

Betriebsverhalten von LiB Zellen und Systemen

André Weber

Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien (IAM-ET)

Adenauerring 20b, Geb. 50.40 (FZU), Raum 314

phone: 0721/608-7572, fax: 0721/608-7492

andre.weber@kit.edu

www.iam.kit.edu/et



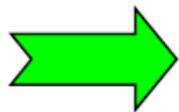
Lithium-Ionen Batterien

Ladegeschwindigkeit



Allgemein gilt: Je höher der Ladezustand, desto schwieriger die Ladung, da

- Da zunehmend Nebenreaktionen auftreten (Blei, NiCd, NiMH)
- Da Nebenreaktionen vermieden werden müssen (Li Systeme)

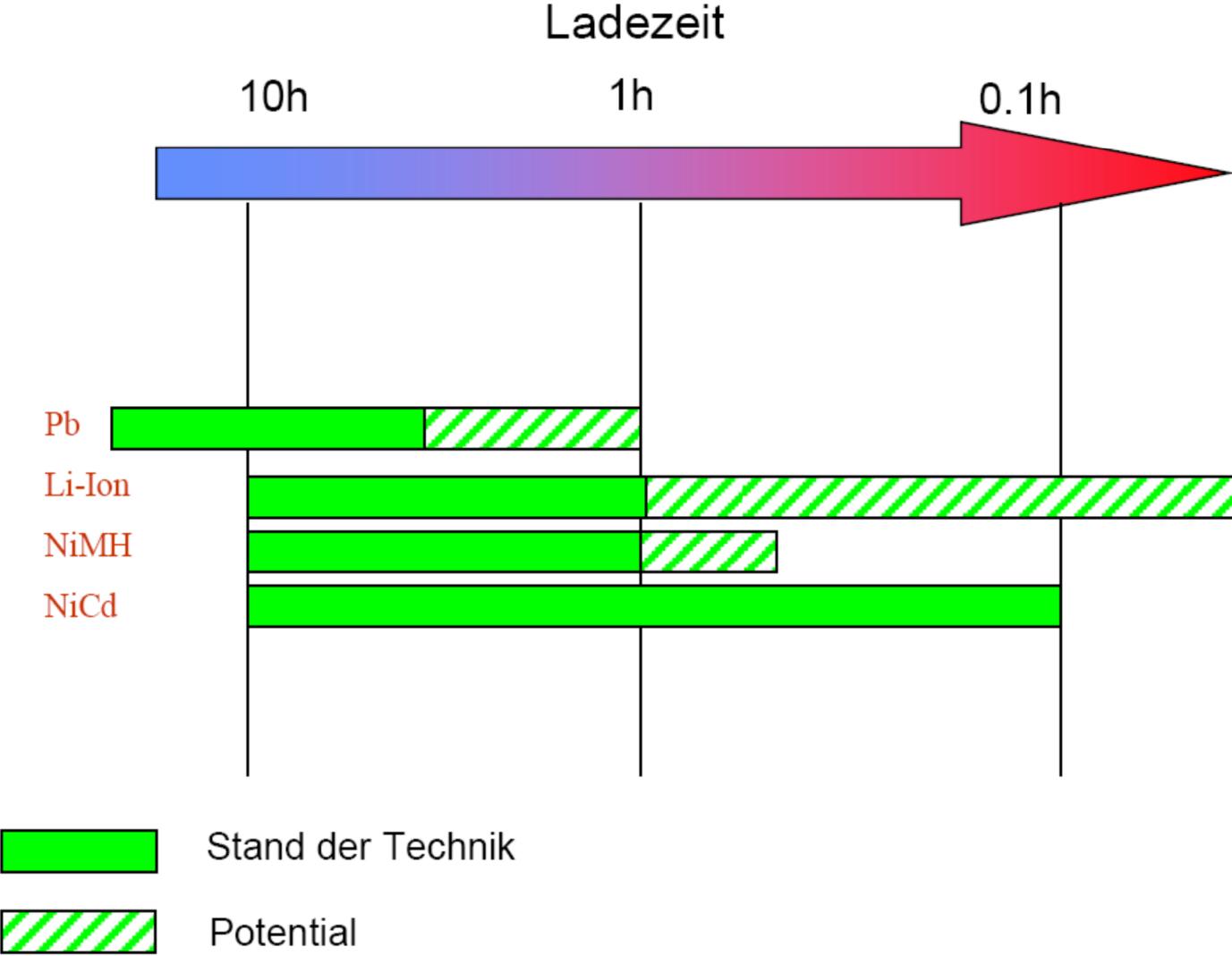


Die maximal zulässige Ladeleistung (Ladegeschwindigkeit) nimmt mit steigendem Ladezustand ab.



Lithium-Ionen Batterien

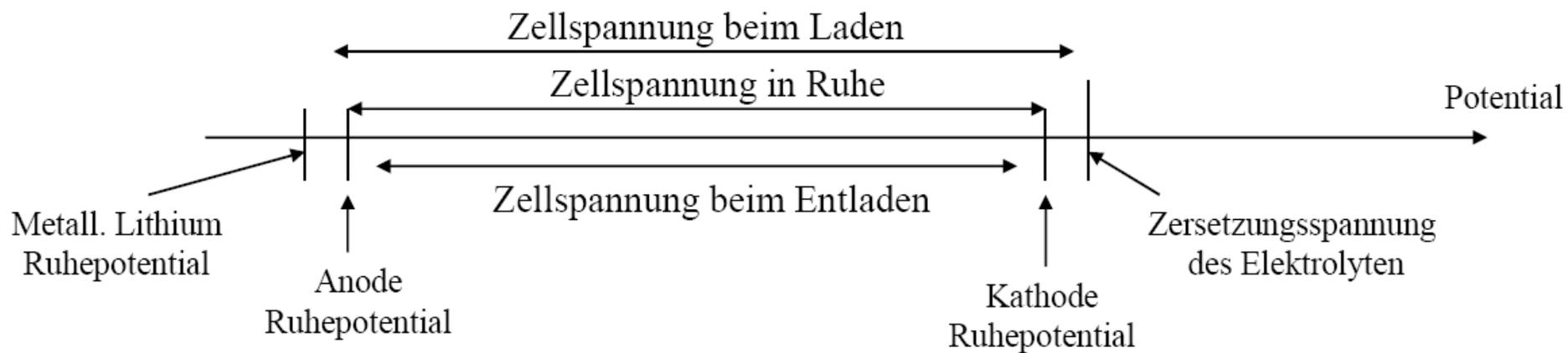
Ladegeschwindigkeit



Lithium-Ionen Batterien

Generelle Limitierung beim Laden

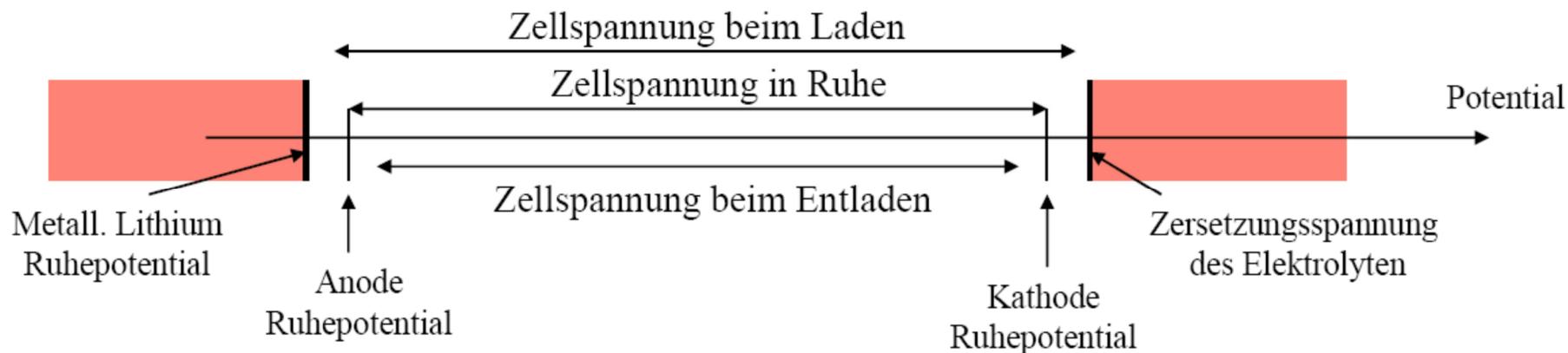
- Beim Laden treten aufgrund der Überspannungen an der Kathode höhere Spannungen und an der Anode niedrigere Spannungen im Vergleich zum Ruhezustand auf.
- Hohe Spannung an der Kathode führt zur Zersetzung des Elektrolyten → Lebensdauer
- Hohe Überspannungen an der Anode können zur Abscheidung von metallischem Lithium führen → Lebensdauer, Sicherheit



Lithium-Ionen Batterien

Generelle Limitierung beim Laden

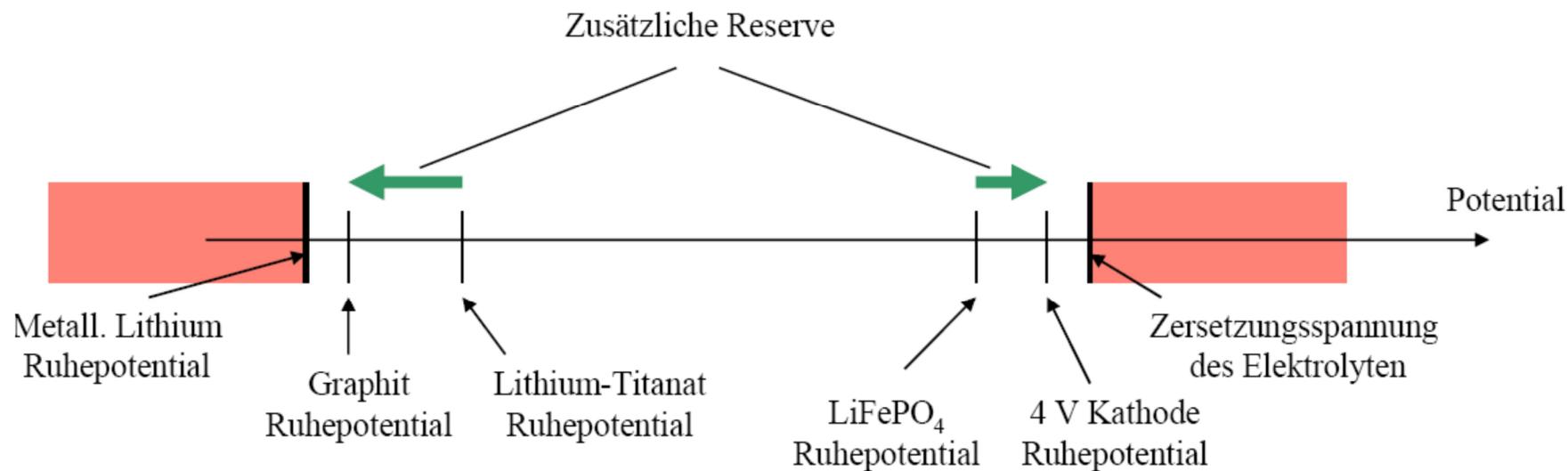
- Der Ladestrom darf nicht so hoch gewählt werden, dass der Elektrolyt zersetzt wird oder sich metallisches Lithium abscheidet.
 → **Ladestrombegrenzung ist notwendig**
- Da das Gleichgewichtspotential vom Ladezustand abhängt und die Überspannungen mit zunehmendem Ladezustand zunehmen ist muss der Strom mit zunehmendem SOC reduziert werden.
- Da die Überspannung an der Anode bei niedrigen Temperaturen sehr hoch werden, ist das Laden bei negativen Temperaturen stark eingeschränkt



Lithium-Ionen Batterien

Generelle Limitierung beim Laden

- Hohe Temperaturen führen zwar generell zu kleineren Überspannungen der Ladereaktionen, führen aber auch zu kleineren Überspannungen bei den Nebenreaktion (Gasung/Lithiumabscheidungen).
 → **Hohe Ladespannungen sind bei hohen Temperaturen besonders kritisch**
- Systeme mit niedrigerer Spannung haben mehr Abstand zu den kritischen Grenzen. → **Laden mit höherem Strom ist prinzipiell möglich**



Lithium-Ionen Batterien

Ladeverfahren - Phasen

Vorladung *

↳ Prüfen ob Ladung möglich ist

Hauptladung

↳ schnelles Laden, Nebenreaktionen spielen keine Rolle

Nachladung *

↳ langsames Laden, Nebenreaktionen spielen eine Rolle

Erhaltungsladung (Trickle charge, Float charge)

↳ halten des Vollladezustandes

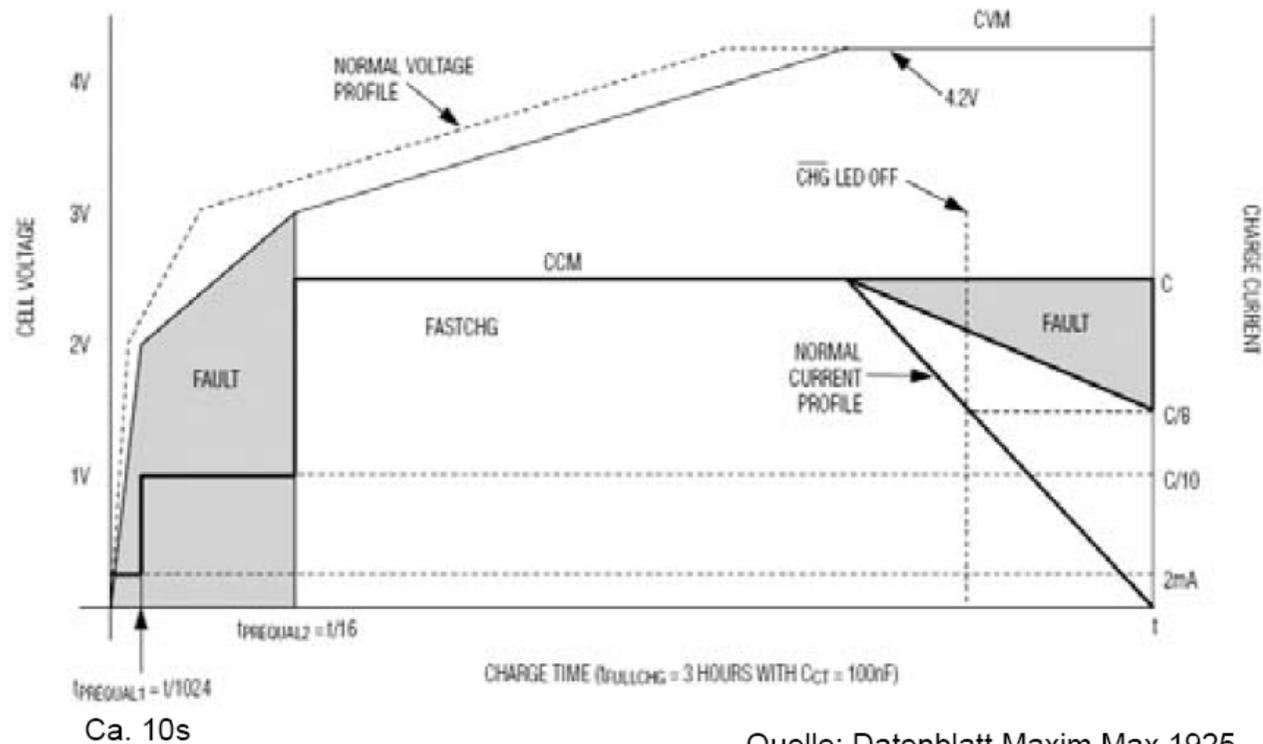
*** Nicht bei allen Ladeverfahren**

Lithium-Ionen Batterien

Vorladung

Problem: Tiefentladene Zellen können Kurzschlüsse (Cu-Dendriten) haben. Beim Laden mit einem großen Strom fällt der Fehler nicht sofort auf. Die Zelle wird nach einiger Zeit heiß hat dann aber schon Ladung aufgenommen. Trotz Abschalten des Stromes kann es dann zum „thermischen Durchgehen“ kommen.

→ Vorladung zur Detektion von Zellkurzschlüssen



Quelle: Datenblatt Maxim Max 1925

Lithium-Ionen Batterien

Ladekennlinien - Bezeichnung

Klassische Ladeverfahren setzen sich aus einer oder mehreren Ladekennlinien zusammen. Diese Ladekennlinien sind in der DIN 41 772 wie folgt definiert:

<i>Kennlinie</i>	<i>Kurzzeichen</i>
Konstantstrom	I
Konstantspannung	U
Fallende Kennlinie	W

Ferner werden in der gleichen DIN Kurzbezeichnungen für das Umschalten und das Abschalten definiert:

	<i>Kurzzeichen</i>
Selbsttätige Ausschaltung	a
Selbsttätiger Kennliniensprung	0(Null)

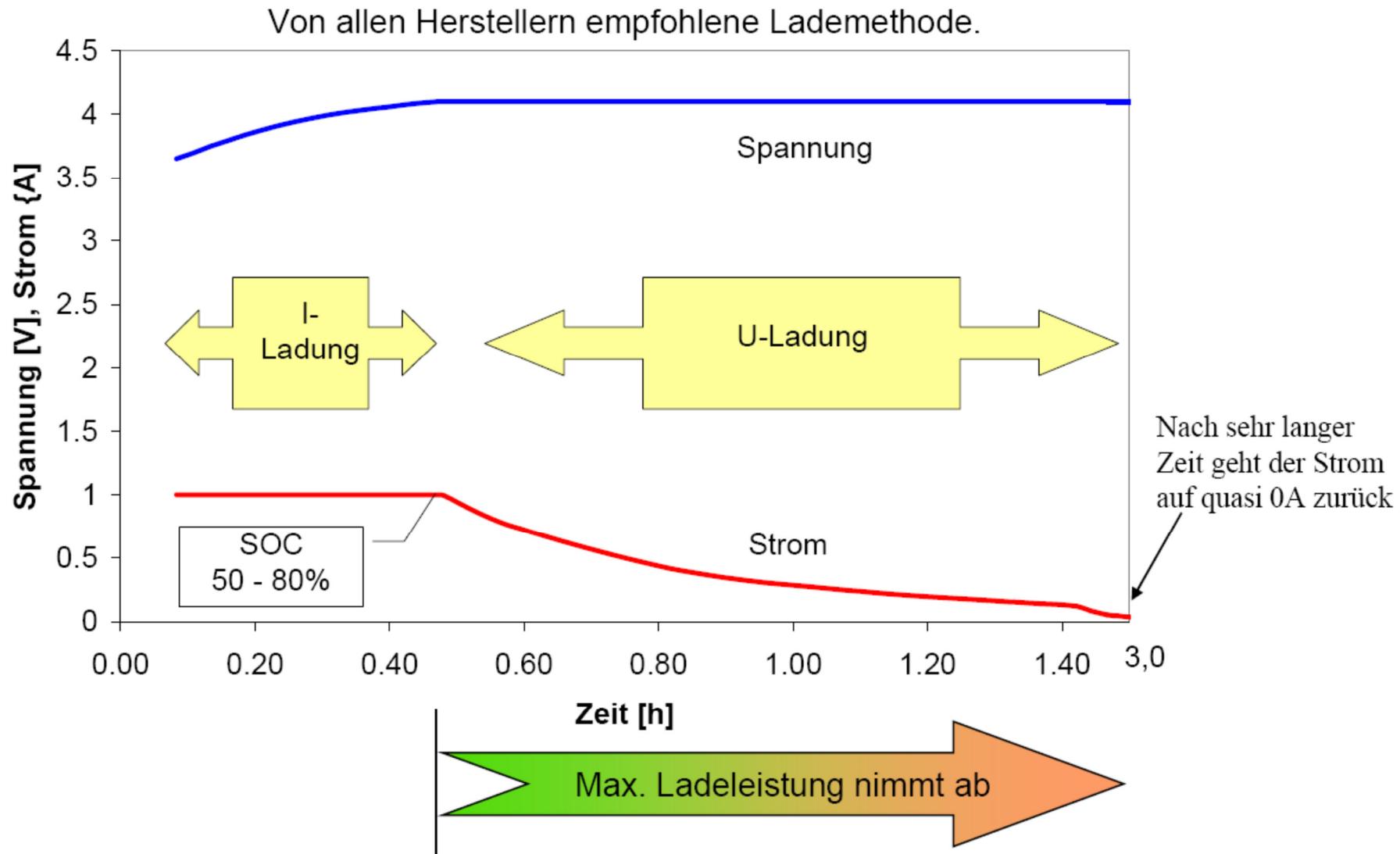
Die Reihenfolge zusammengesetzter Kurzzeichen entspricht dem Ladeverlauf, z.B.

Bsp. 1.: Konstantstrom-Konstantspannungs-Kennlinie: IU

Bsp. 2: Zwei aufeinanderfolgende fallende Kennlinien
 selbsttätigem Kennliniensprung (Umschaltung)
 und selbsttätiger Ausschaltung: W0Wa

Lithium-Ionen Batterien

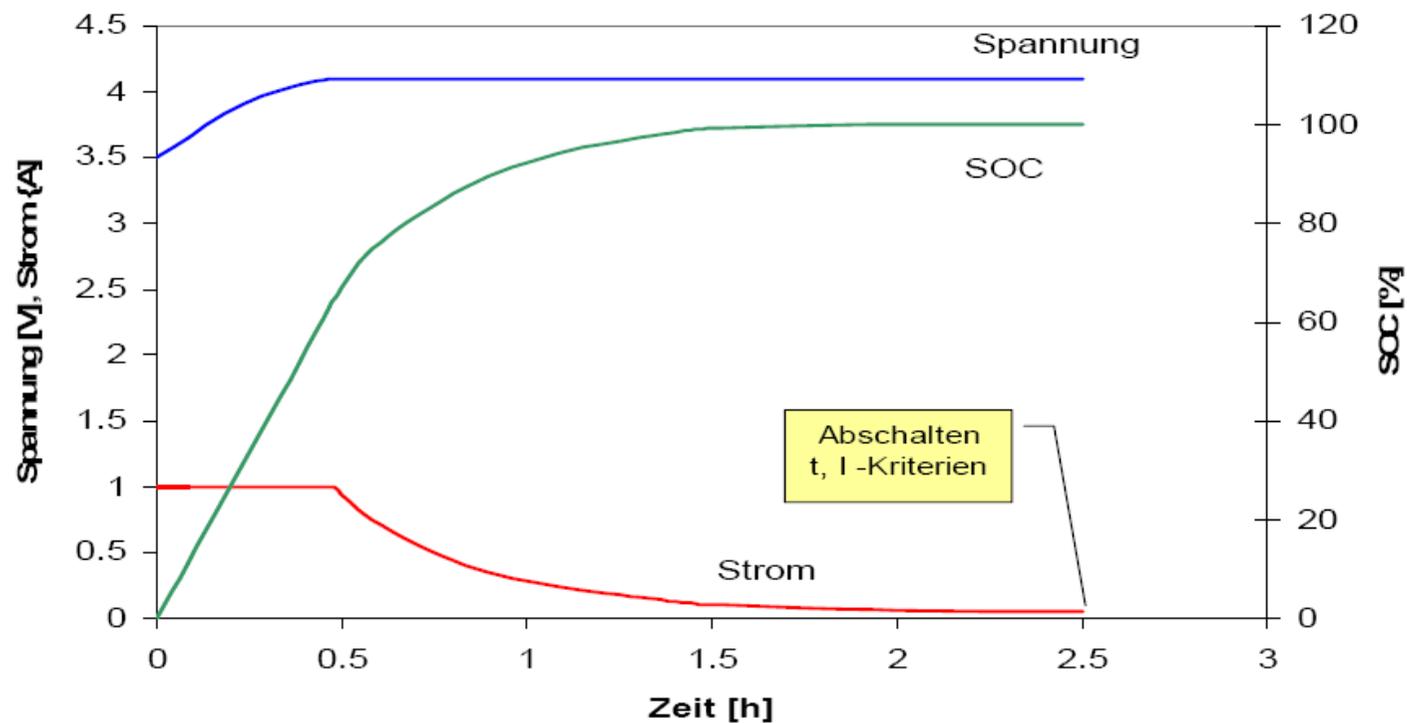
IU-Ladung



Lithium-Ionen Batterien

Ladezustandserkennung - Vollladung

- Ladekennlinie typischerweise IUa
- Ein Abschalten sollte bei Li-Ionen Batterien unbedingt erfolgen
- Abgeschaltet, bzw. auf Erhaltungsladung umgeschaltet wird:
 - stromgesteuert (z.B. $I < 0.033 - 0.1C$)
 - zeitgesteuert (abhängig von den Ladeparametern, typisch 3h)



Lithium-Ionen Batterien

Parameter für die IUa-Ladung

I: Ladestrom: typischerweise 1 C-Rate bei Standardzellen

U: Ladespannung, Abhängig von der Chemie

LiCO₂//Graphit: 4.2V

NMC // Graphit: 4.2V

NCA // Graphit: 4.0V .. 4.2V

LiFePO₄ // Graphit: 3.6 V (.. 4.2 V)

4V Kathode / Lithiumtitanat: ca. 2.8 V

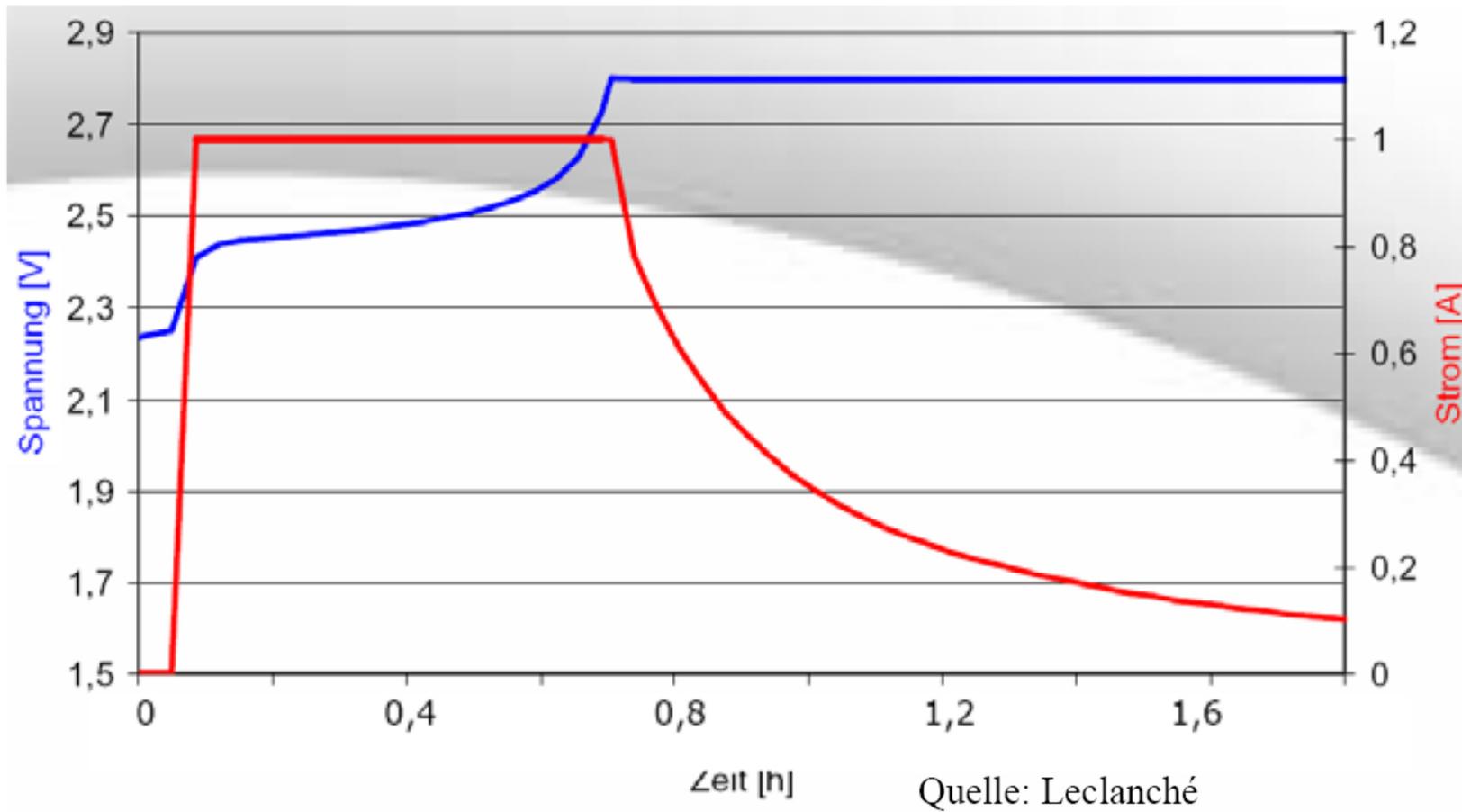
LiFePO₄ / Lithiumtitanat: ca. 2.3 V

I_a: Abschaltstrom: typische etwa 1/10C

- kleiner Werte führen zu höheren Kapazitäten

t_{max}: Maximale Ladezeit als zusätzliches Sicherheitskriterium

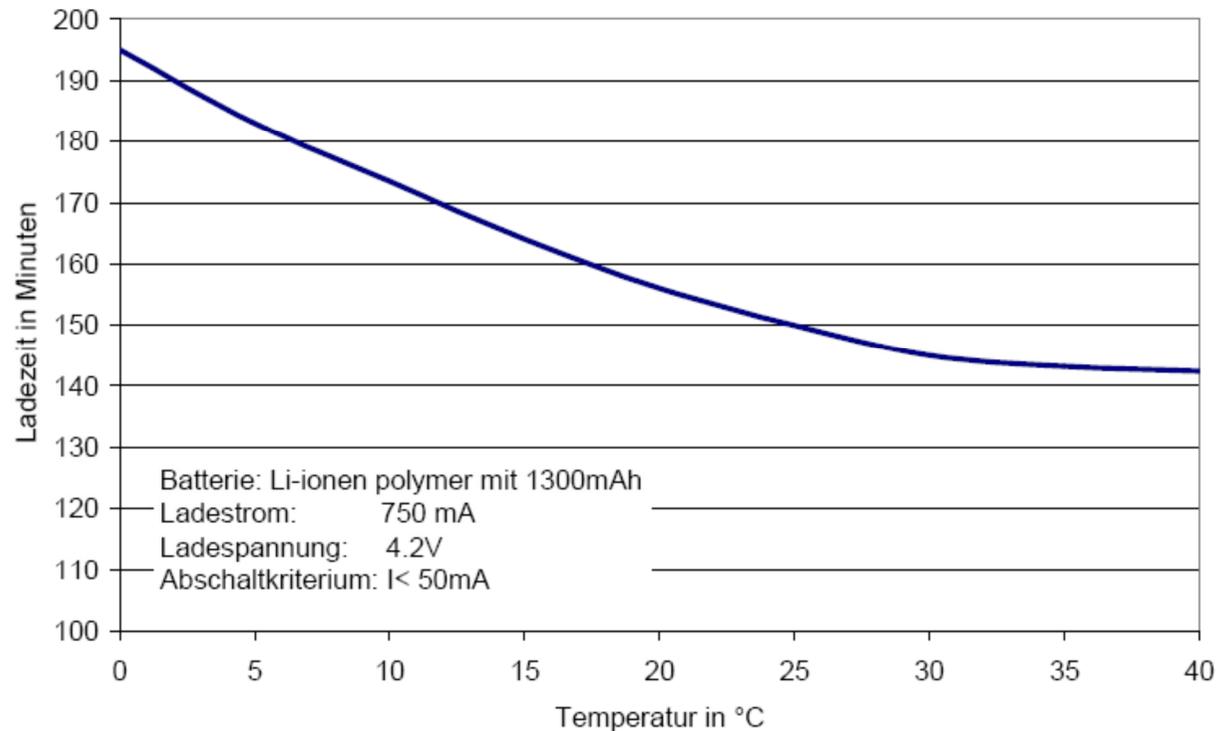
Titanatzelle / LithiumCobaltoxid



Lithium-Ionen Batterien

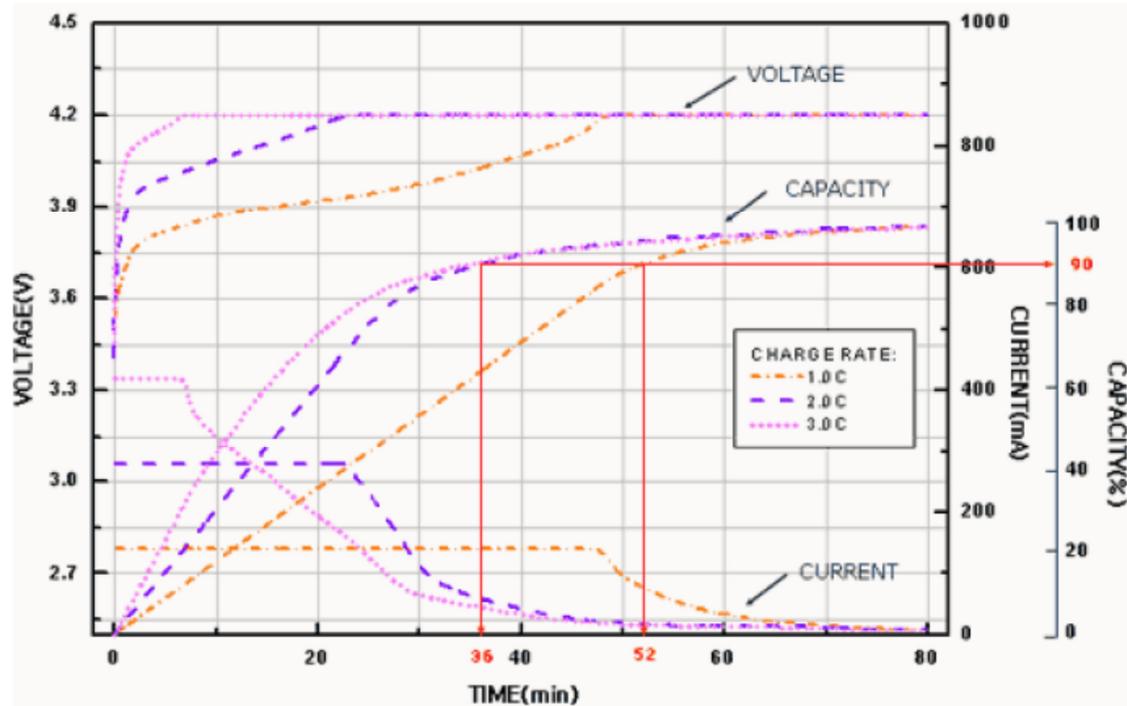
Ladezeiten - Temperaturabhängigkeit

Die Ladedauer nimmt mit fallender Temperatur deutlich zu.
 Ursache ist der von der Temperatur abhängige Innenwiderstand. Bei niedrigen Temperaturen wird die I-Phase kürzer und die weniger effektive U-Phase länger.



Lithium-Ionen Batterien

Ladezeiten – Bsp. 4 V Zelle



Achtung: Die meisten Hersteller lassen nur 1C Ladestrom zu!

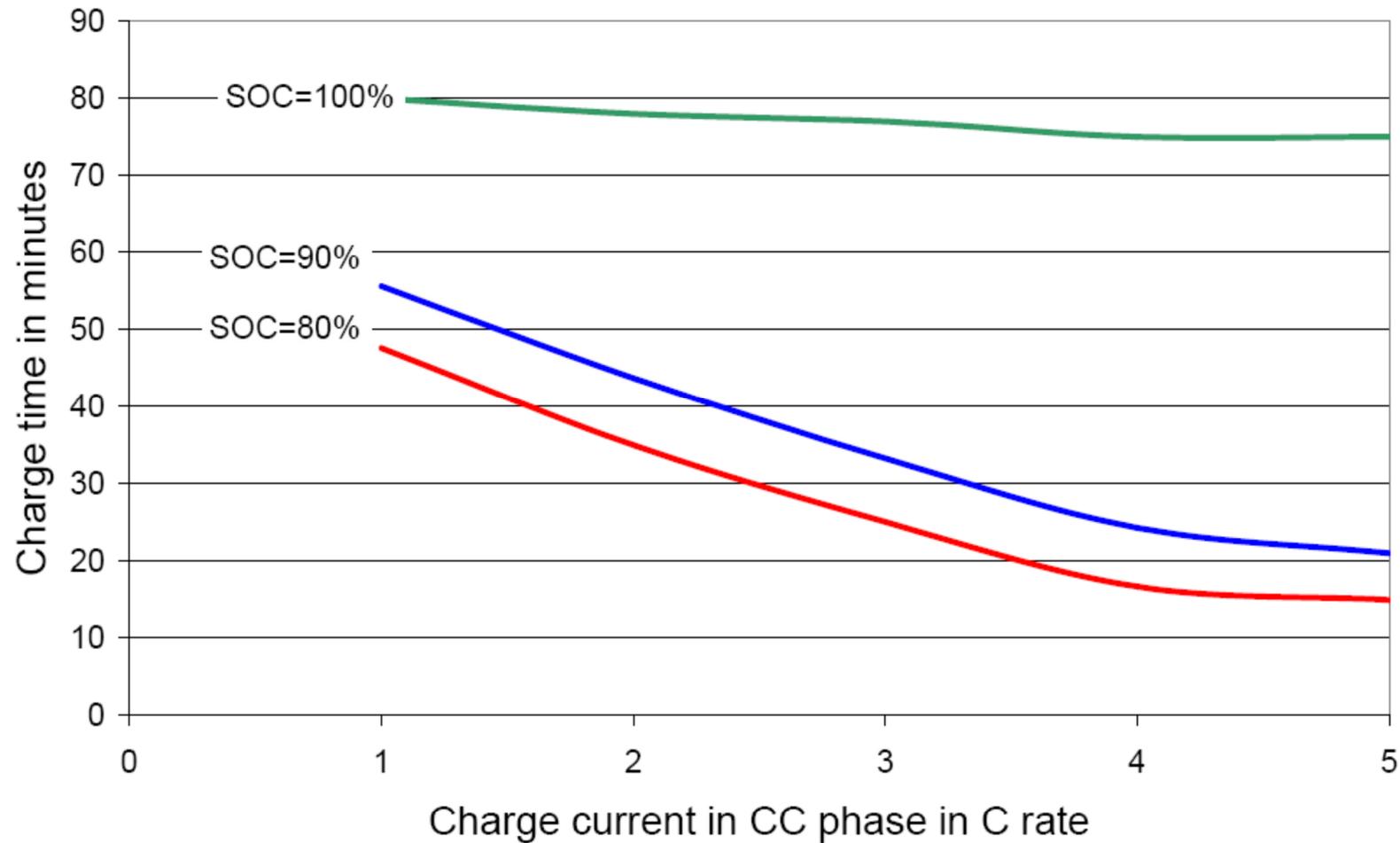
Ladezeiten dann 1.5-3h

Quelle: Kokam/ Korea

CHARGE RATE	CHARGING TIME(min)								
	CAPACITY 100%			CAPACITY 90%			CAPACITY 80%		
	CC	CV	TOTAL	CC	CV	TOTAL	CC	CV	TOTAL
1C	55	25	80	48	4	52	43	0	43
2C	20	58	78	23	13	36	23	5	28
3C	10	67	77	7	7	36	7	18	25
4C	5	70	75	5	5	23	5	11	16
5C	2	73	75	2	2	21	2	13	15

Lithium-Ionen Batterien

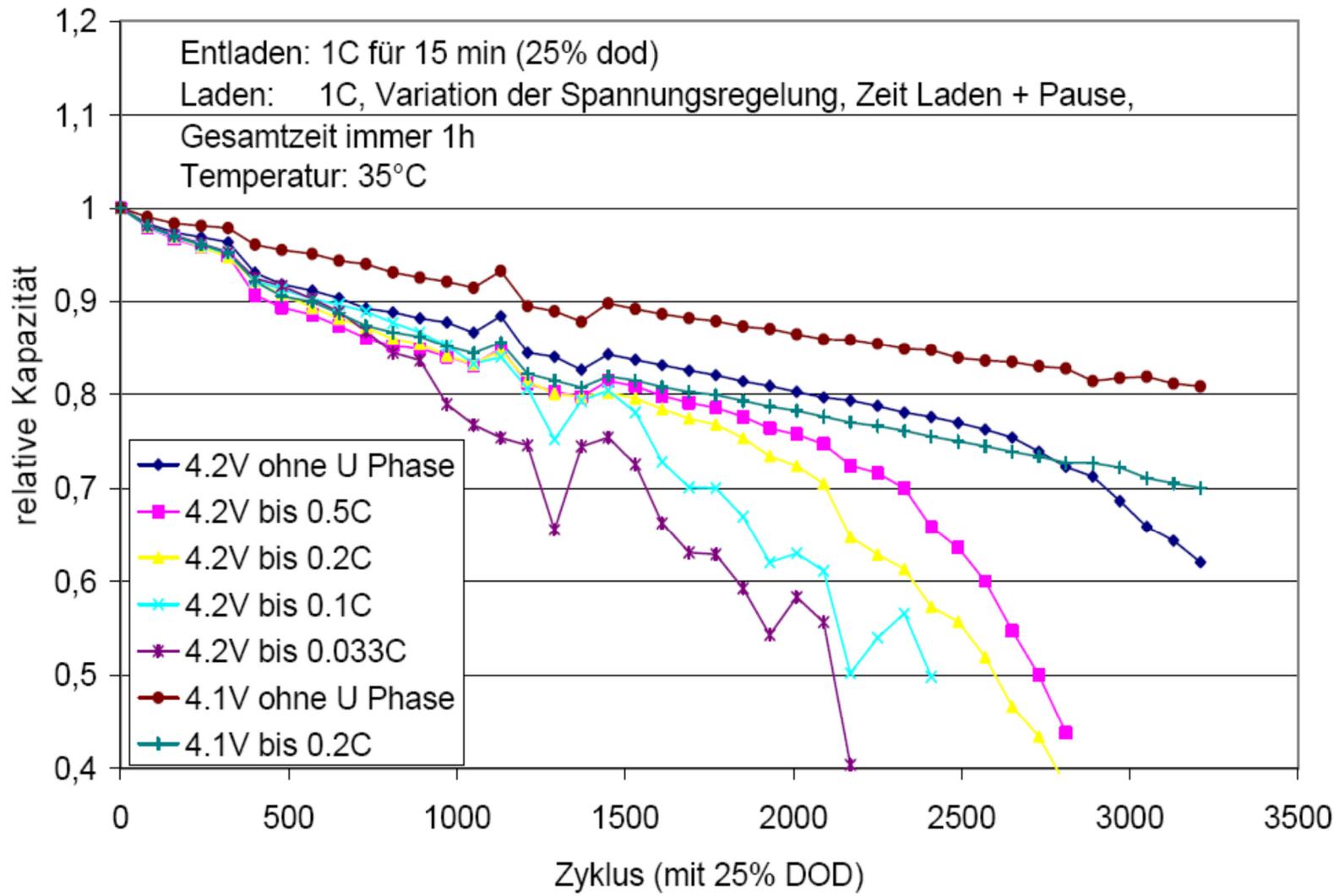
Ladezeiten – Einfluss des Ladestromes



Zum Vollladen führen größere Ladeströme nur begrenzt zur Beschleunigung.

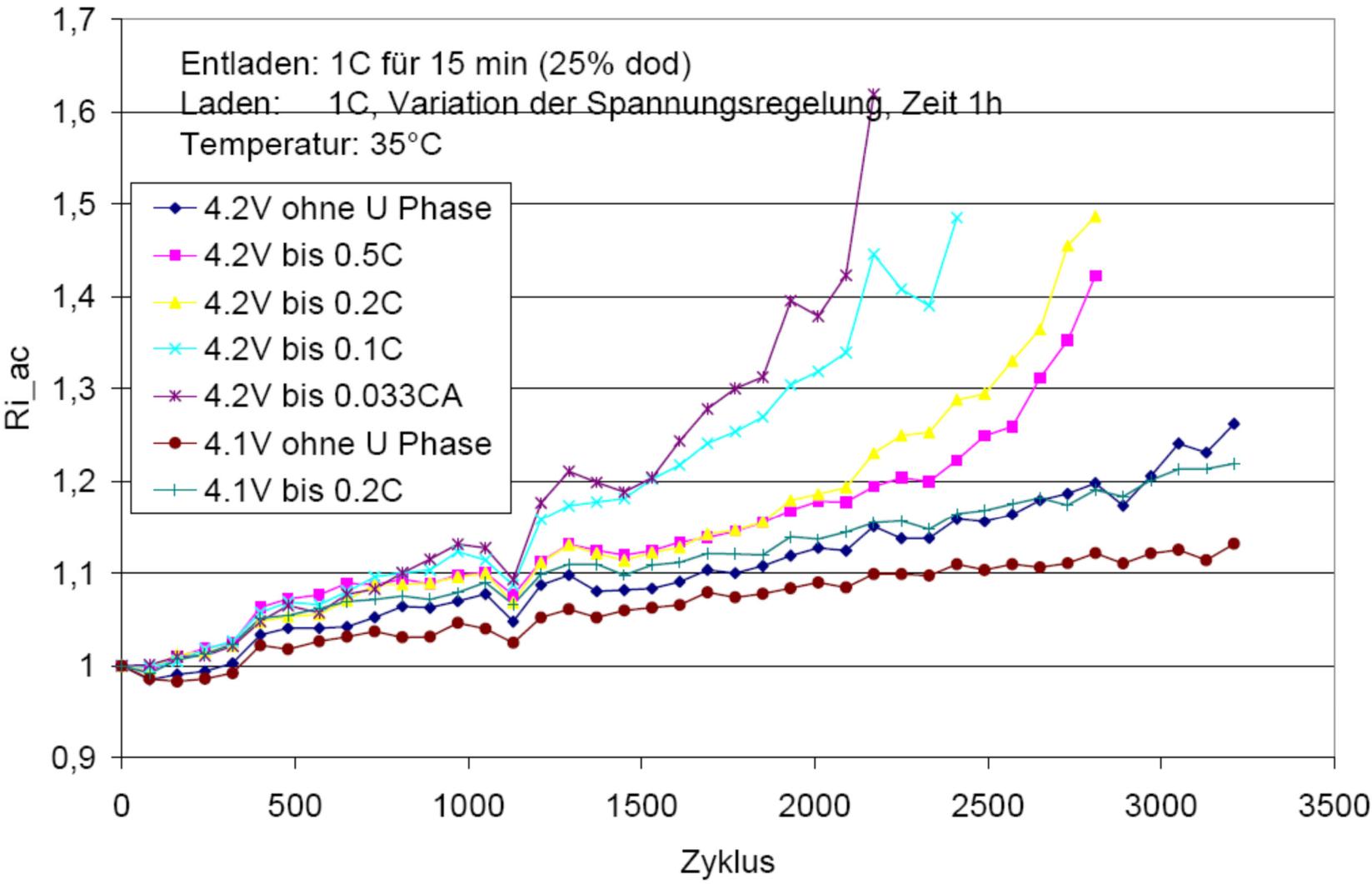
Lithium-Ionen Batterien

Lademethode



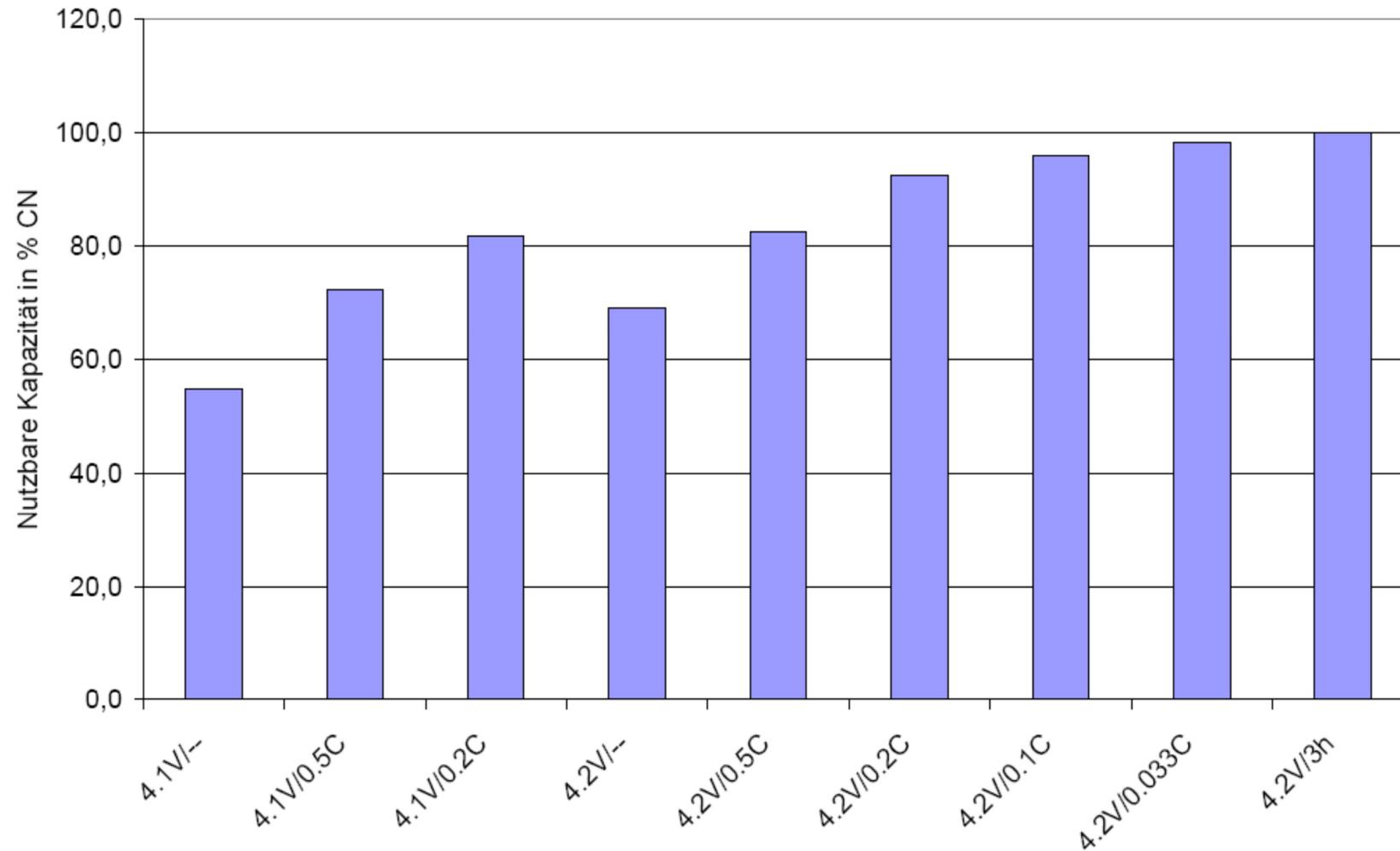
Lithium-Ionen Batterien

Lademethode - Innenwiderstand



Lithium-Ionen Batterien

Lademethode – Nutzbare Kapazität



Lithium-Ionen Batterien

Ladespannung

Heute üblicherweise empfohlen: **4.2V/Zelle** (Genauigkeit: 1%)

- Höchste Kapazität erzielbar
- aber ... Auf Kosten der Lebensdauer (Siehe Beitrag Lebensdauer)

Früher üblich: **4.1V/ Zelle**

Saft empfiehlt Ladespannungen von **3.9 - 4.0V** für die Automotive Zellen.

Für Anwendungen, bei denen die Batterie lange im Volladezustand verweilt (z.B. Solaranwendungen), sollte die Ladespannung einen Wert zwischen **3.9 und 4.1V** betragen.

Nachteil: Bei kleineren Ladespannungen kann nicht die volle Kapazität genutzt werden:

Grobe Abschätzung:

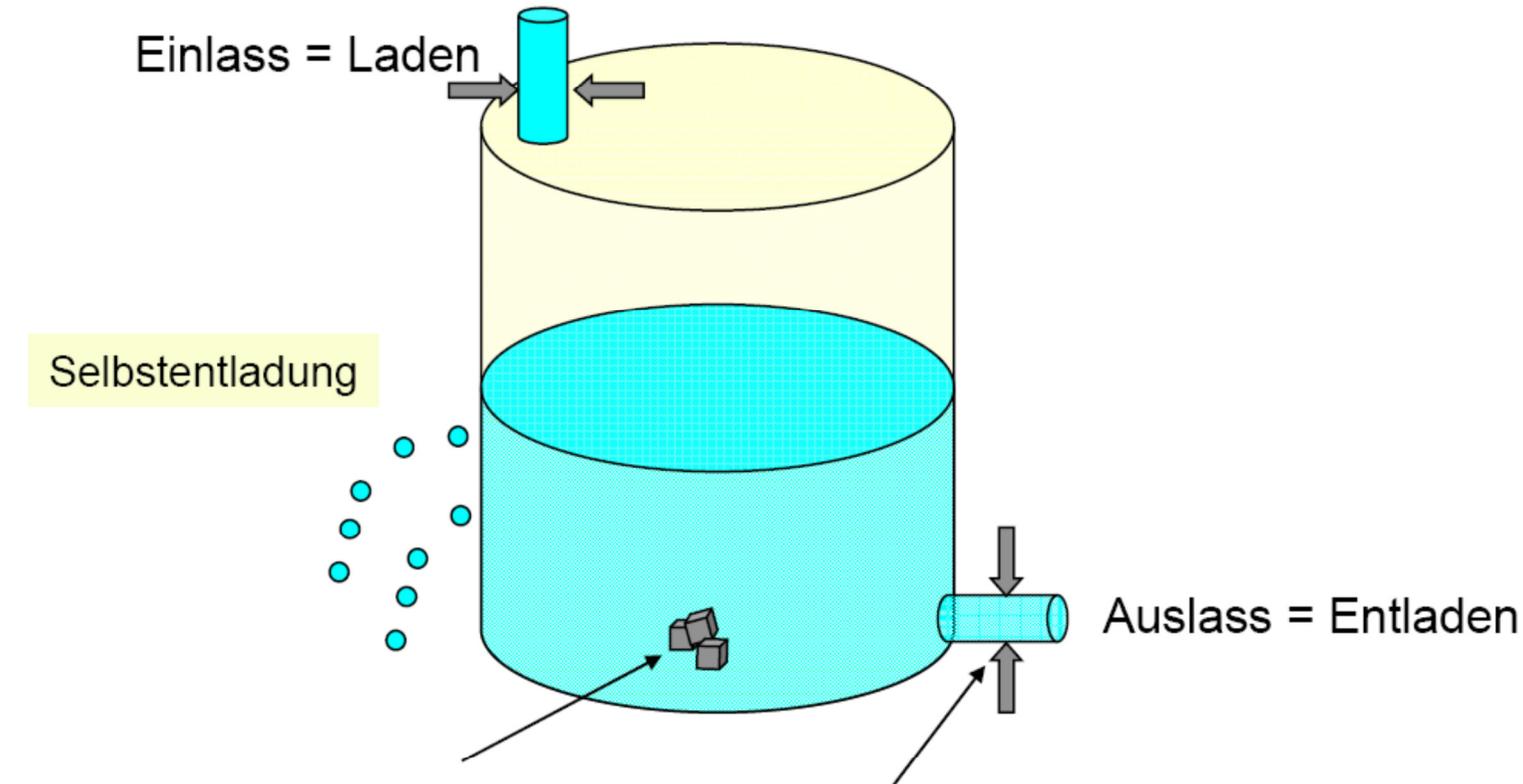
pro 70mV Spannungsreduktion bleiben 10% der Kapazität ungenutzt.



Lithium-Ionen Batterien

Ladezustandsbestimmung – SOC Tonnenmodell

Die in der Tonne vorhandene Wassermenge stellt den Ladezustand (SOC) dar

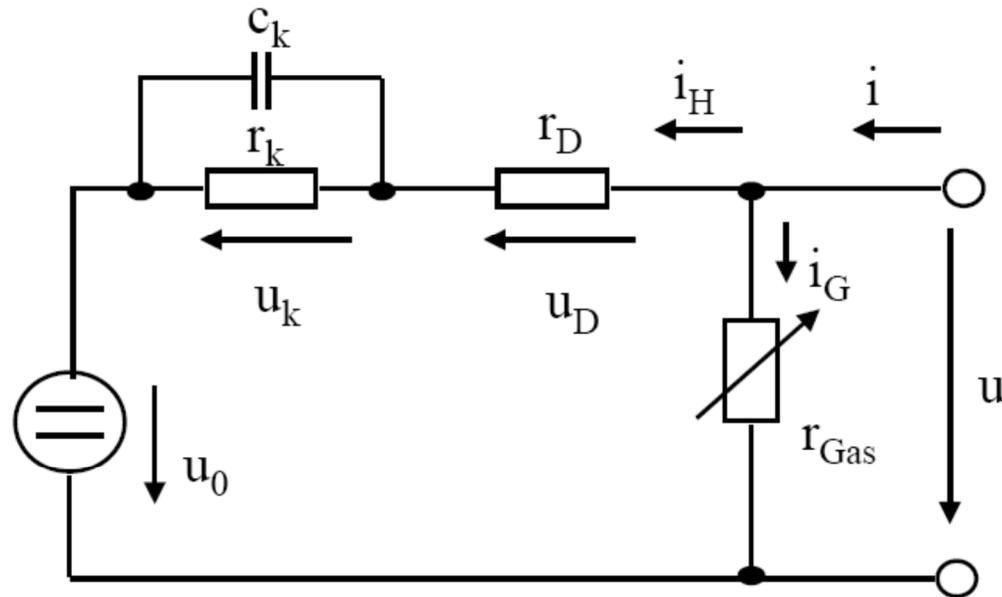


Mit zunehmendem Alter sammeln sich Steine in der Tonne
→ Volumenverlust = Alterung

Mit zunehmendem Alter wird der Auslass/Einlass dünner (Kalkablagerung)
→ Anstieg des Widerstandes = Alterung

Lithium-Ionen Batterien

Methoden zur SOC-Bestimmung



Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Batterie

Übliche Verfahren:

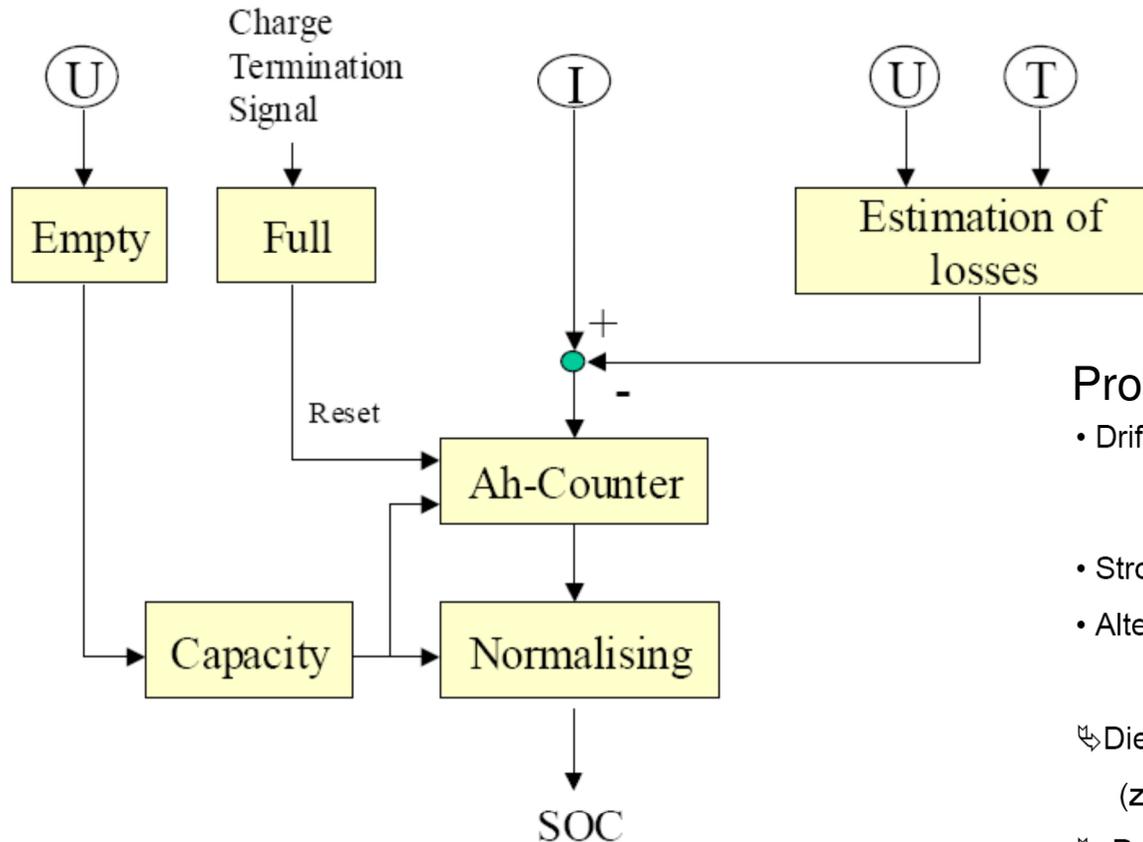
- Bestimmung der Ruhespannung U_0 , da $U_0 = f(U_0)$
- Bestimmung des Innenwiderstands r_D , r_k , da leistungsbestimmend
- Integration des Hauptreaktionsstroms I_H (Ah Bilanz)
- Oft kombinierte Verfahren, z.B. AH Bilanz mit Korrektur nach Standzeit.

In der Regel nicht trivial, da die Parameter von I , T , Alter und unmittelbarer Vorgeschichte abhängen und Alterung und Ladezustand nicht ohne weiteres separierbar sind.



Lithium-Ionen Batterien

SOC-Bestimmung – Ladungsbilanzierung



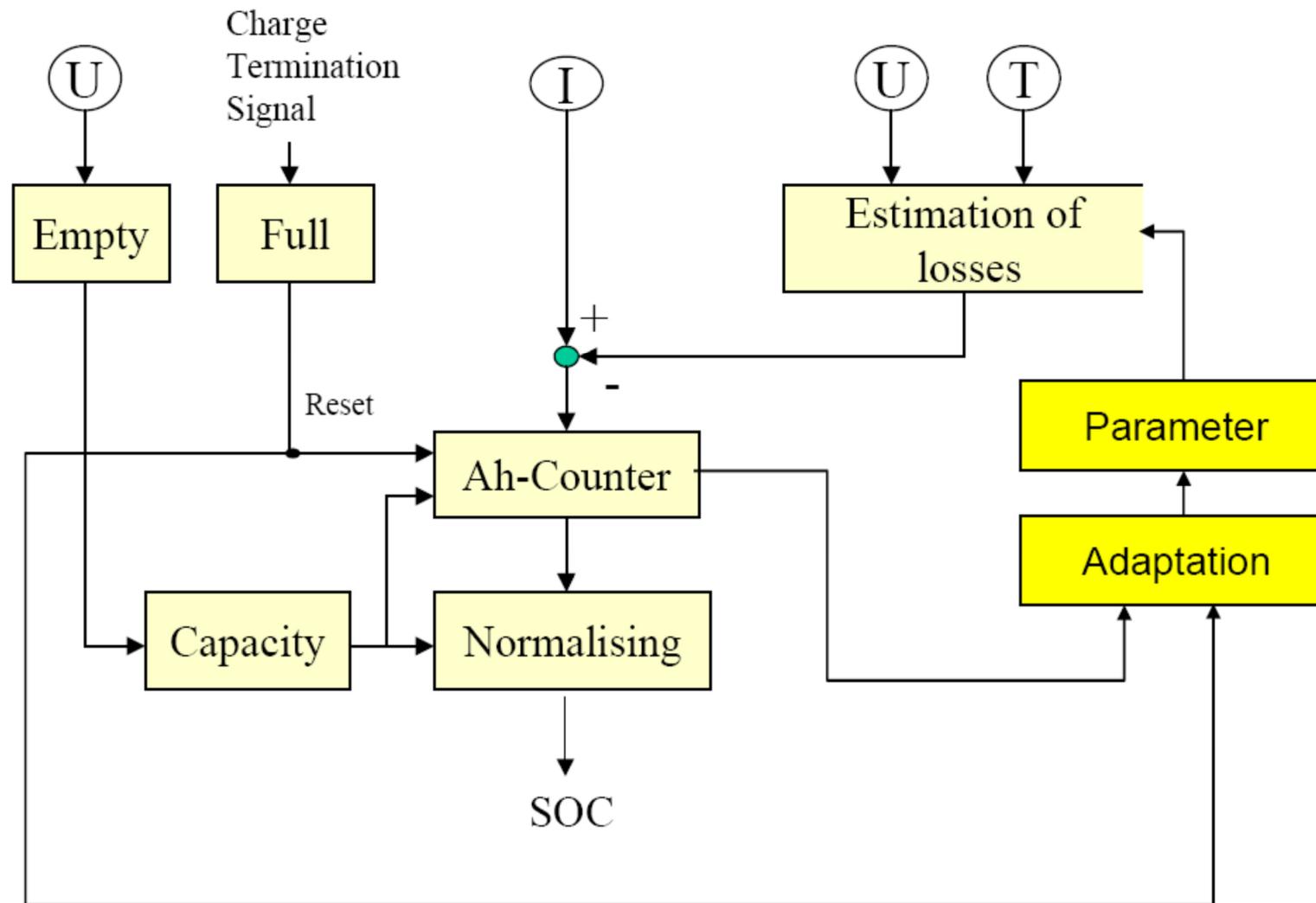
Probleme

- Drift des SOC, bedingt durch Integrationsfehler:
 - Offset bei der Strommessung
 - Fehler bei der Schätzung der Verluste
 - Strommessung muss genau sein → teuer
 - Alterung der Batterie muss berücksichtigt werden
- ↳ Die Bilanz muss rekaliert werden
(z.B. den Vollladezustand erkennen)
- ↳ Parameteranpassung zur Adaption an die Alterung

- **Genaue (offsetfreie) Strommessung ist notwendig**
- **Erkennung des Voll- und/oder Leerzustandes ist notwendig**
- **Ladungsverluste sollten berücksichtigt werden**

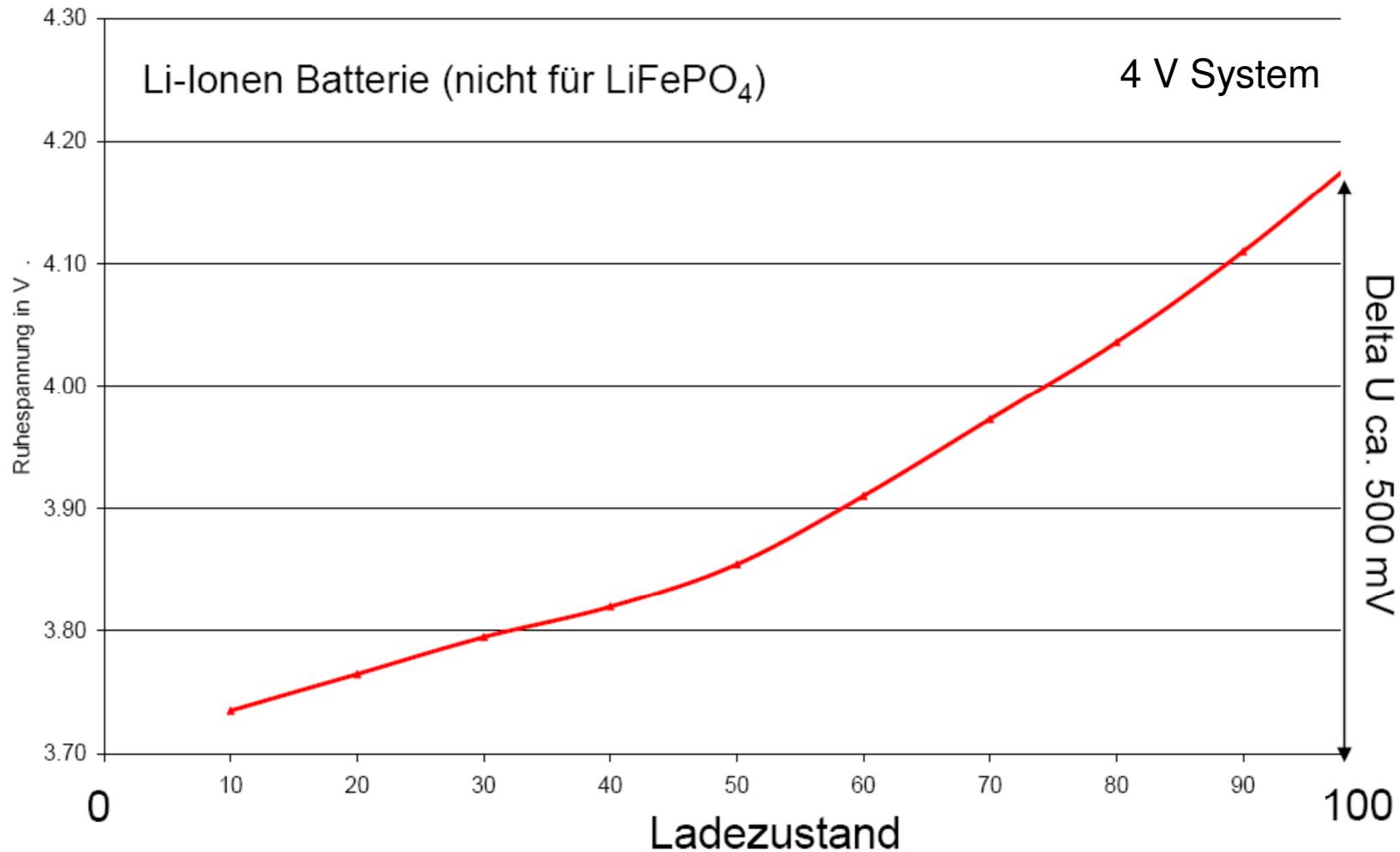
Lithium-Ionen Batterien

Ladungsbilanzierung – adaptive Anpassung



Lithium-Ionen Batterien

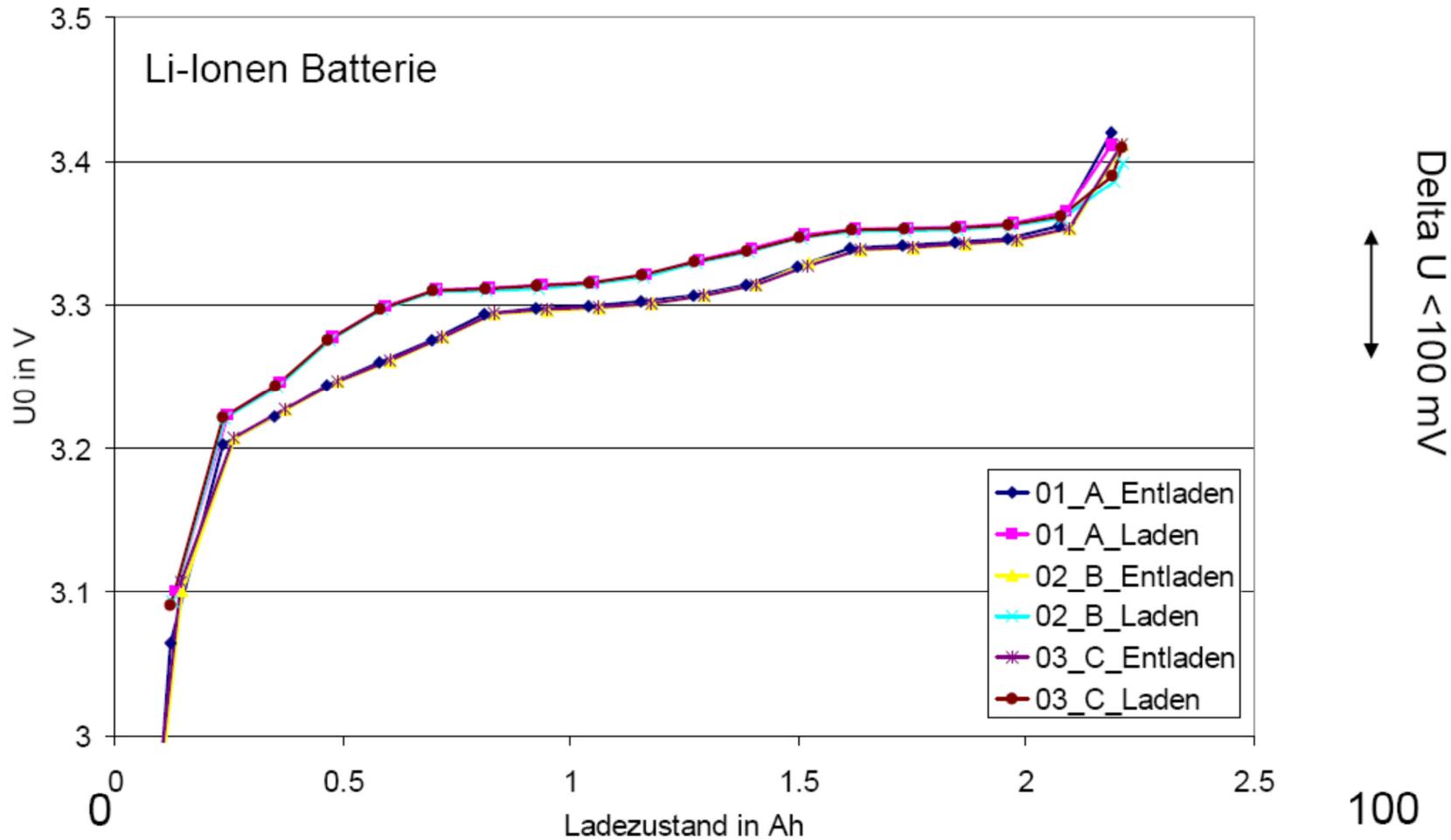
SOC-Bestimmung - Ruhepotential



Die Ruhespannung kann für Li-Ionen Batterien zur SOC Bestimmung verwendet werden. Bei NiMH Bat. ist die Ruhespannung nicht verwendbar.

Lithium-Ionen Batterien

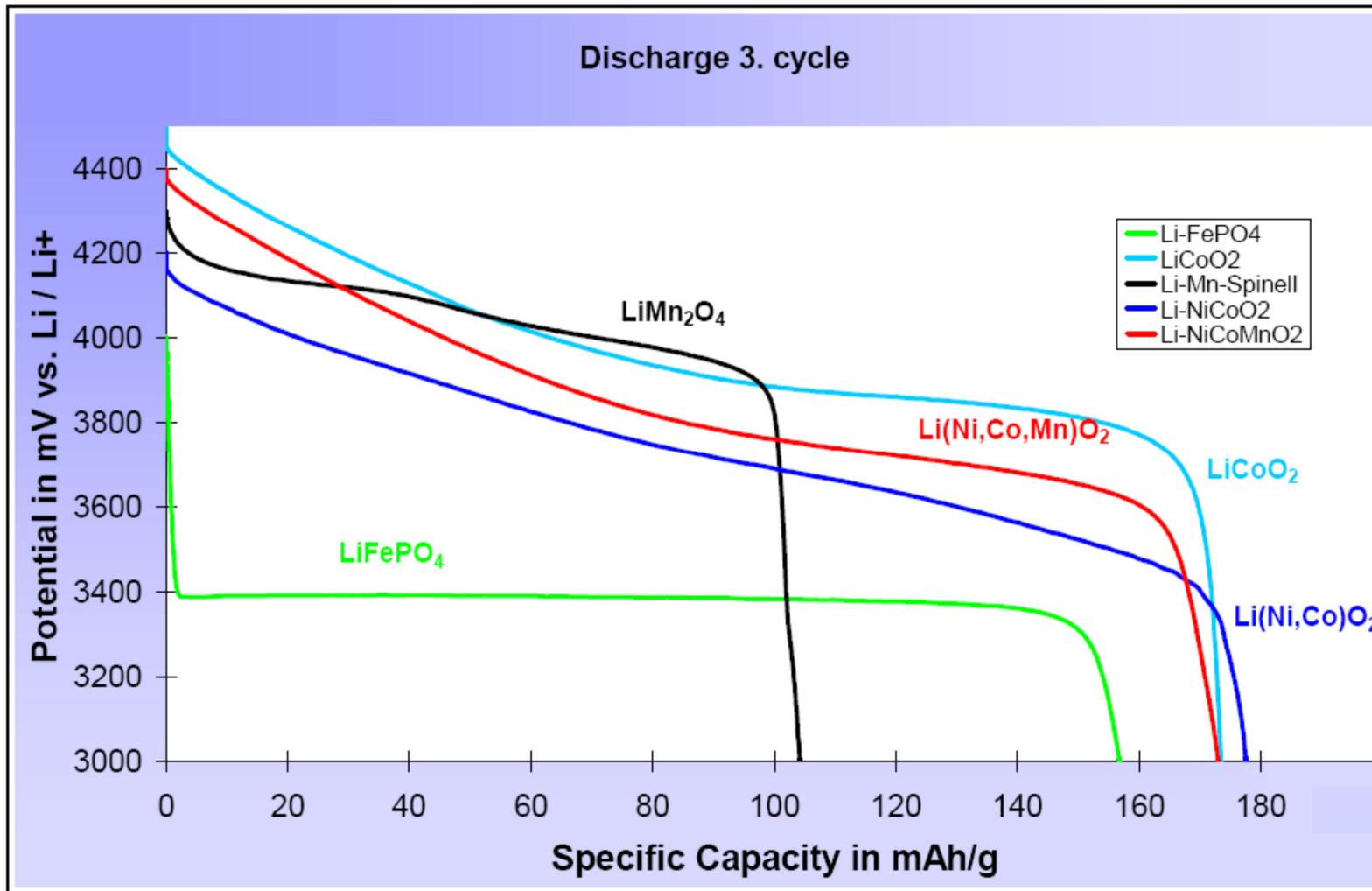
SOC-Bestimmung – Ruhepotential bei LiFePO₄



Die Geringe Änderung der Ruhespannung und die Spannungshysterese führen zu erheblichen Problemen bei der SOC Bestimmung

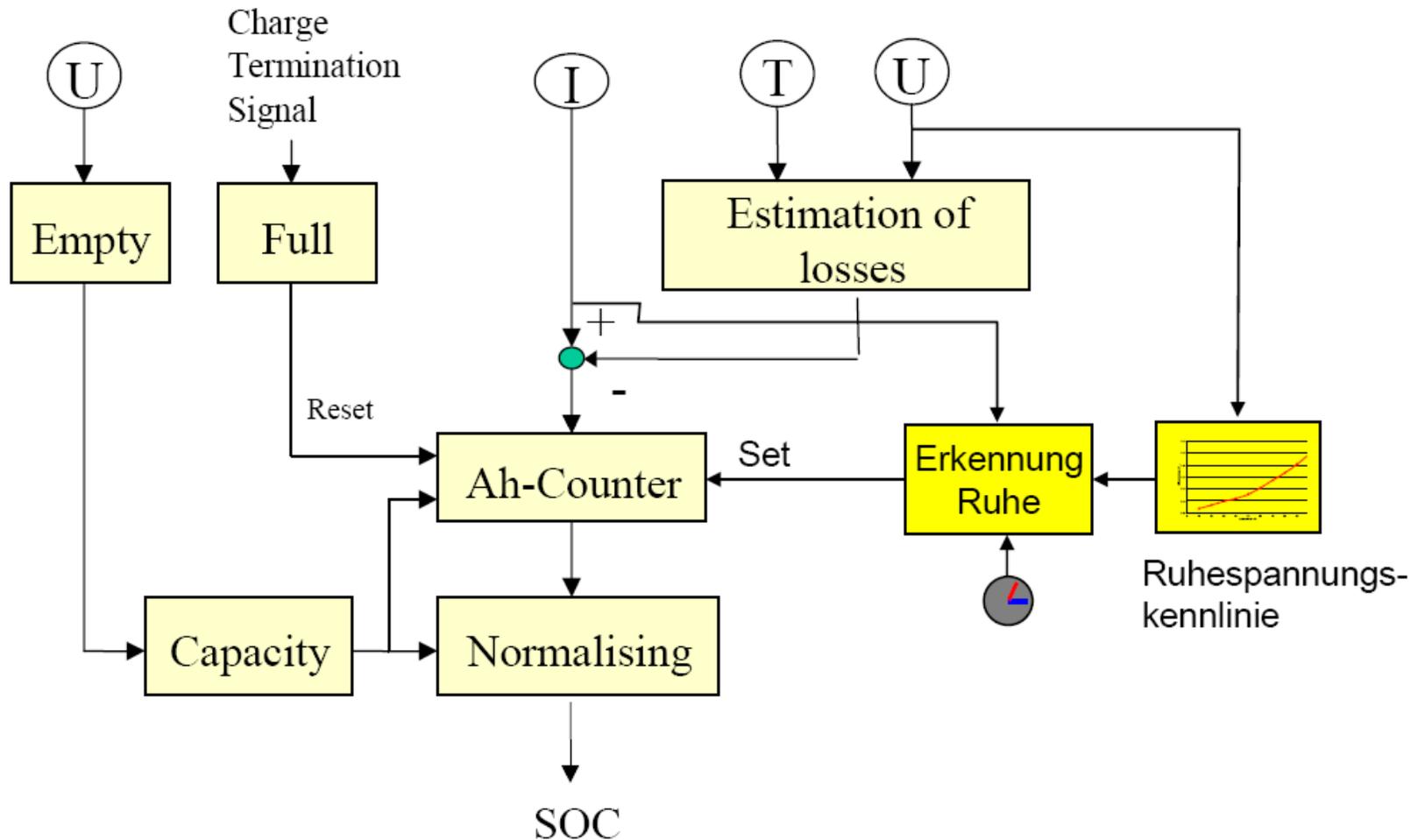
Lithium-Ionen Batterien

SOC-Bestimmung – Ruhepotential als f(Ladezustand)



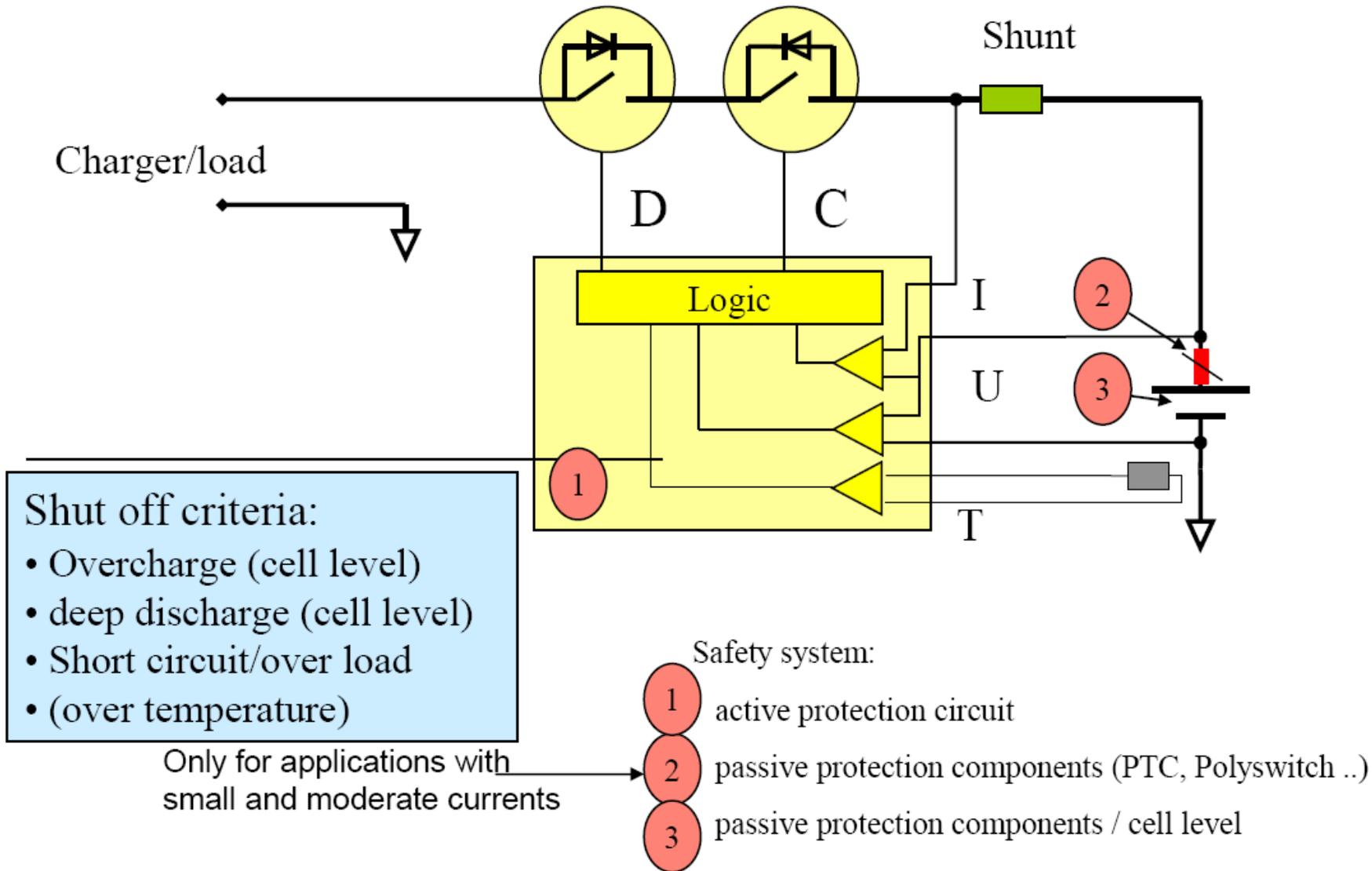
Lithium-Ionen Batterien

SOC-Bestimmung – kombinierte Verfahren



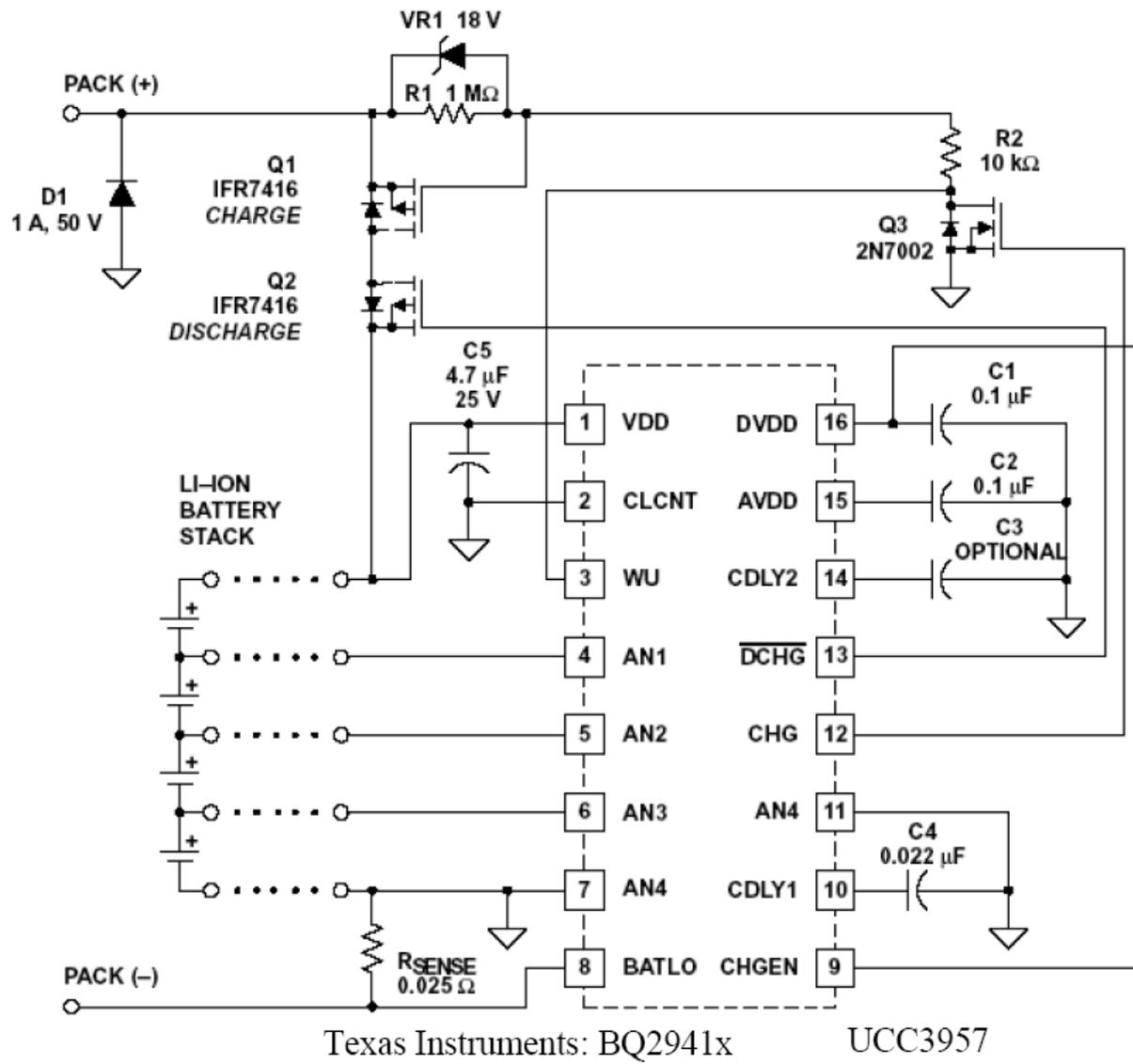
Lithium-Ionen Batterien

Überwachungselektronik – System mit einer Zelle



Lithium-Ionen Batterien

Überwachungselektronik – System mit mehreren Zelle



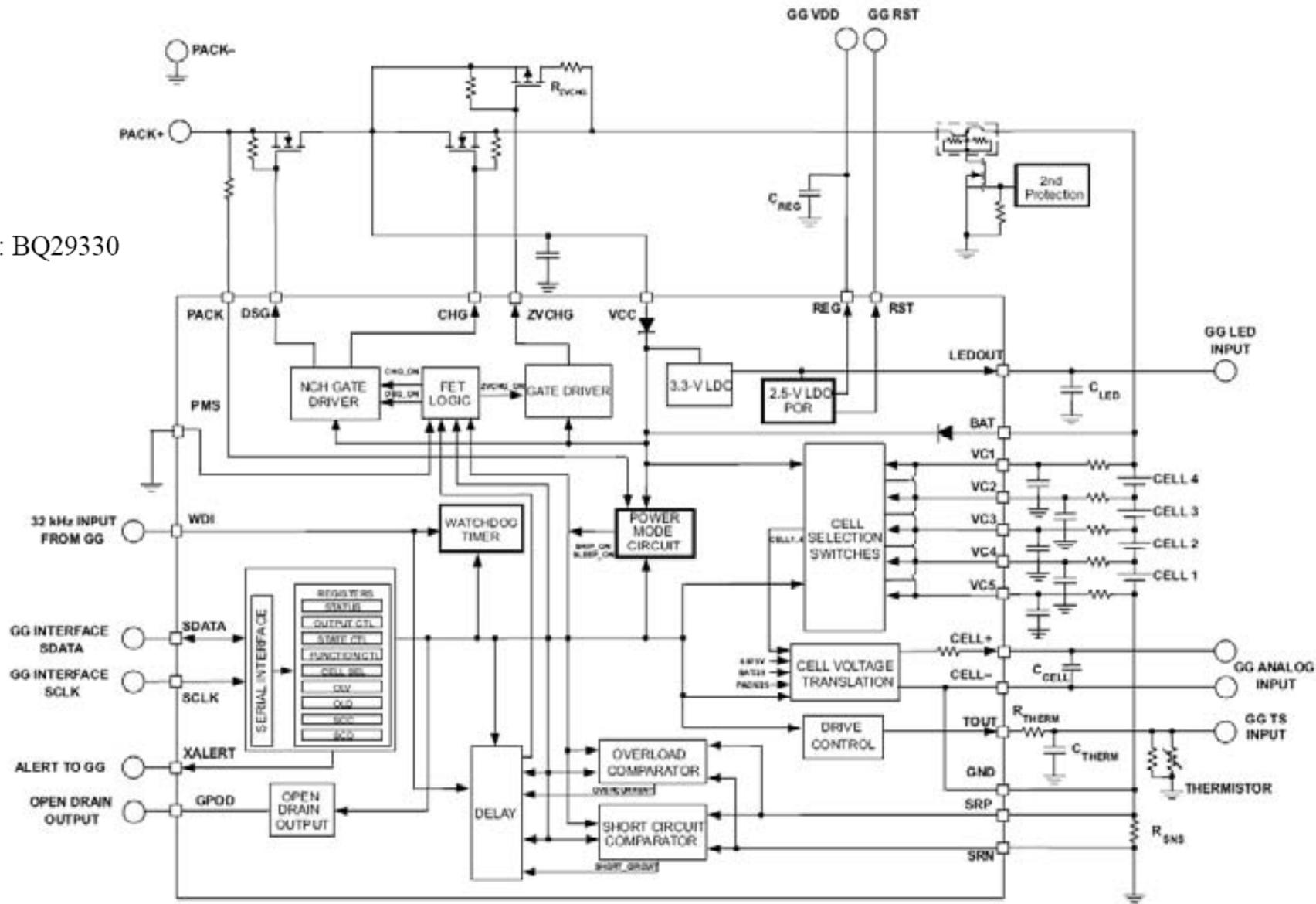
Nicht programmierbare
Analogtechnik.

→ Keine Einstellfehler
oder Softwarefehler
möglich.

Lithium-Ionen Batterien

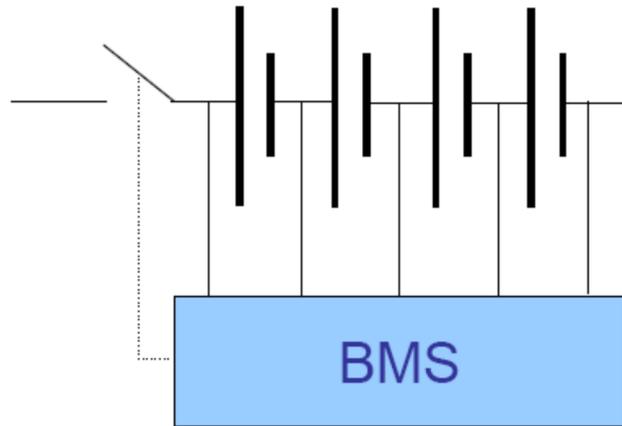
Überwachungselektronik für mehrzelliges System

TI: BQ29330



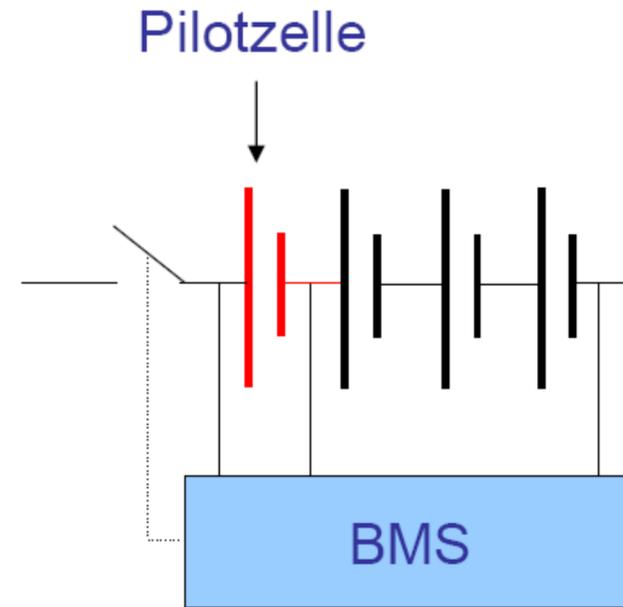
Lithium-Ionen Batterien

Überwachungselektronik – Konzepte



System basierend auf Messung
aller Zellen (+Ladungsausgleich)

Standard System (Laptop)

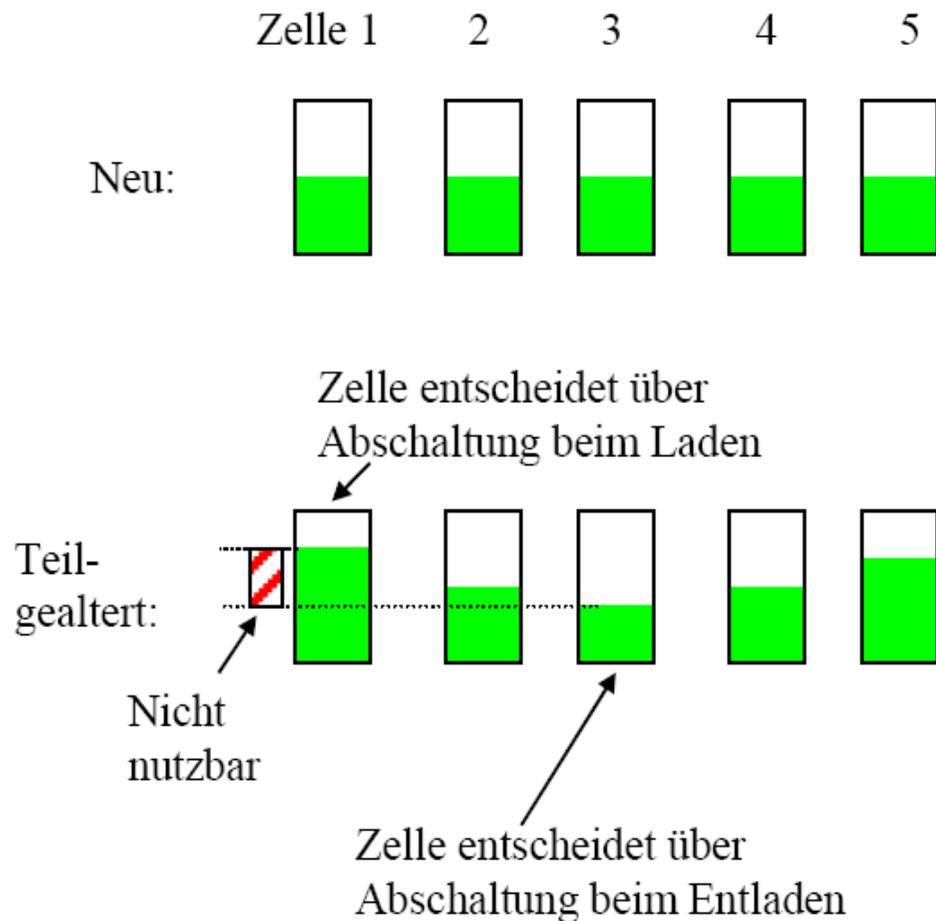


System basierend auf Pilotzelle
oder nur Gesamtspannung.
Kein Ladungsausgleich möglich.

Low Cost Lösung.

Lithium-Ionen Batterien

Batteriemanagement – Ladungsausgleich



Zellen in neuen Packs haben einen sehr ähnlichen Ladezustand. D.h., alle Zellen erreichen quasi zur gleichen Zeit die Abschaltsschwellen.

Bedingt durch Fertigungstoleranzen und unterschiedliche Zelltemperaturen haben die Zellen unterschiedliche Selbstentladeraten.

Im Laufe der Zeit laufen so die Ladezustände auseinander. Da sowohl Überladen, als auch Überentladen sehr schädlich/gefährlich sind, muss das BMS derartige Zustände erkennen.

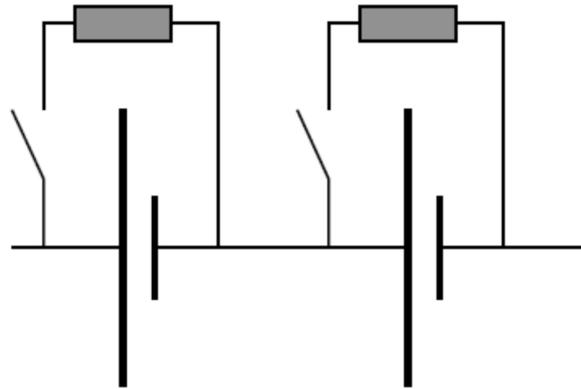
- Modulspannungsüberwachung ist notwendig
- Ein Ausgleich der Ladezustände ist notwendig

Aus Sicherheitsgründen zudem

- Temperaturüberwachung
- Stromüberwachung

Lithium-Ionen Batterien

Ladungsausgleich – Bypass-Widerstand



Control strategy:

- same cell voltages

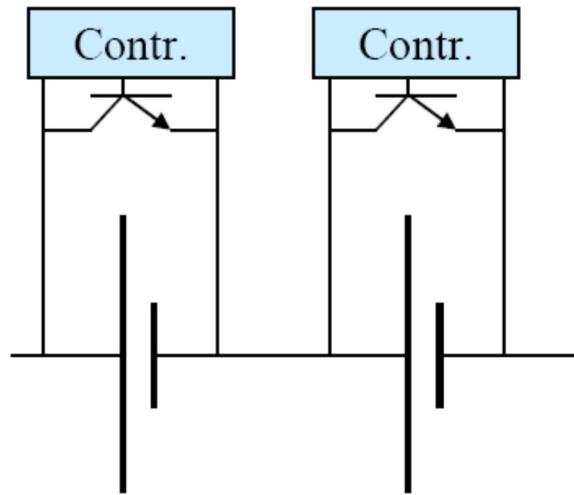
Questions:

- Size of R
- Algorithm

cheap, simple, slow, additional heat
→ Self discharge of the battery is equivalent to the self-discharge of the worst cell.

Lithium-Ionen Batterien

Ladungsausgleich – Bypass-Transistor



Advantages.

- Better control
- Limited to charge voltage

Disadvantages

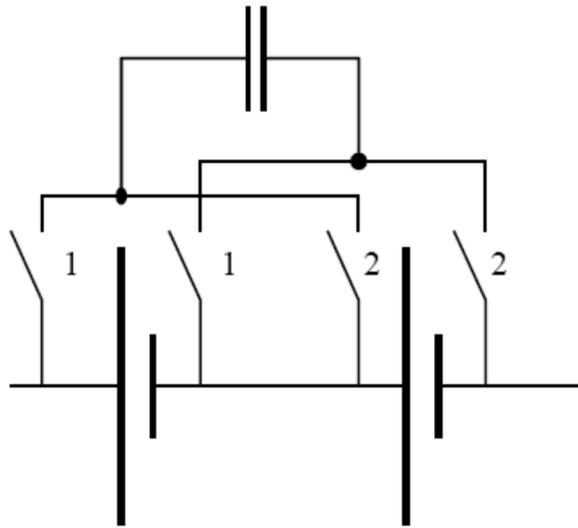
- Only during charging active
- Change of parameters is difficult

cheap, simple, slow, additional heat
 → Self discharge of the battery is equivalent to the self-discharge of the worst cell.



Lithium-Ionen Batterien

Ladungsausgleich – Switched Capacitors



Advantages

- always active
- simple control

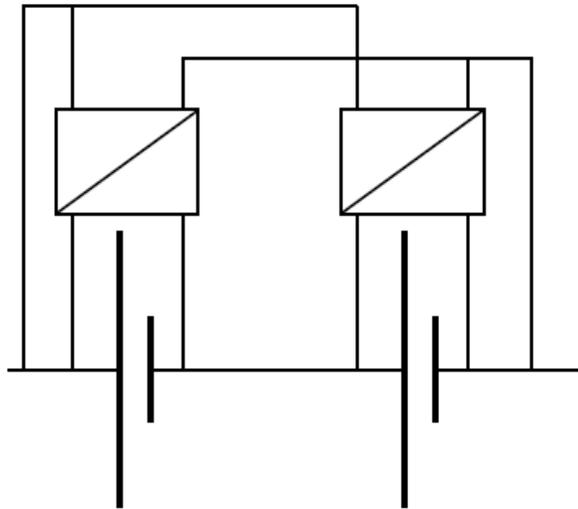
Disadvantage

- two switches for each cell necessary
- many patents exist

Conclusion: → average costs, lower losses, complex
 → selfdischarge of the battery is according the average cell value.

Lithium-Ionen Batterien

Ladungsausgleich – Switched Power Supplies



Advantages

- always active
- high power possible

Disadvantages

- costs
- existing patents

Conclusion: → high costs, complex, low losses
 → selfdischarge of the battery is according the average cell value.
 → Capacity of the battery is about the average cell capacities.

Lithium-Ionen Batterien

Ladungsausgleich - Auslegung

1. Estimate the maximum drift in state of charge per day of a single cell (C_{drift} in Ah/day)
2. Estimate the available time for charge equalization per day (t_{eq} /day)

$$\text{Minimum equalization current} = C_{\text{drift}}/t_{\text{eq}}$$

For a HEV battery (6 Ah Capacity) the drift can be assumed to be 10% per month
=0.33% CN / day = 20 mAh/day.

The available time for equalization is assumed to be 5h/day

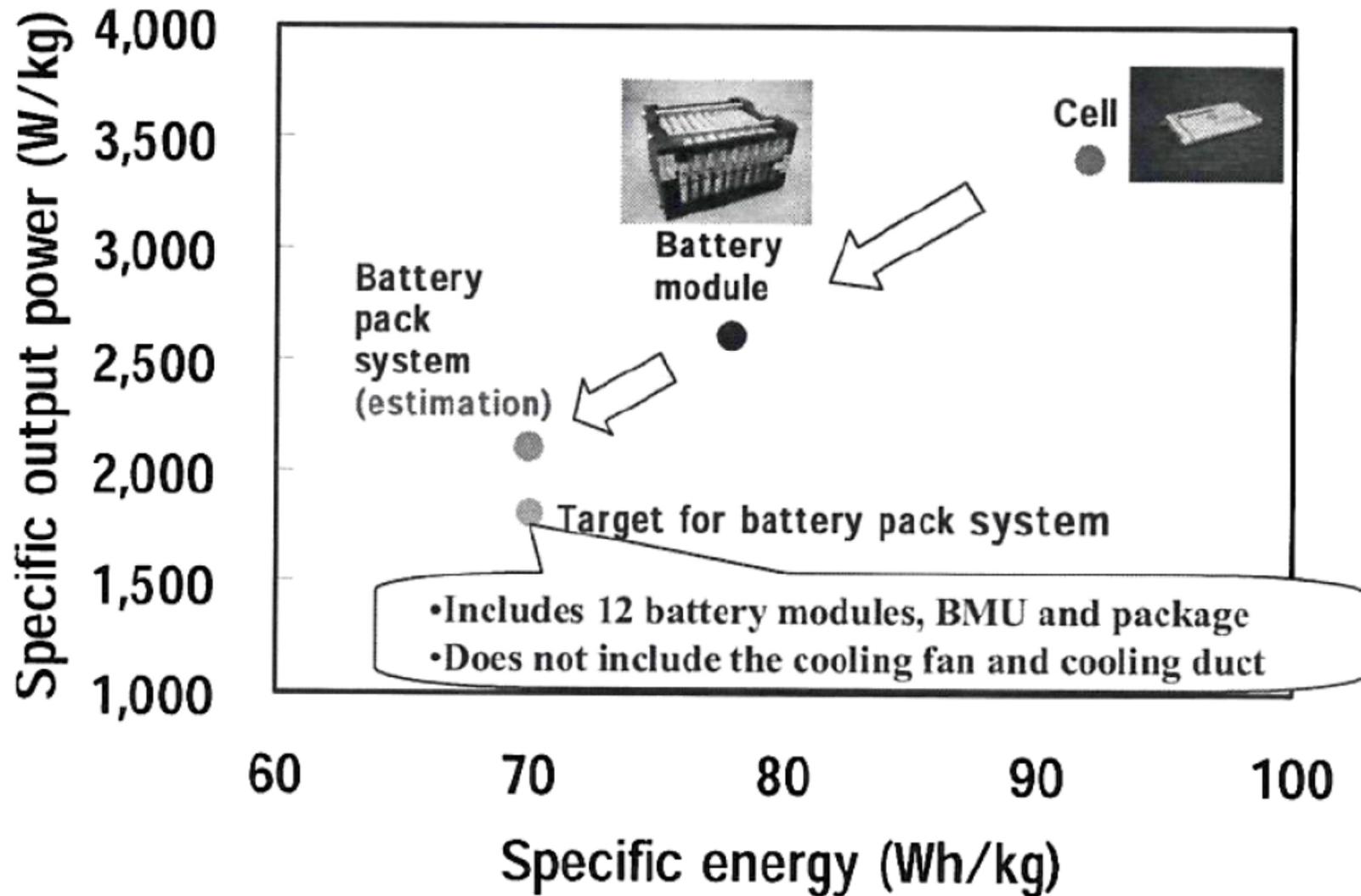
Minimum equalization current = 4 mA. → ca. 0.001 C-Rate

Typically used: some 10 mA → ca. 0.01 C-Rate

Equalization currents are very small and losses caused by the charge equalization can be neglected.

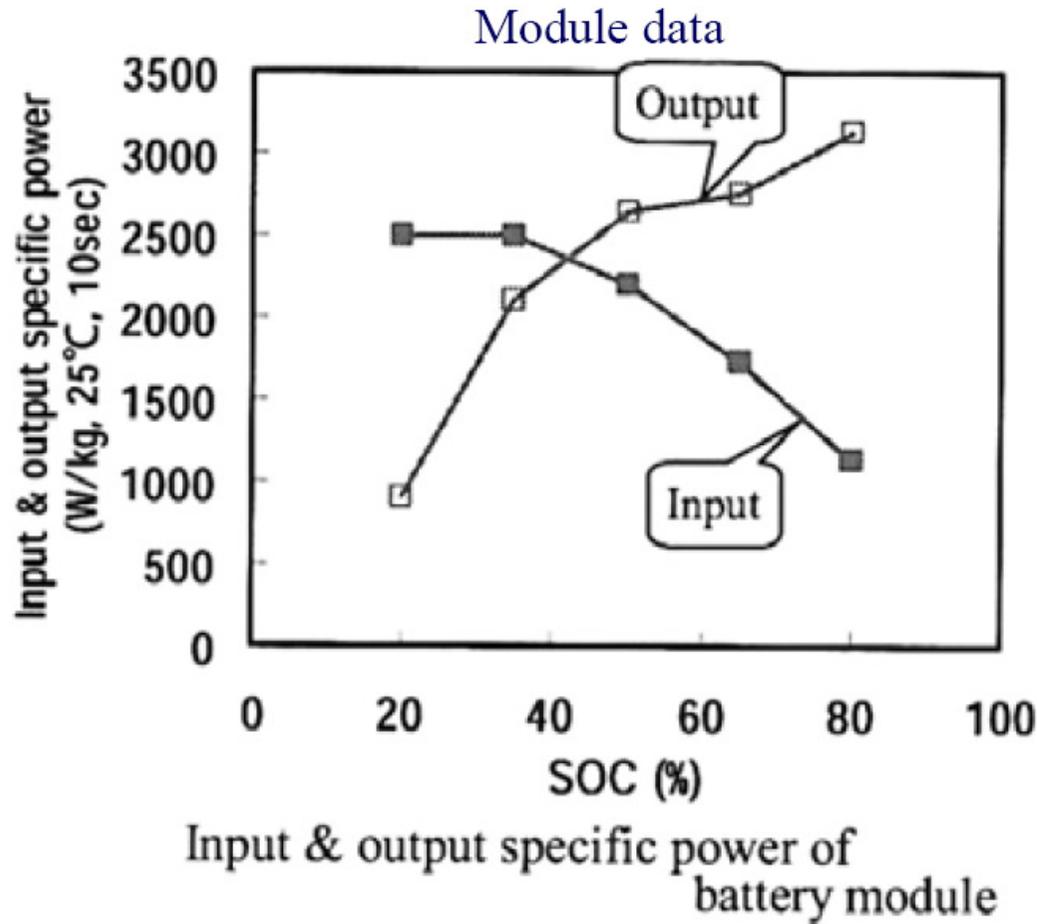
Lithium-Ionen Batterien

Cell, Module and System – Specific Power

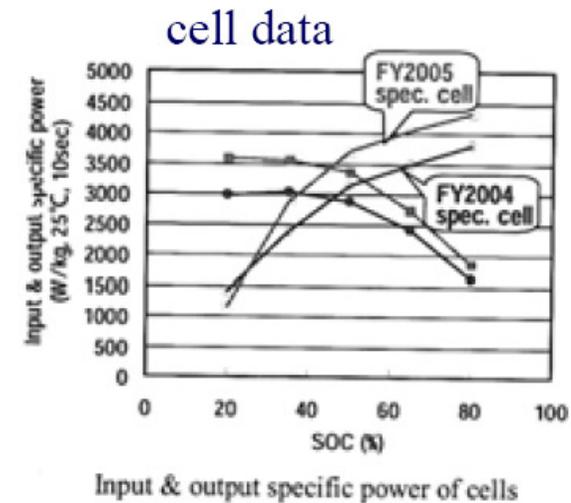


Lithium-Ionen Batterien

Leistung als f(SOC)

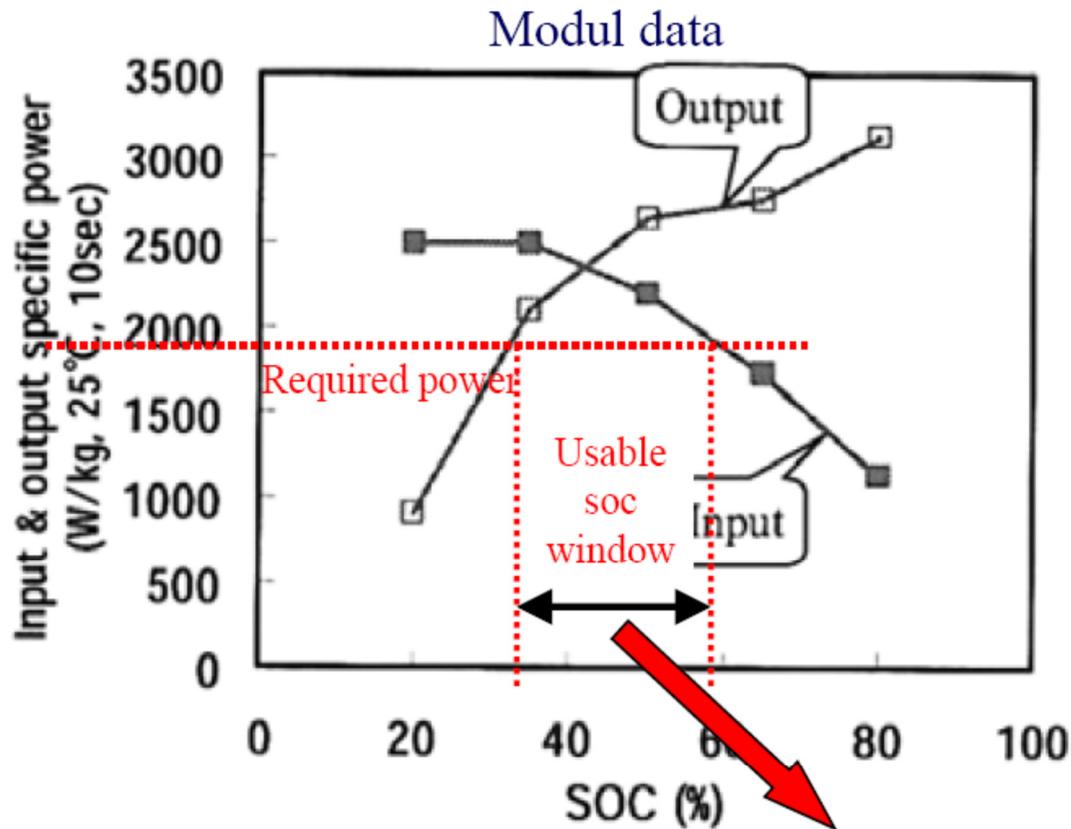


Module 2005: 10 cells with 7 Ah cells
3,3 kg, 2.7 l



Lithium-Ionen Batterien

HEV Energy Management



Module 2005: 10 cells with 7 Ah cells
3,3 kg, 2.7 l

The energy management tries to hold the battery in this soc window