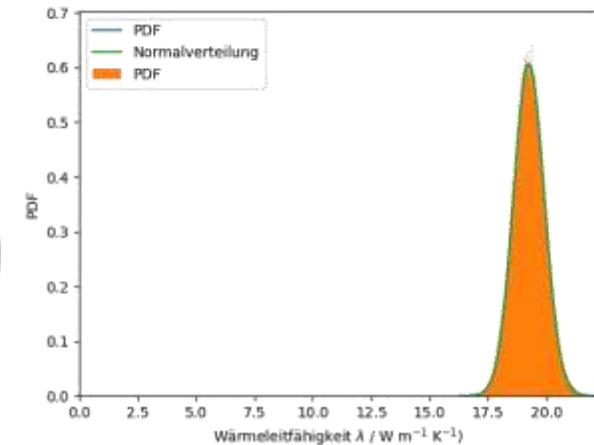
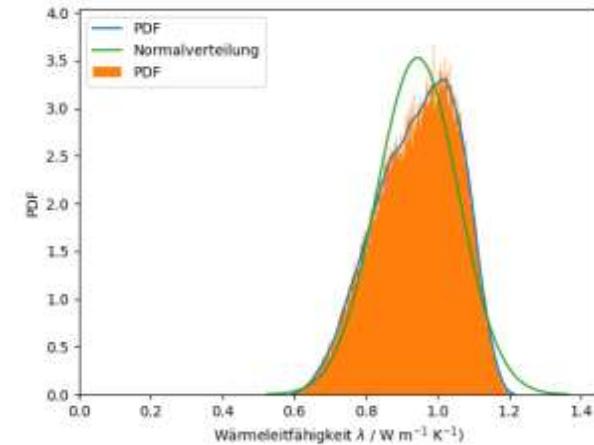
$$\lambda_{eff} = \frac{l \cdot \sum_{n=1}^{101} \frac{1}{R_{th,n}}}{(r_1^2 - r_{101}^2) \pi}$$



- Mittelwert  $19,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Rel. Unsicherheit ( $k=2$ )  $\pm 6,4 \%$
- Unsicherheit der Separatorschicht spielt untergeordnete Rolle

## Bottom-Up: Fazit

- Große Unsicherheit für die effektive Wärmeleitfähigkeit in radialer Richtung
- Separatorschicht muss genau charakterisiert werden
- Durch Zerlegung wird die Probe verändert
  - Lösungsmittel dampft ab
  - Thermische Kontaktwiderstände können nicht erfasst werden
- Für den Wärmetransport in axialer Richtung spielen Separatorschichten und Kontaktwiderstände eine untergeordnete Rolle



# Top Down: Methoden zur Vermessung der Gesamtzelle

## Geschlossene Zelle

- Zylinder
- Prisma
- Pouch



## Messmethoden

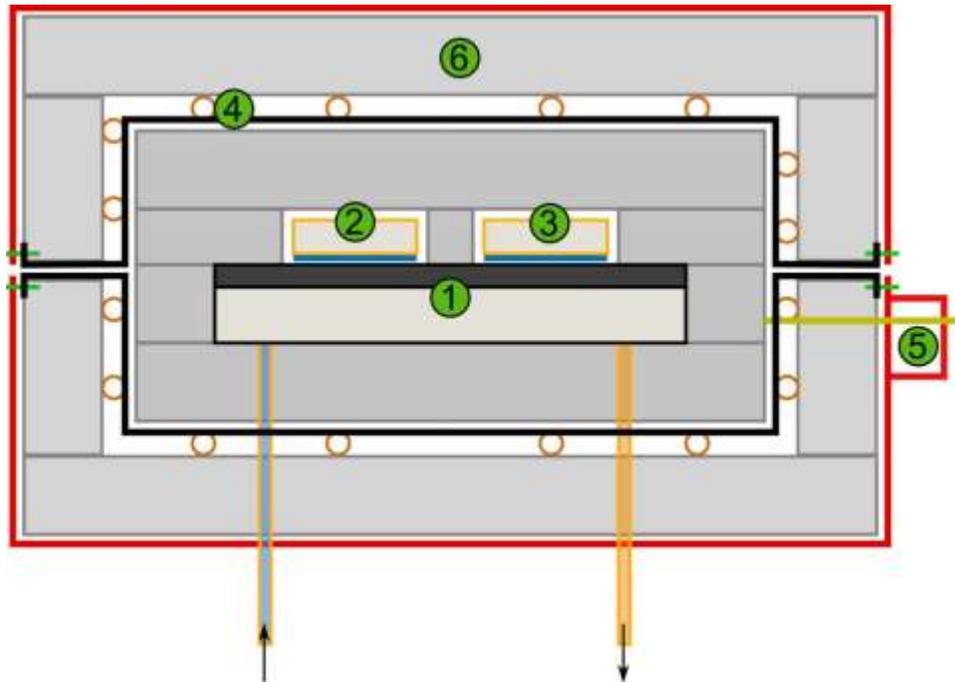
- MacroDSC
- Guarded Hot Plate
- (Elektro-thermische Impedanzspektroskopie)



## Effektive thermische Zellparameter:

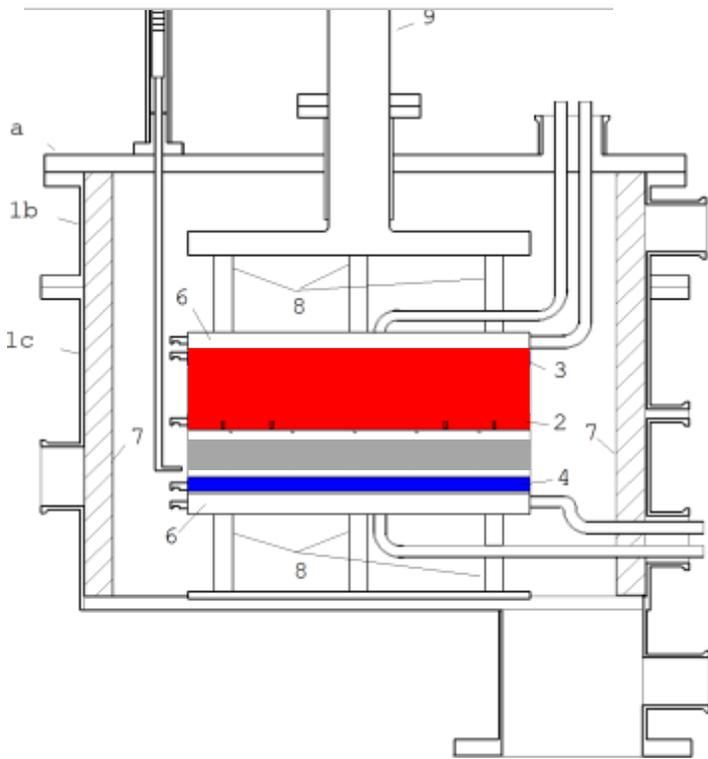
- Effektive spezifische Wärmekapazität
- Effektive Wärmeleitfähigkeit
- (RC-Modellparameter)

# Effektive Wärmekapazität: MacroDSC



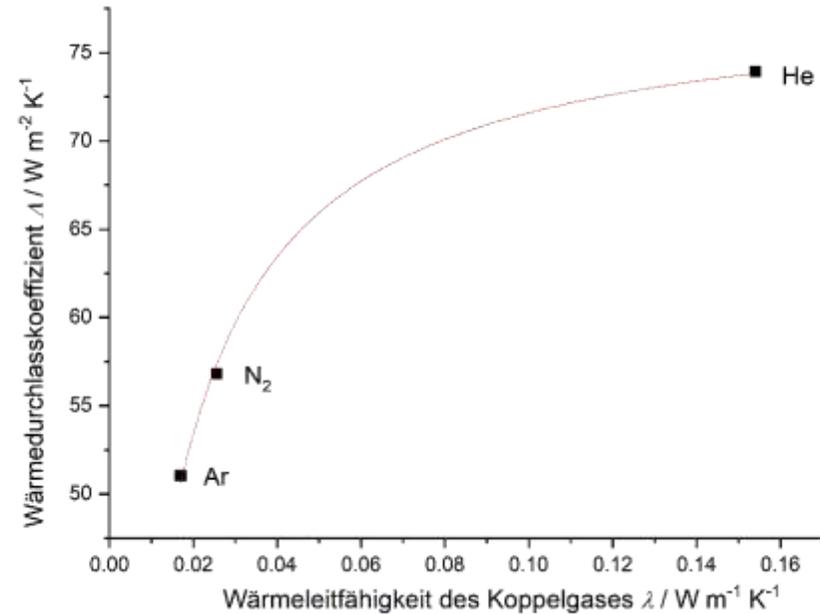
Spezifische Wärmekapazität  $c_p$ :  
 $820 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$  bis  $860 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$

# Effektive Wärmeleitfähigkeit: GHP



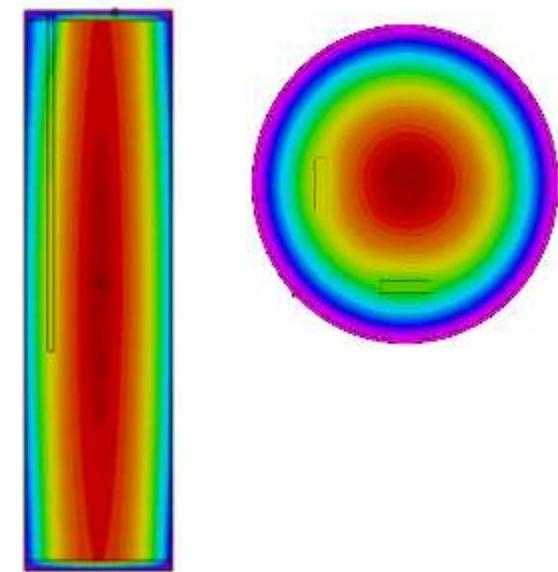
$$\Lambda_{\text{ges}} = \frac{1}{R_{\text{Probe}} + 2 R_{\text{Kontakt}}} = \frac{1}{\frac{d_{\text{mess}} - d_{\text{Spalt}}}{\lambda_{\text{Probe}}} + 2 \frac{1}{\Lambda_{\text{Rad}} + \frac{\lambda_{\text{Gas}}}{d_{\text{Spalt}}}}}$$

$$\Lambda_{\text{Rad}} = 4 \sigma \frac{T^3}{\left( \frac{1}{\epsilon_{\text{Probe}}} + \frac{1}{\epsilon_{\text{Apparatur}}} - 1 \right)}$$



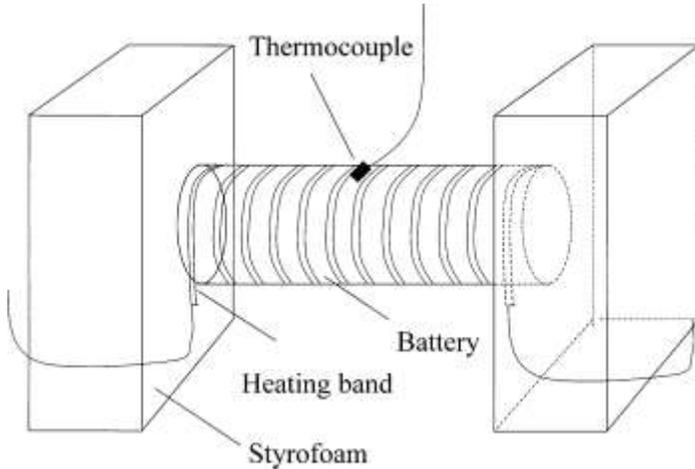
## Top-Down: Fazit

- Messung effektiver thermophysikalischer Größen für die Gesamtzelle ist möglich
- Für die Modellierung der Gesamtzelle sind die effektiven Größen der Gesamtzelle sinnvoller
  - Beinhalten alle eingesetzten Komponenten
  - Thermische Kontaktwiderstände werden berücksichtigt

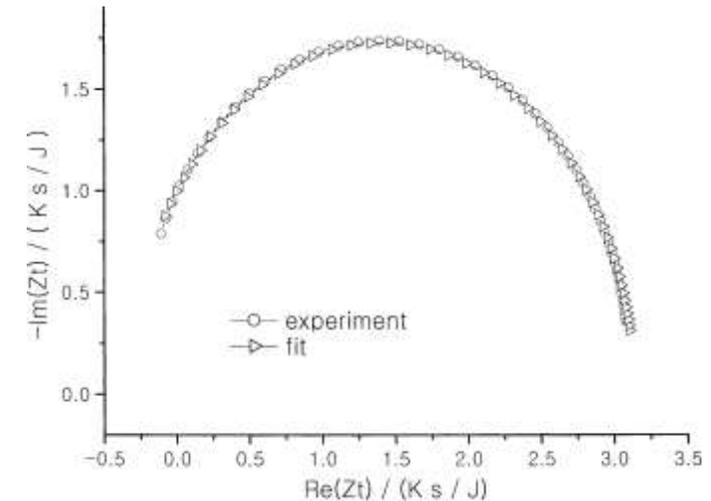
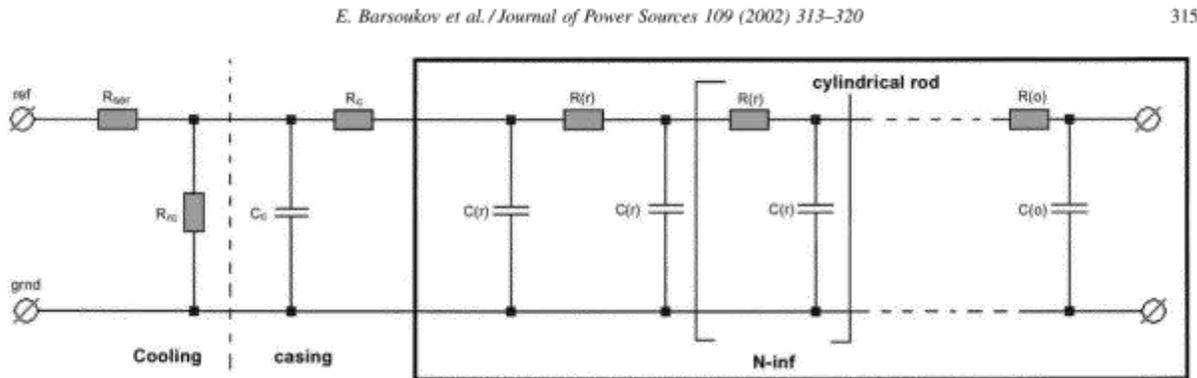


# Ausblick

## Thermische Impedanzspektroskopie (TIS)



- Periodische thermische Anregung der Zelle durch sinusförmige Heizleistung mit unterschiedlichen Frequenzen
- Messung der zeitlichen Temperaturantwort
- Verwendung eines thermischen Ersatzschaltbildes
- Fit der Messdaten zur Ermittlung der thermischen Größen



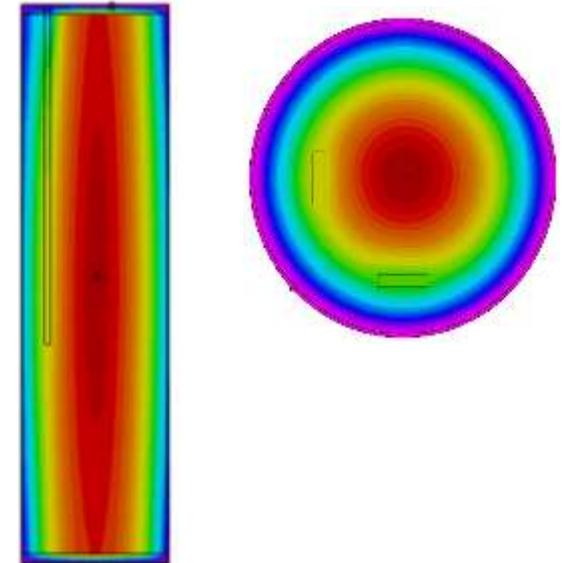
## Ausblick: Direkter Vergleich von Bottom-Up und Top-Down

Welche Methode eignet sich besser zur Charakterisierung von Li-Ionen Zellen?

Es kommt darauf an:

- Charakterisierung Einzelkomponenten sinnvoll, wenn Wärmetransportvorgänge innerhalb der Zelle detailliert untersucht werden
- Charakterisierung von Gesamtzelle sinnvoll, wenn effektive thermische Größen der Zellen benötigt werden zur Berechnung von Zellmodulen.

Vergleich der beiden Ansätze geplant zur genaueren Quantifizierung der Unsicherheiten und Abweichungen.



## Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Michael Brütting

Center for Applied Energy Research e.V.  
Magdalene-Schoch-Straße 3  
97074 Würzburg

T + 49 (0) 931 70564-323  
F + 49 (0) 931 70564-600

michael.bruetting@cae-zeroarbon.de  
[www.cae-zeroarbon.de](http://www.cae-zeroarbon.de)



# Center for Applied Energy Research

