

Kombinierten Messverfahrens für Lithium-Ionen Batterien im Zeit- und Frequenzbereich

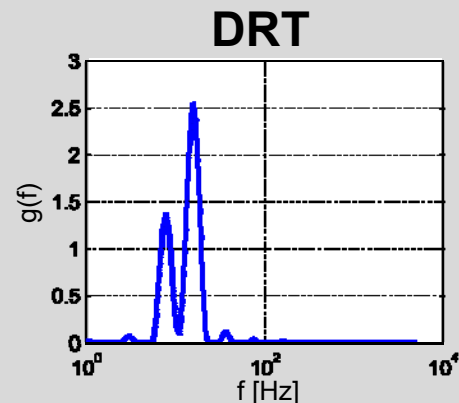
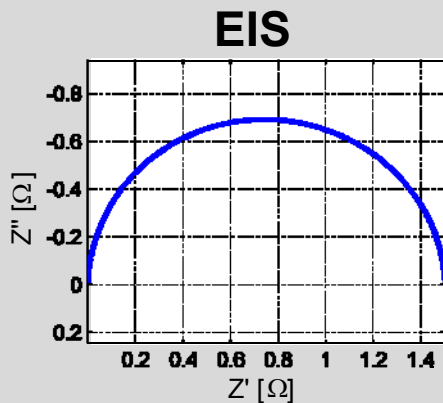
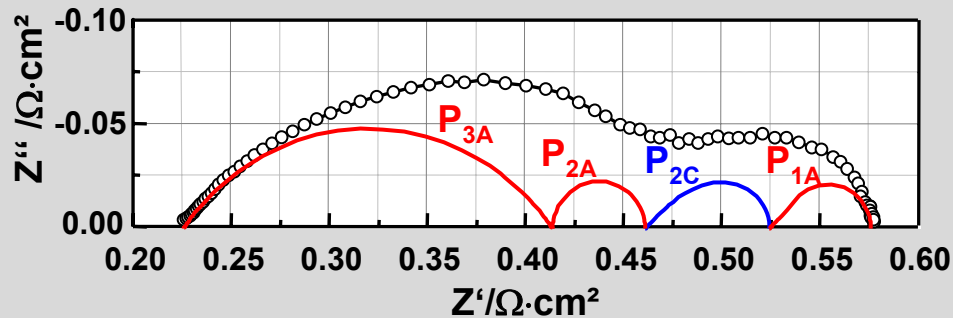
Dino Klotz, Michael Schönleber

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik



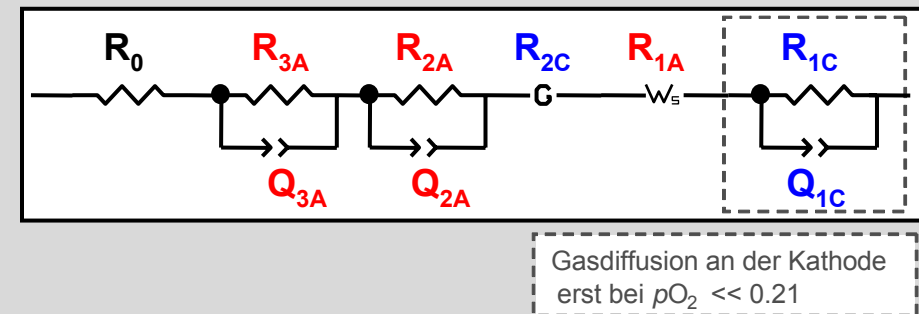
Impedanzspektroskopie Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Auswertung der Messdaten



Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) sind auch ähnliche Zeitkonstanten separierbar. Separation der Elektrodenverluste möglich.

Ersatzschaltbild



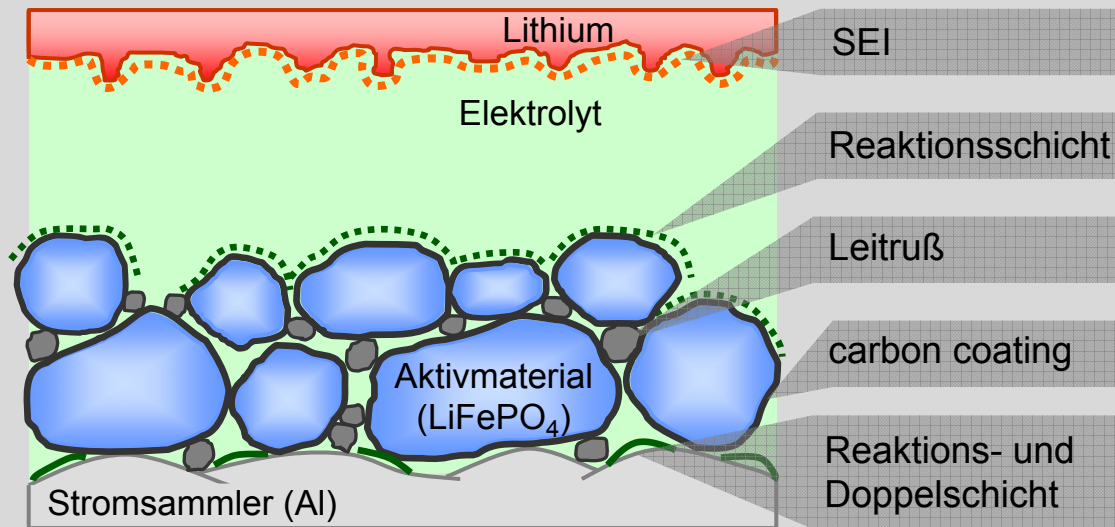
ASR physikalischer Ursprung

- R_0 ohmscher Widerstand
- R_{1C} Gasdiffusion in der Kathode
- R_{2C} Sauerstoffeinbau und -diffusion im Kathodenmaterial
- R_{1A} Gasdiffusion im Anodensubstrat
- R_{2A} ($P_{2A} + P_{3A}$) Gasdiffusion, Ladungstransfer und ionischer Transport in der Anodenfunktionsschicht
- R_{3A}

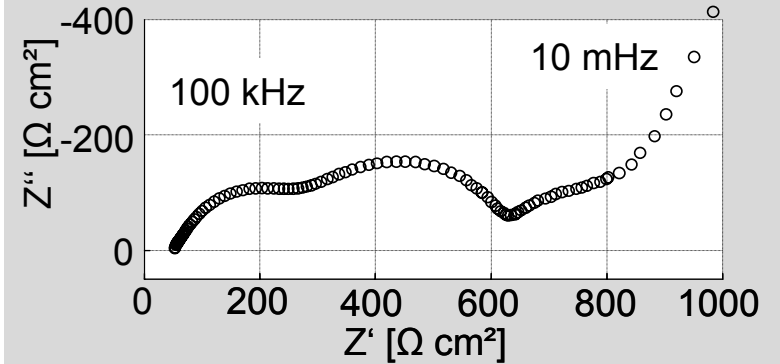
Motivation

Lithium-Ionen Batterie

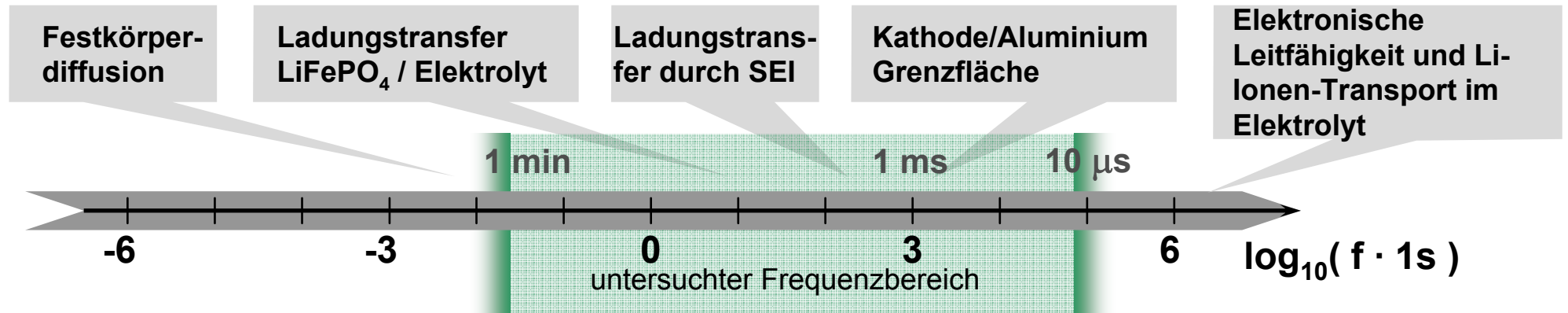
Zellaufbau



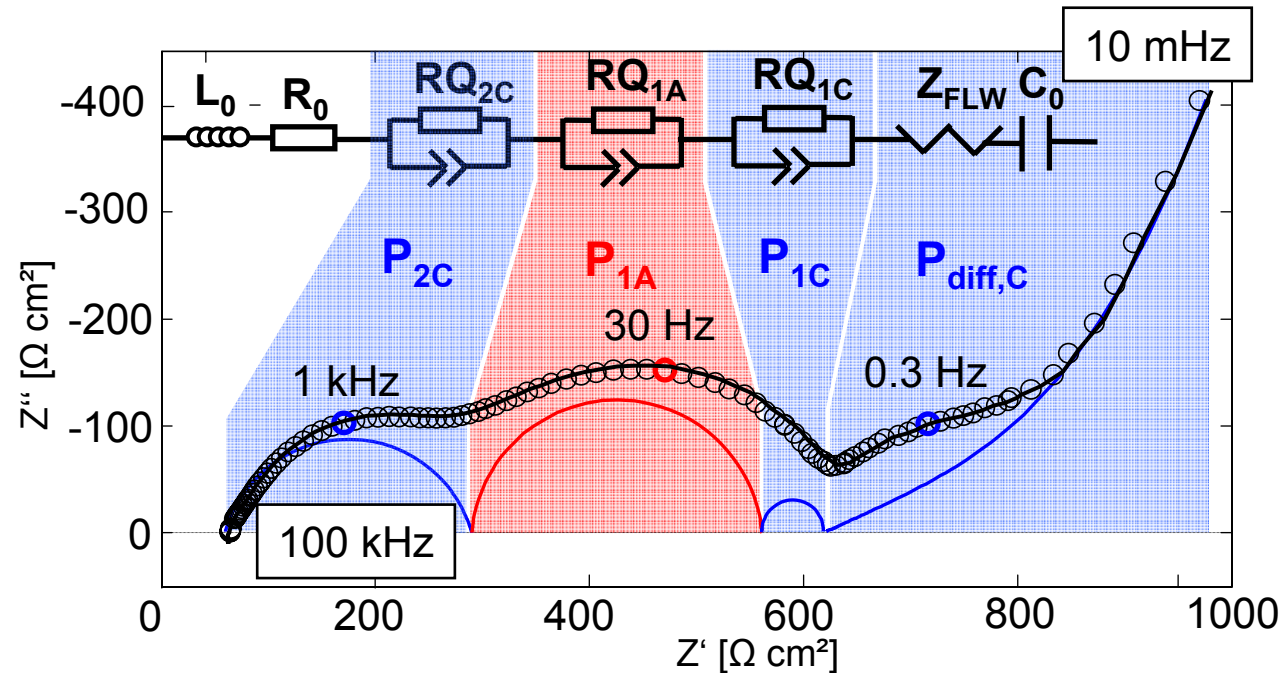
Impedanz Li-Ionen Testzelle



sehr langsame Diffusionsprozesse in den Elektroden ($f < 100$ mHz)



Erstellen von Ersatzschaltbild mithilfe Analyse der Temperaturabhängigkeiten



- Impedanzspektrum
- CNLS-Fit
- Anodenprozesse
- Kathodenprozesse

SOC: 100% / T: 0 °C

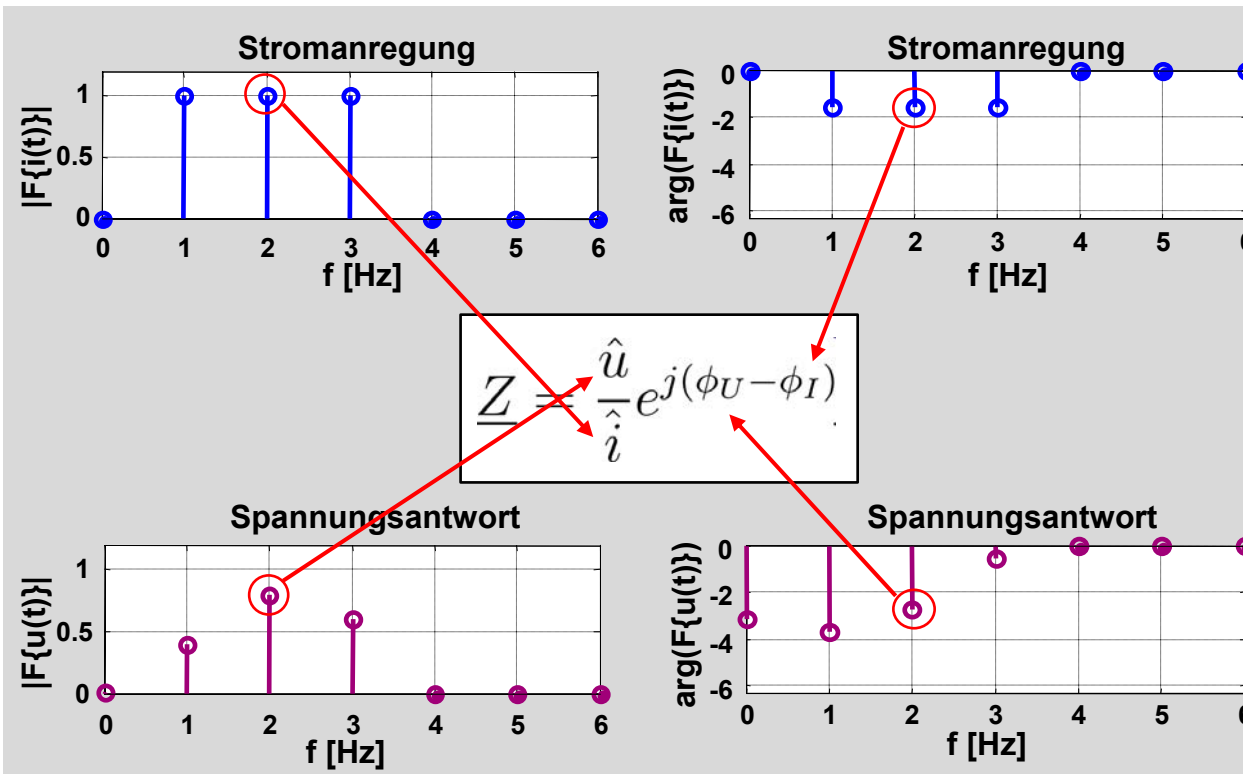
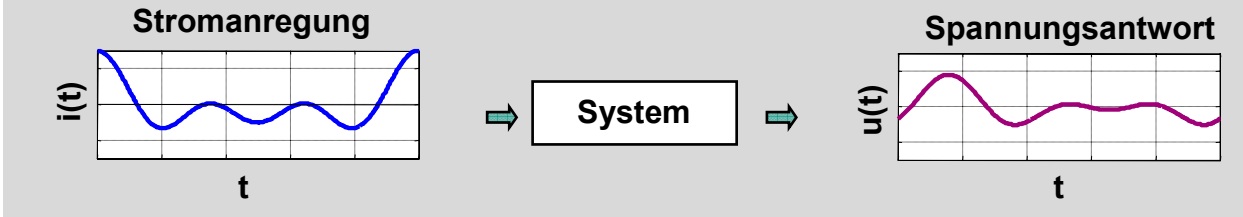
Für genauere Untersuchung der Diffusion Messung bei tieferen Frequenzen notwendig

- ➡ PITT, GITT
- ➡ Sprung-/Impulsantworten

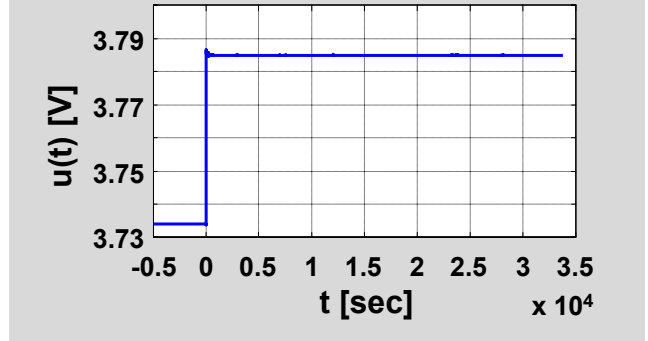
Prozess	Element	f_r (T = 40°C...0°C)	ASR (T = 40°C... 0°C)	physikalischer Ursprung
R_0	R_0	-	17 ... 52 Ωcm^2	Leitfähigkeit (Li ⁺ und e ⁻)
P_{1A}	RQ_{1A}	30...200 Hz	19 ... 239 Ωcm^2	Ladungstransfer Li + SEI
$P_{diff,C}$	$Z_{FLW} + C_0$	0.02...0.001 Hz	110 ... 1037 Ωcm^2	Festkörperdiffusion in LiFePO ₄
P_{1C}	RQ_{1C}	0.3...10 Hz	7 ... 50 Ωcm^2	Ladungstransfer Elektrolyt/LiFePO ₄
P_{2C}	RQ_{2C}	1000 Hz	137 ... 213 Ωcm^2	Interface Kathode/Aluminium

Zeitbereichsmessung

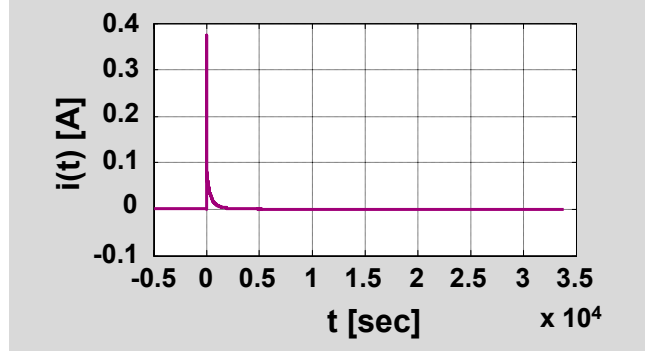
Fourier-Analyse von Zeitbereichssignalen



Spannungssprung



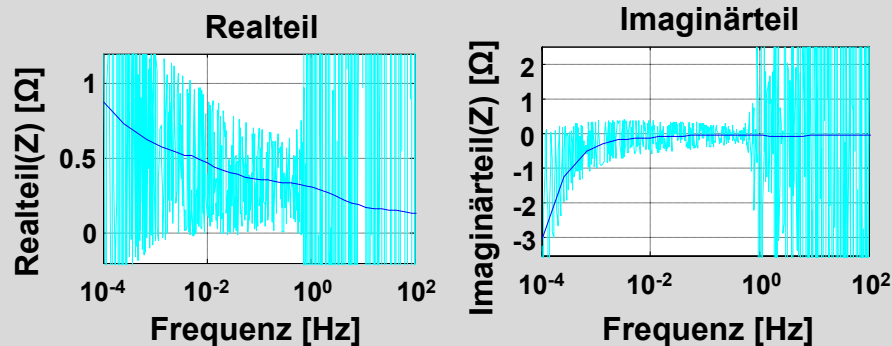
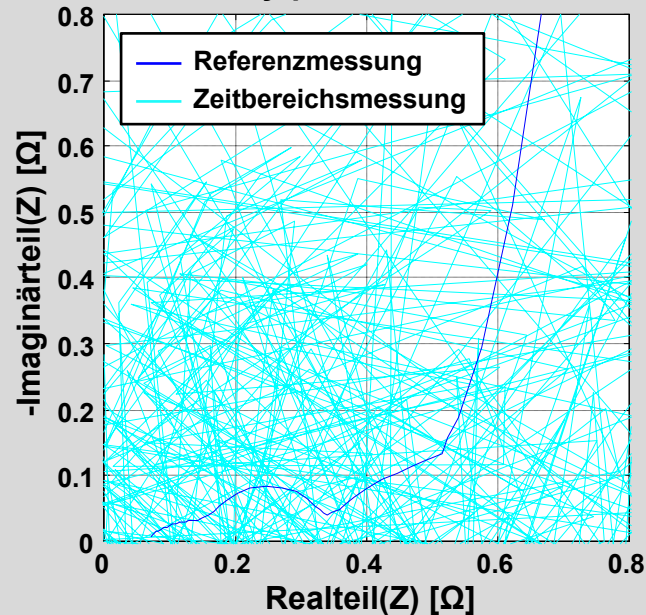
Stromantwort



Erstes Ergebnis

Fourier-Analyse von Zeitbereichssignalen

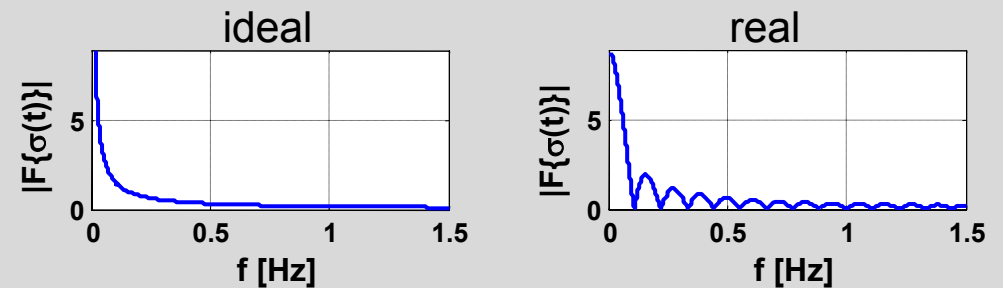
Nyquistortskurve



Probleme

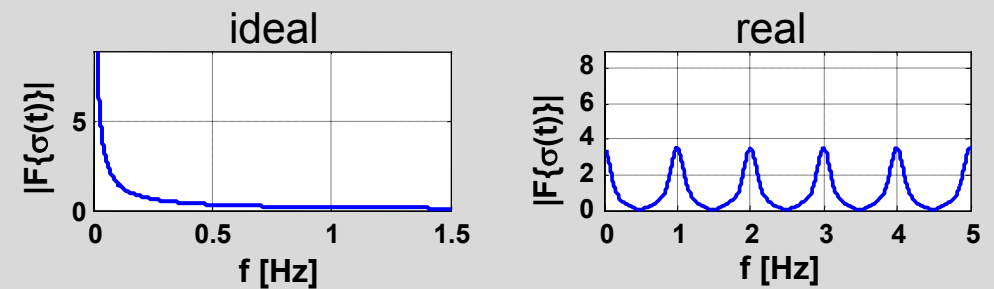
- 1 Endliche Messdauer \Rightarrow Leckeffekt

Fourier-Transformierte eines Sprunges



- 2 Abtastung \Rightarrow Aliasing-Effekt

Fourier-Transformierte eines Sprunges



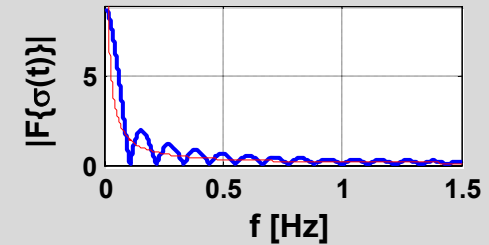
Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

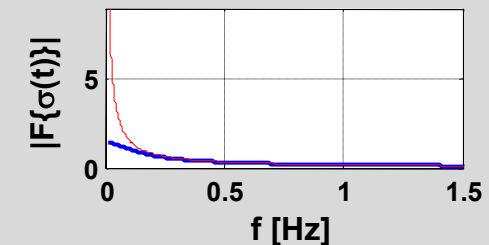
1 Fensterung

Mögliche Fensterfunktionen

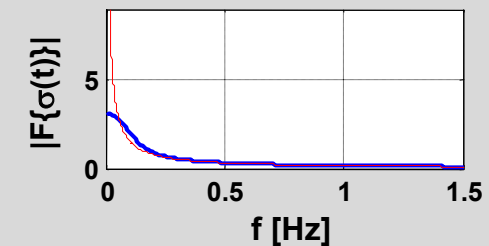
Rechteckfenster: $\sigma(t) \cdot r_T(t)$



Dämpfungsfenster: $\sigma(t) \cdot e^{-\frac{2t}{T}}$



Gaußfenster: $\sigma(t) \cdot e^{-\frac{2t}{T^2}t^2}$



⇒ bestes Zeitdauer-
Bandbreite-Produkt

⇒ untere Frequenzgrenze:

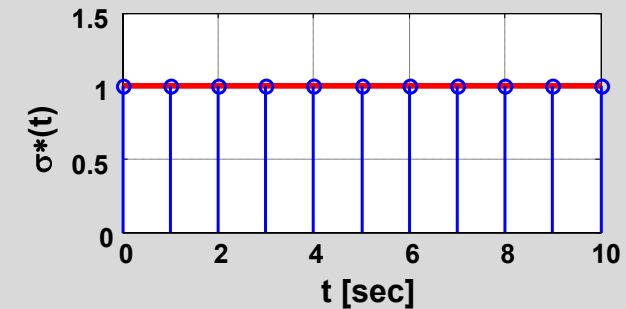
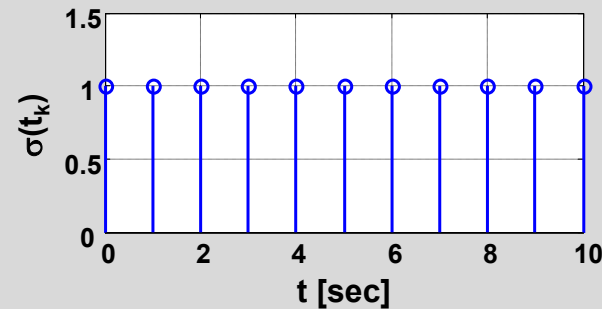
$$f_{min} = \frac{2.3}{T_{Messe}}$$

Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzuginterpolation

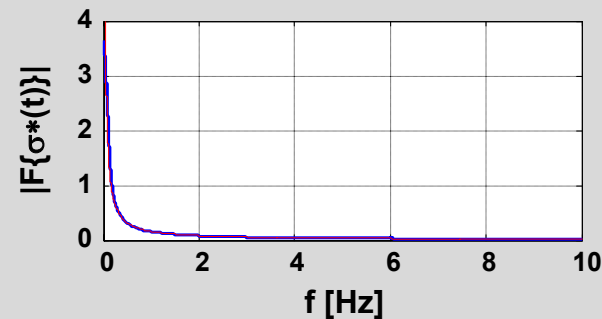
Geradenzuginterpolation



Formel für äquidistante Abtastpunkte:

$$Y(\omega) = \frac{y_0}{j\omega} - \frac{1}{\omega^2} \frac{y_1 - y_0}{\Delta t} - \frac{1}{\omega^2} \sum_{k=1}^N \frac{y_{k-1} - 2y_k + y_{k+1}}{\Delta t} e^{-j\omega k \Delta t}$$

Damit ergibt sich das ideale Spektrum!



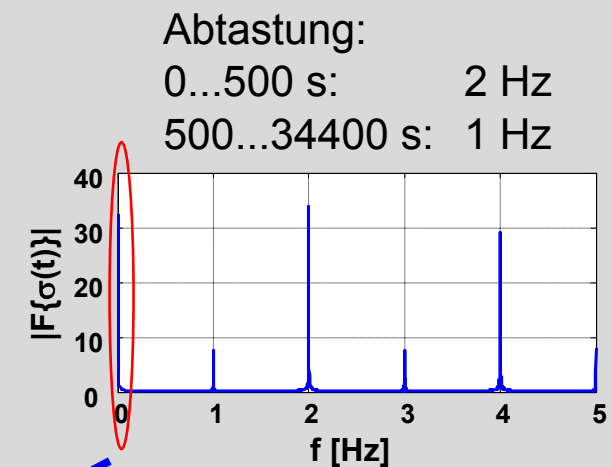
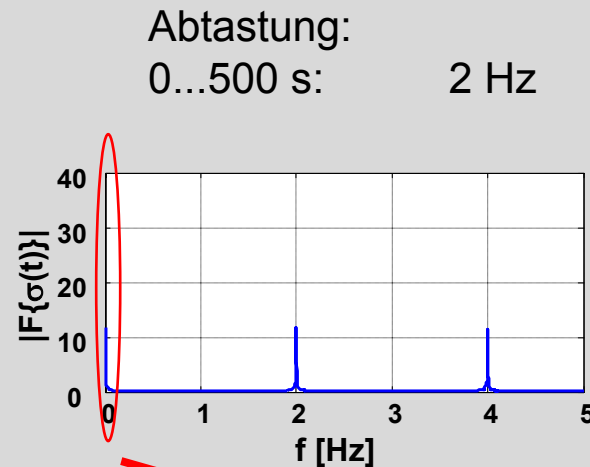
In dieser Arbeit wurde eine Geradenzuginterpolation für nicht äquidistante Abtastpunkte entwickelt und verwendet.

Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-interpolation
- 3 Variierte Abtastung

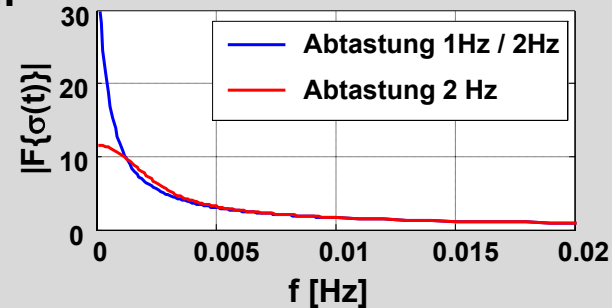
Varierte Abtastung



höhere Abtastung:

bis zu höheren
Frequenzen
auswertbar

bei niedrigen
Frequenzen wenig
Information



varierte Abtastung:

mehr Information bei
niedrigen
Frequenzen

Wiederholungs-
spektrum erscheint
schon früher

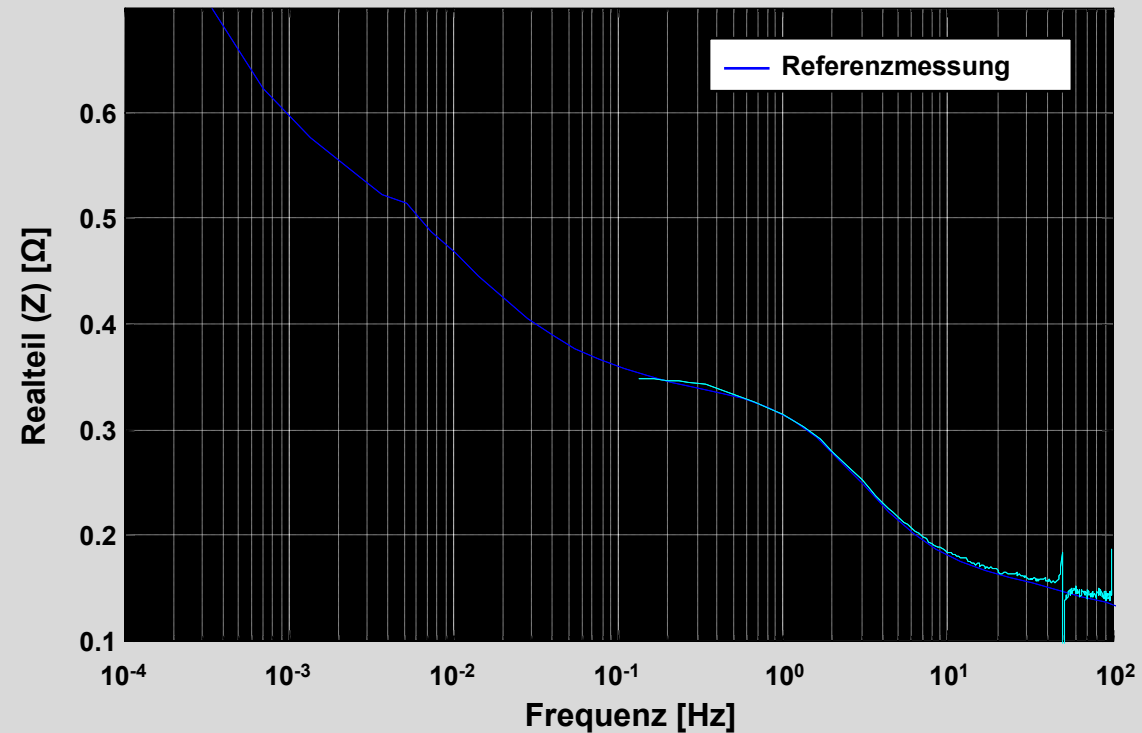
Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-interpolation
- 3 Variierte Abtastung
- 4 Abschnittsweise Auswertung

Abschnittsweise Auswertung

0...3 s: 2 kHz



Verbesserung des Verfahrens

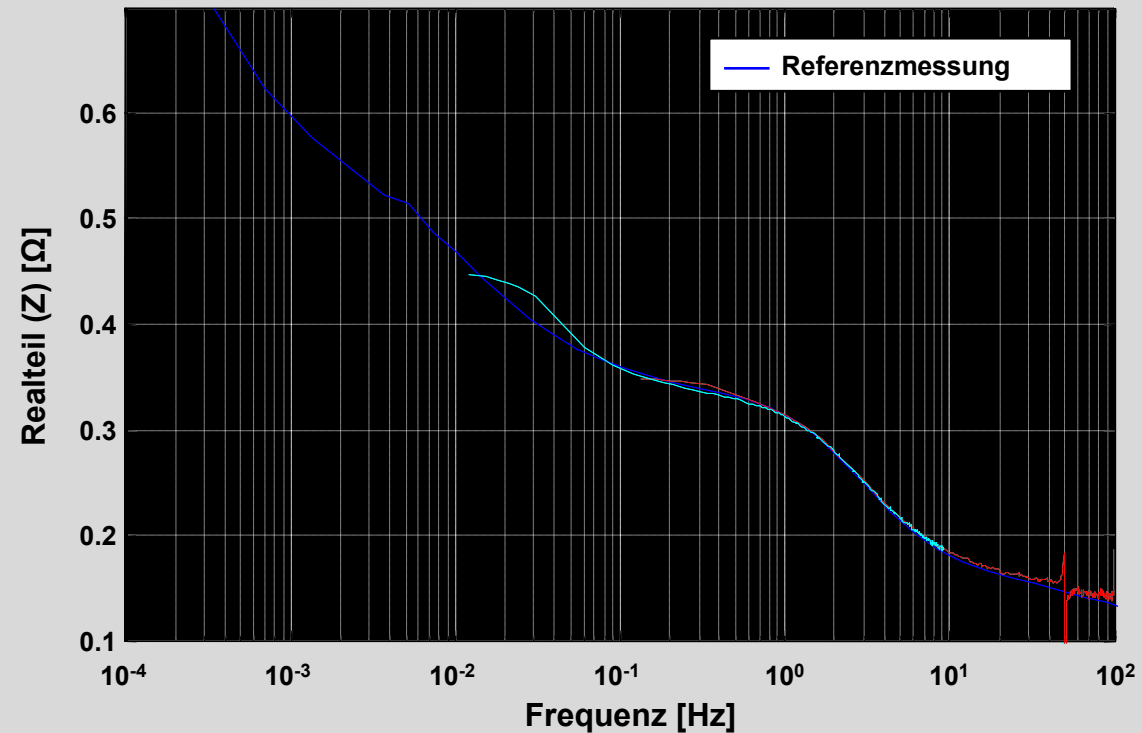
Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-
interpolation
- 3 Variierte
Abtastung
- 4 Abschnittsweise
Auswertung

Abschnittsweise Auswertung

0...3 s: 2 kHz

3...33 s: 1 kHz



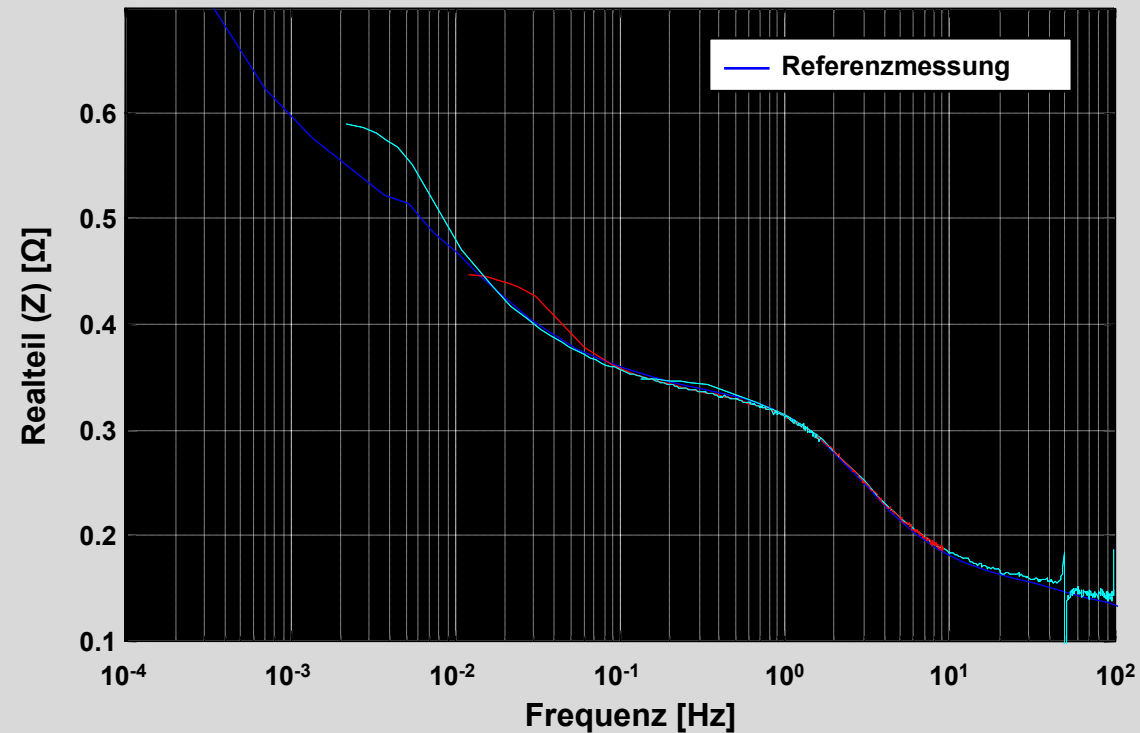
Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-interpolation
- 3 Variierte Abtastung
- 4 Abschnittsweise Auswertung

Abschnittsweise Auswertung

0...3 s: 2 kHz
3...33 s: 1 kHz
33...183 s: 200 Hz



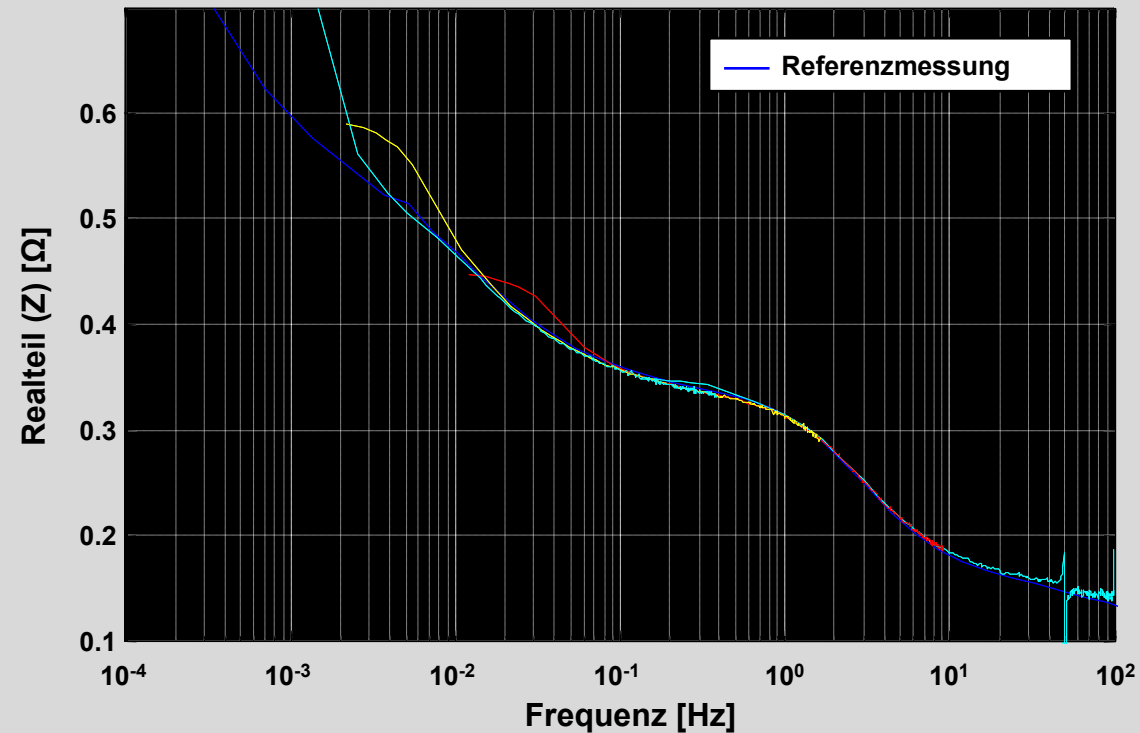
Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-
interpolation
- 3 Variierte
Abtastung
- 4 Abschnittsweise
Auswertung

Abschnittsweise Auswertung

0...3 s:	2 kHz	183...783 s:	50 Hz
3...33 s:	1 kHz		
33...183 s:	200 Hz		



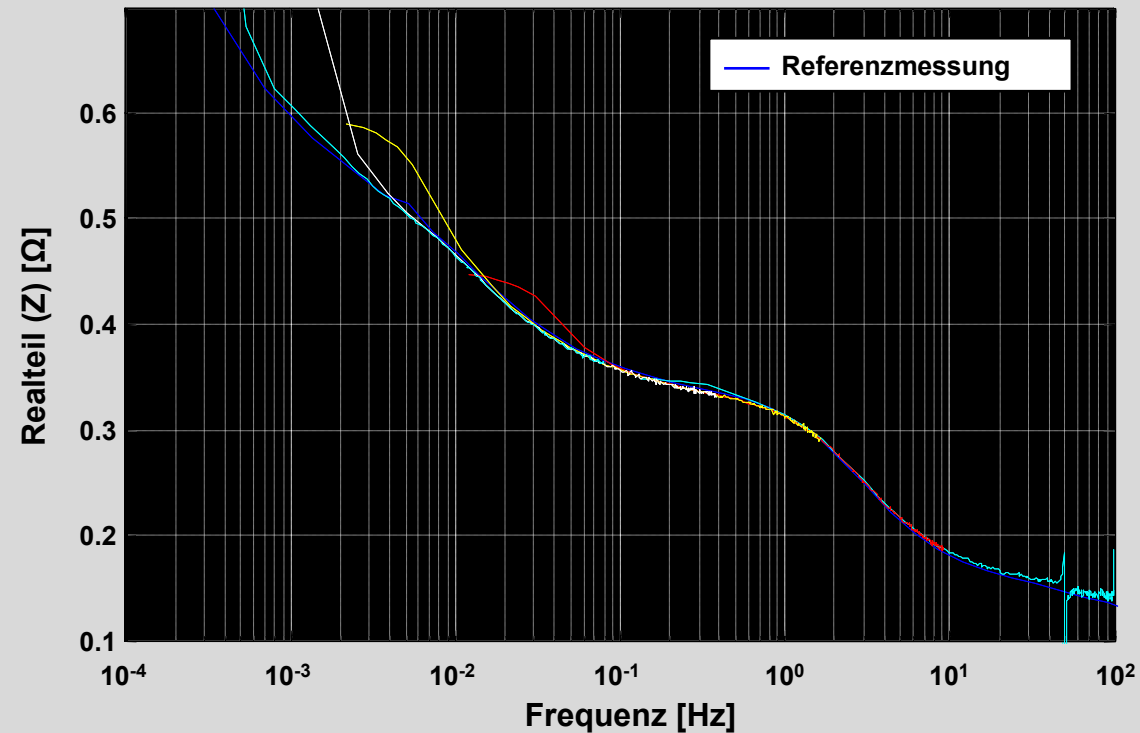
Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-
interpolation
- 3 Variierte
Abtastung
- 4 Abschnittsweise
Auswertung

Abschnittsweise Auswertung

0...3 s:	2 kHz	183...783 s:	50 Hz
3...33 s:	1 kHz	783...3783 s:	10 Hz
33...183 s:	200 Hz		



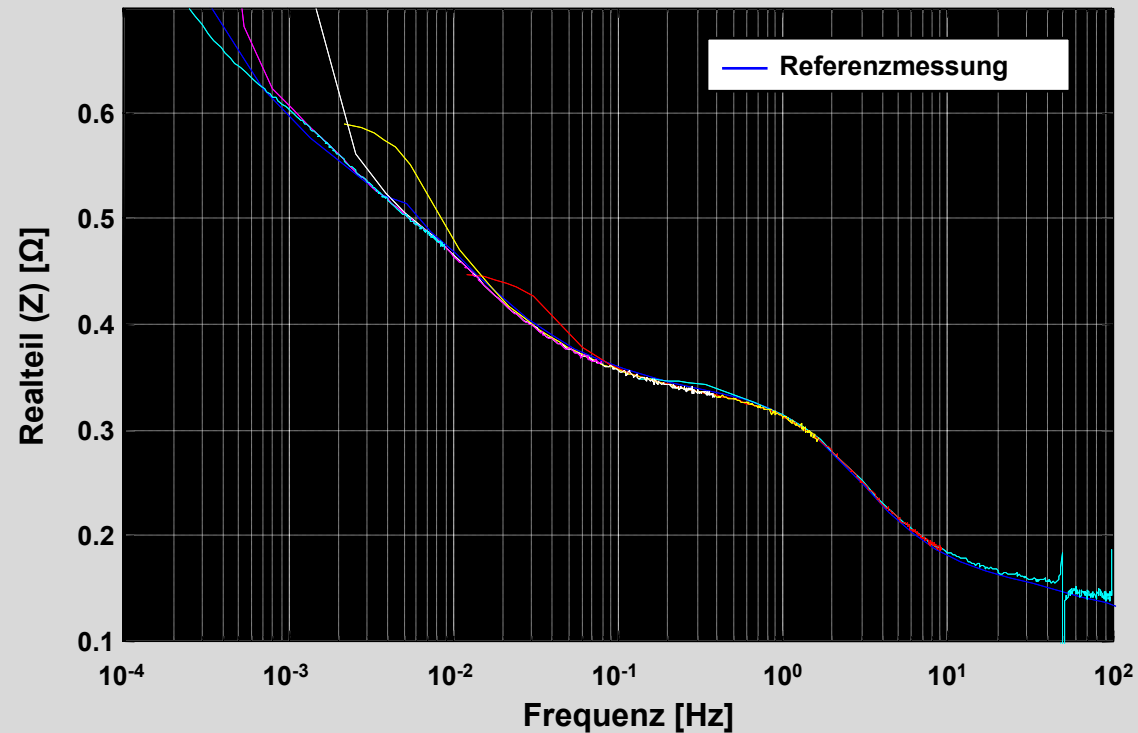
Verbesserung des Verfahrens

Maßnahmen

- 1 Fensterung
- 2 Geradenzug-
interpolation
- 3 Variierte
Abtastung
- 4 Abschnittsweise
Auswertung

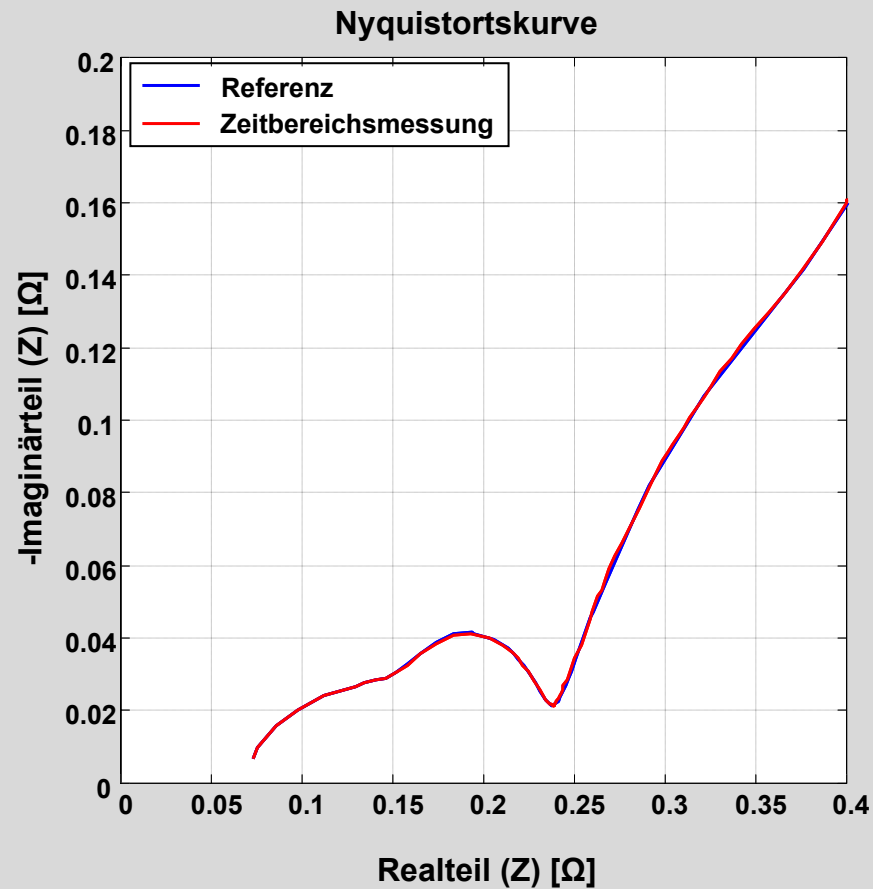
Abschnittsweise Auswertung

0...3 s:	2 kHz	183...783 s:	50 Hz
3...33 s:	1 kHz	783...3783 s:	10 Hz
33...183 s:	200 Hz	3783...34000 s:	1 Hz

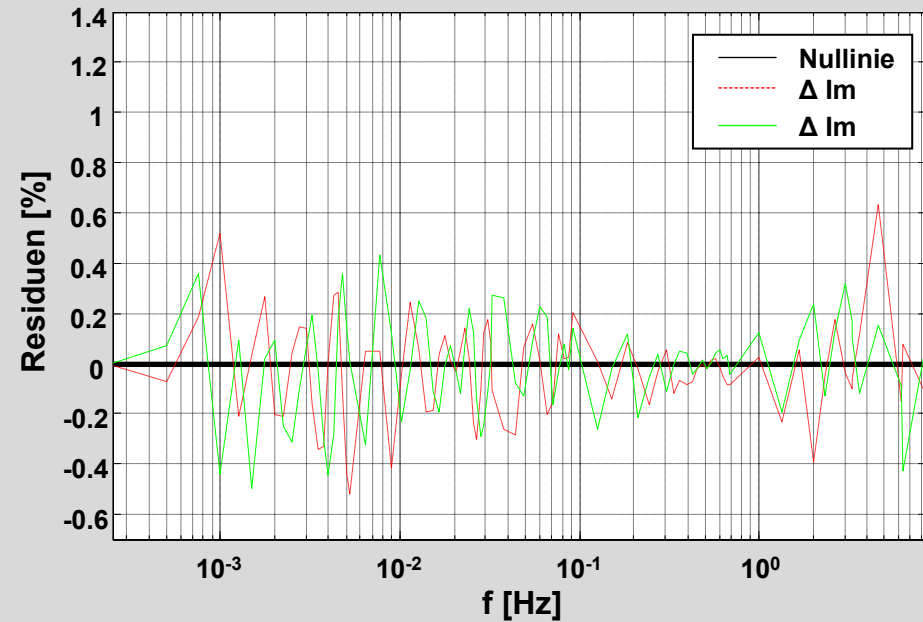


Ergebnis

Impedanzspektroskopie



Kramer-Kronig-Test

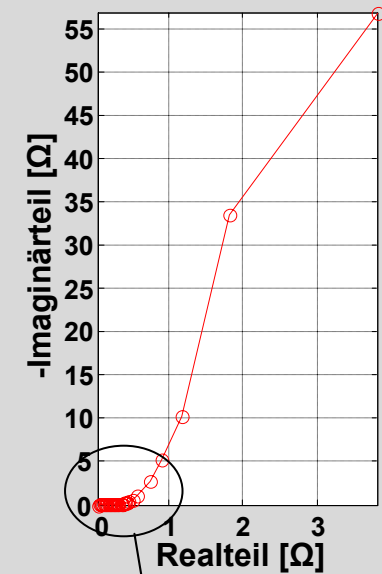


⇒ Residuen zeigen Rauschen mit sehr geringer Amplitude

⇒ sehr gute Datenqualität

Ergebnis Langzeitmessung NovoControl

Impedanzspektroskopie



SOC = 100 %

$\hat{U} = 10 \text{ mV}$

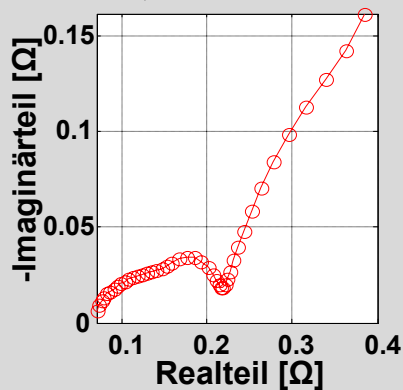
$f_{\min} = 5,88 \mu\text{Hz}$

$f_{\max} = 10 \text{ kHz}$

$\Delta_{\text{SOC}} = 1,95 \%$

$T_{\text{Mess}} = 19 \text{ Tage}$

$n_{\text{Integration}} = 3 \dots 8$

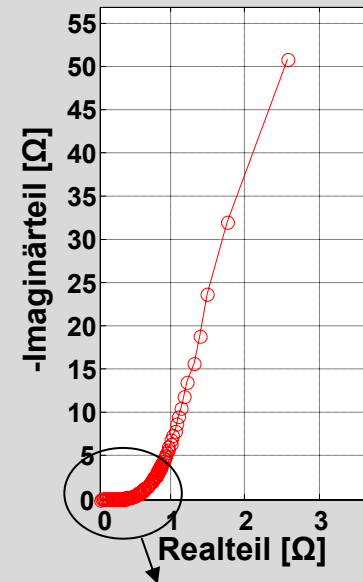


Testzelle

LiCoO2 / C

C = 120 mAh

Zeitbereichsmessung



SOC = 100 %

$\Delta U = 50 \text{ mV}$

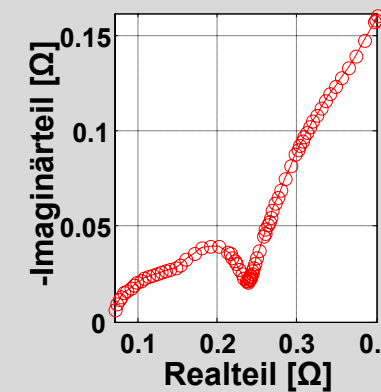
$f_{\min} = 6,84 \mu\text{Hz}$

$f_{\max, \text{ZB}} = 8,63 \text{ Hz}$

$f_{\max} = 10 \text{ kHz}$

$\Delta_{\text{SOC}} = 5,01 \%$

$T_{\text{Mess}} = 4 \text{ Tage}$



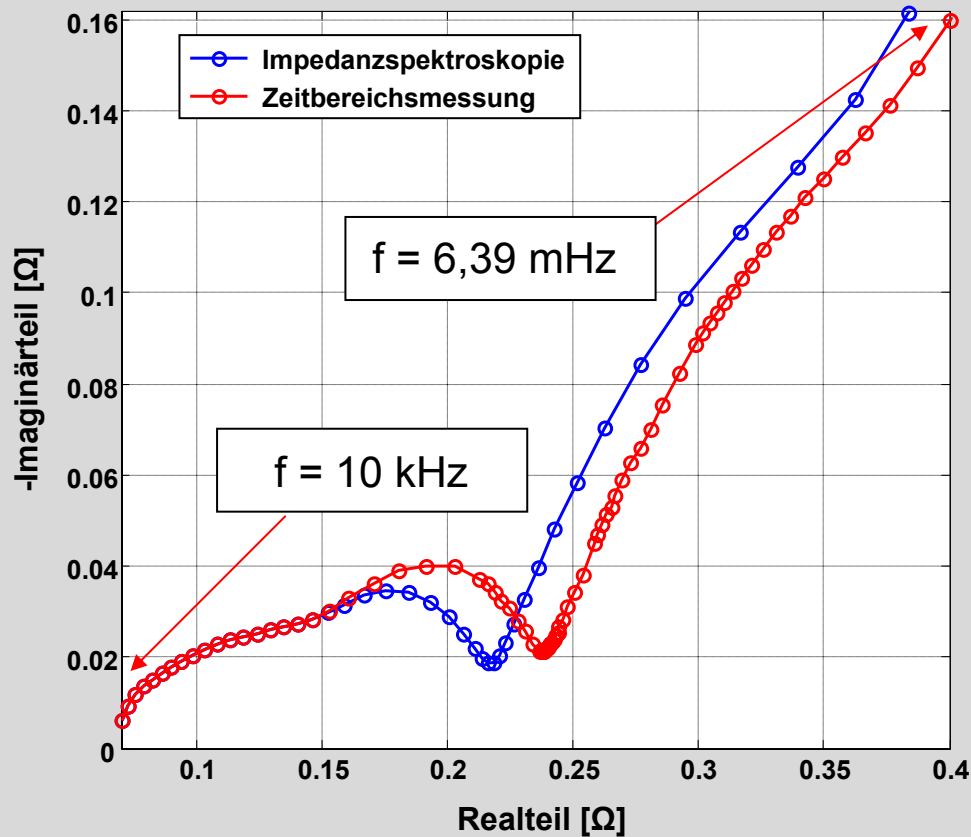
Testzelle

LiCoO2 / C

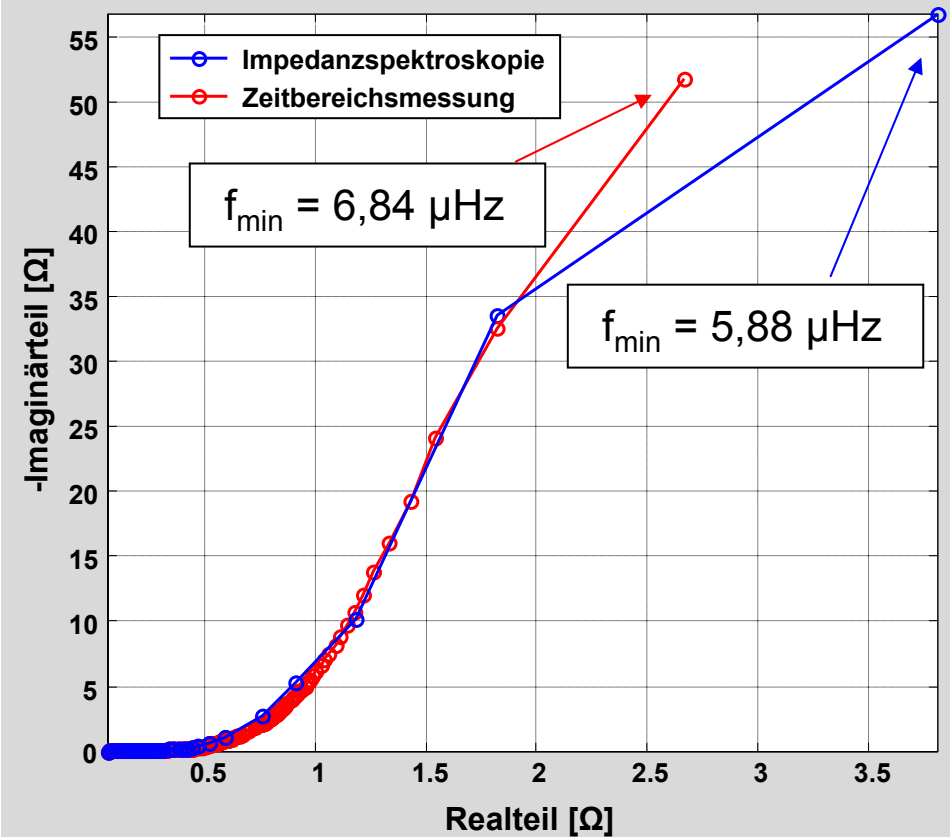
C = 120 mAh

Ergebnis Langzeitmessung NovoControl

Hochfrequenter Bereich

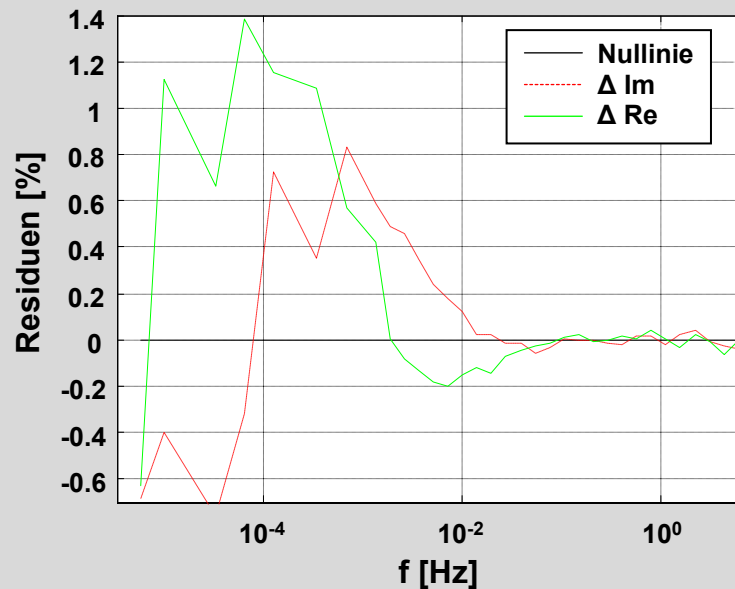


Gesamtes Spektrum



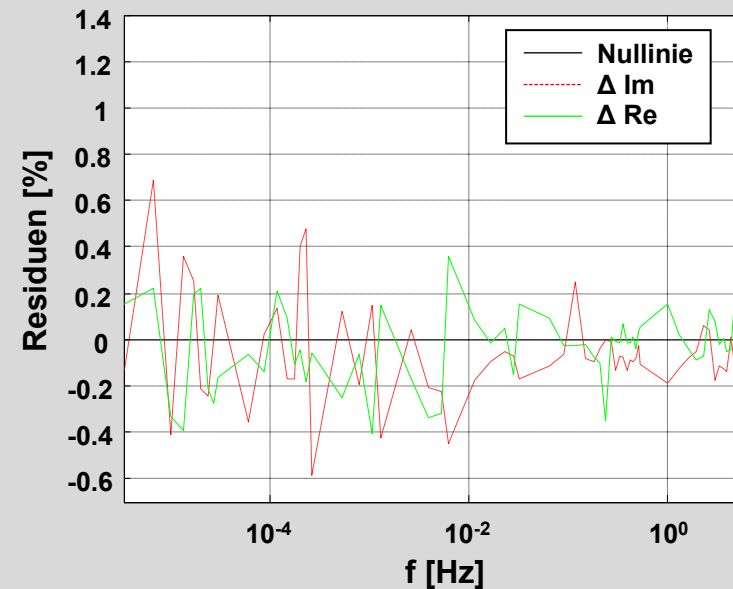
Kramers-Kronig Test reine Spektren

Impedanzspektroskopie (19 Tage)





- ➔ Residuen zeigen systematische Abweichung mit Fehlern $> 1\%$
- ➔ System während der Messung nicht zeitinvariant

Zeitbereichsmessung (4 Tage)



- ➔ Residuen zeigen Rauschen mit sehr geringer Amplitude
- ➔ System zeitinvariant

Bewertung Zeitbereichsmessung

Frequenz	Impedanzspektroskopie		Zeitbereichsmessung	
	niedrig	hoch	niedrig	hoch
Zeitinvarianz				
Linearität				
Auflösung				
Messdauer				

Bewertung Zeitbereichsmessung

	Kombiniertes Messverfahren	
	hoch	niedrig
Frequenz		
Zeitinvarianz	✓	✓
Linearität	✓	?
Auflösung	✓	✓
Messdauer	✓	✓

Zusammenfassung und Ausblick

Zeitbereichsmessung

- Verkürzte Messzeit im Vergleich zur Impedanzspektroskopie
 - Erhöhte Frequenzdichte
 - Sehr gute Datenqualität
- ⇒ Überlegenheit gegenüber Impedanzspektroskopie im niederfrequenten Bereich
- ⇒ Als kombiniertes Messverfahren wird großer Frequenzbereich abgedeckt

Weitere Überlegungen

- Systematische Validierung muss noch durchgeführt werden (Linearität)
 - Zeitbereichsmessung ist robust gegen „Fehler“ im Anregungssignal
- ⇒ Beliebige(!) Anregungssignale sind möglich
- ⇒ Gauß-Impuls als Anregung

Danke!

Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit!