

Impedanzanalyse von Selbstentladung und Ladezustand an Superkondensatoren und Lithiumionen-Batterien

Peter Kurzweil¹; Mikhail Chamonine²; Anton Udalzew²; Thierry Assopguimya²

¹ Technische Hochschule (OTH) Amberg-Weiden, Labor für Elektrochemie, Amberg

² Technische Hochschule (OTH) Regensburg, Labor für Sensorik, Regensburg

Kurzfassung

Die frequenzabhängige Kapazität $C(\omega)$ zeigt den Ladezustand elektrochemischer Speicher (SoC) an. Die Selbstentladung von Superkondensatoren über 14 Monate folgt einer Exponentialfunktion in zwei Zeitdomänen. Von geringem diagnostischem Wert ist die vom Ladezustand abhängige Krümmung des hochfrequenten Ortskurvenbogens (Durchtrittswiderstand). Bei Lithiumionen-Batterien gilt: $U \sim \lg Q \sim C$.

1. Einleitung

Batterien und Superkondensatoren halten Einzug in moderne elektronische Systeme. Als reversible Kurzzeitspeicher sind Superkondensatoren für LED-Taschenlampen, Computerspeicher, Aktuatoren und Brandschutzantriebe eingeführt. Lithiumionen-Batterien erreichen immer höhere Energiedichten ($> 140 \text{ Wh/kg}$) bei kompakter Bauweise und ermöglichen netzunabhängige Anwendungen. Für die Systemintegration stellt sich die Frage nach der einfachen Überwachung der Betriebslebensdauer.

Die Definition des Ladezustands (SoC) bemüht die momentane Leerlaufspannung U , die verfügbare Ladung Q oder bei Kondensatoren auch die Kapazität C .

$$\text{SoC}(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} = \frac{\int I(t) dt}{C U_{\max}} = \frac{U(t)}{U_{\max}}$$

Der Ladezustand (SoC) wird üblicherweise bestimmt durch

- die relative Spannung $\frac{U(t)}{U_0}$ oder $\frac{U(t)-U_e}{U_0-U_e}$ bis zur Entladeschlussspannung U_e ,
- Amperestunden-Zählung der entnommenen elektrischen Ladung, $Q(t) = Q_0 - \int \eta I(t) dt$, mit dem COULOMB-Wirkungsgrad $\eta \approx 1$, oder
- bislang unbefriedigend durch Widerstands- oder Impedanzmessung.

Ladung und Spannung korrelieren je nach Zellchemie unterschiedlich. Spannungs- und ladungsbezogenen Werte sind kaum vergleichbar. Externe Lade-/Entladeströme, Temperaturänderungen, Alterung, Spannungsdrift und Hysterese stören. Eine einfache Messmethode für die tatsächliche Restladung ist gesucht.

2. Selbstentladung von Superkondensatoren

2.1. Das Phänomen der Selbstentladung im Literaturüberblick

Ursächlich für die Entladung von Superkondensatoren sind Prozesse in unterschiedlichen Zeitdomänen [1 - 4].

1. Die schnellen Redoxreaktionen an der äußeren Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt (Durchtrittsreaktion), speziell bei Überladung und Elektrolytzersetzung, folgen einer logarithmischen Zeitabhängigkeit: $U \sim \ln t$ (Spannung U).
2. Die diffusionslimitierte Relaxation in den porösen Elektroden im Lauf von Stunden, besonders in Anwesenheit von Wasserspuren, gehorcht: $U \sim \sqrt{t}$. Die zur Entladung führende Diffusionsstromdichte durch redoxaktive Überschussionen i aus dem Elektrolyten ist nach dem 2. Fick'schen Gesetz ($dc/dt = D d^2c/dx^2$, Konzentration c , Grenzschichtdicke $x \approx 60 \mu\text{m}$, Diffusionskoeffizient $D \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{m}^2\text{s}^{-1}$) für gegebene Temperatur und Anfangsspannung $U_0 > 1 \text{V}$ [5]:

$$i_d = \frac{z_i e c_i}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{Dt}} = -C_{12} \frac{dU}{dt} \quad \text{und} \quad U \approx U_0 - \sqrt{\frac{c_i^2 D}{C_{12}^2 \pi}} \cdot \sqrt{t} = U_0 - m(U_0) \cdot \sqrt{t}$$

3. Die eigentliche Selbstentladung im elektrischen Feld zwischen den mikroporösen Elektroden im Verlauf von Tagen folgt: $\ln U \sim t$. Polare funktionelle Gruppen (C-O, C=O, COOH) der Kohlenstoffelektrode stärken die Bindung und verschlechtern die Beweglichkeit der adsorbierten Ionen, und somit die ionische Leitfähigkeit der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche [9].

$$U = a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

Der Mechanismus der Selbstentladung ist spekulativ; könnte aber mit einer konzentrationsgetriebenen Umverteilung der mehrlagig adsorbierten Ionen in tiefere Poren zusammenhängen. Eine zunehmend dicke Blockade-Schicht für die Durchtrittsreaktion erklärt den wachsenden Leckwiderstand. Das Modell von Tevi [7] behandelt die Selbstentladung auf Basis der Butler-Volmer-Gleichung für das Elektrodenpotential E , die Barrierschichtdicke d und die Geschwindigkeitskonstante $k(E, d) = -(dE/dt)/E$. Die empirischen Koeffizienten α , β und m werden durch Vergleich von Elektroden mit und ohne Polymerschicht gefunden.

$$\frac{dE}{dt} + m \cdot e^{\alpha FE/RT} \cdot e^{-\beta d} \cdot E = 0$$

4. Der langfristige Trend der Selbstentladung nach Monaten und Jahren ist weitgehend unbekannt [8]. Der Leckstromwiderstand wächst kontinuierlich, immer langsamer, bis zu einem Maximum. Die $R_L(t)$ -Kurve zeigt drei Steigungen: nach 24 h, einigen Wochen und einigen Monaten, und nimmt dann wieder ab, wenn die Leerlaufspannung-Zeit-Kurve von exponentiell nach linear übergeht [2].

Die Spannungs-Zeit-Kurve eines Superkondensators aus unterschiedlichen Ladezuständen ist nicht einfach eine Exponentialfunktion, sondern folgt beispielsweise einem Polynom 5. Grades [6]. Es existiert kein eindeutiges Ersatzschaltbild, das das Betriebsverhalten vollständig abbildet; ein Modell $C||R_L$ mit dem Leckstromwiderstand R_L ist ungenügend. Hilfsweise werden die Prozesse durch einen Kettenleiter mit drei R-C-Gliedern modelliert.

2.2. Auswertung der Selbstentladekurve

Kommerzielle 25 F- und 50 F-Superkondensatoren wurden unter Nennspannung eine Stunde aufgeladen, bis nur noch ein Leckstrom von 2 mA floss, anschließend mit offenen Klemmen bei Raumtemperatur und bei 80 °C gelagert. Tägliche Impedanzmessungen mit 50 Messpunkten im Frequenzbereich von 10 kHz bis 0.1 Hz mit 50 mV Spannungsamplitude (zusätzlich zur aktuellen Leerlaufspannung des Kondensators) dauerten weniger als 4 min und entluden den Kondensator unmerklich.

Ausgewertet wurden der ohmsche Widerstand $\text{Re } \underline{Z}(\omega)$ und die Kapazität $C(\omega)$, die sich für ein $C||R$ -Schaltbild mit unendlich großem Leckwiderstand R ergibt.

$$C(\omega) = \text{Re } \underline{C}(\omega) = \frac{\text{Im } \underline{Y}}{\omega} = \frac{-\text{Im } \underline{Z}}{\omega |\underline{Z}|^2} = \frac{-\text{Im } \underline{Z}}{\omega [(\text{Re } \underline{Z})^2 + (\text{Im } \underline{Z})^2]} \xrightarrow{\text{Re } \underline{Z} \rightarrow \infty} \frac{-1}{\omega \text{Im } \underline{Z}}$$

Die *Ortskurve der Impedanz* (Abb. 1) wird mit zunehmender Selbstentladung enger: $R(t) \sim U(t)$. Der nahezu konstante Widerstand (ESR) bei 1 kHz ist wenig aussagekräftig. Korrigiert man um den Kabelwiderstand $R(\omega \rightarrow \infty)$, nimmt $R(1 \text{ kHz})$ mit der Zeit unmerklich linear ab, wobei die Streuungen groß sind. $R(\leq 1 \text{ Hz})$ ändert sich mit der Selbstentladung praktisch nicht; die Kapazität fällt exponentiell: $C(t) \sim -\ln t$. Deutlich zeigt der *Frequenzgang der Kapazität* die Selbstentladung an: $C(t) \sim U(t)$.

Im *Lauf der Selbstentladung* fällt die Spannung zeitlich exponentiell ab: $-\lg U \sim t$. Spätestens nach drei Monaten zeigt sich die zweite Zeitkonstante (Abb. 2).

$$\frac{U(t)}{U_0} = 0,811 + 0,179 e^{-\frac{t}{28,20}} \quad \text{für 100 Tage (99,3 \% Regression)}$$

$$\frac{U(t)}{U_0} = 0,649 + 0,285 e^{-\frac{t}{207,3}} + 2,352 e^{-\frac{t}{8,870}} \quad \text{für 400 Tage (99,94 \%)}$$

Die Näherung $e^{-t} \approx 1 + 1/t$ erklärt den reziproken Zusammenhang $U \sim t^{-1}$ für die Asymptote der ersten Stunden, sowie für lange Zeit ($t \gg 20 \text{ d}$). Auch ein Wurzelgesetz ist denkbar: $U \sim t^{1/2}$. Im Übergangsbereich von 10 bis 100 d gilt: $U \sim -\lg t$.

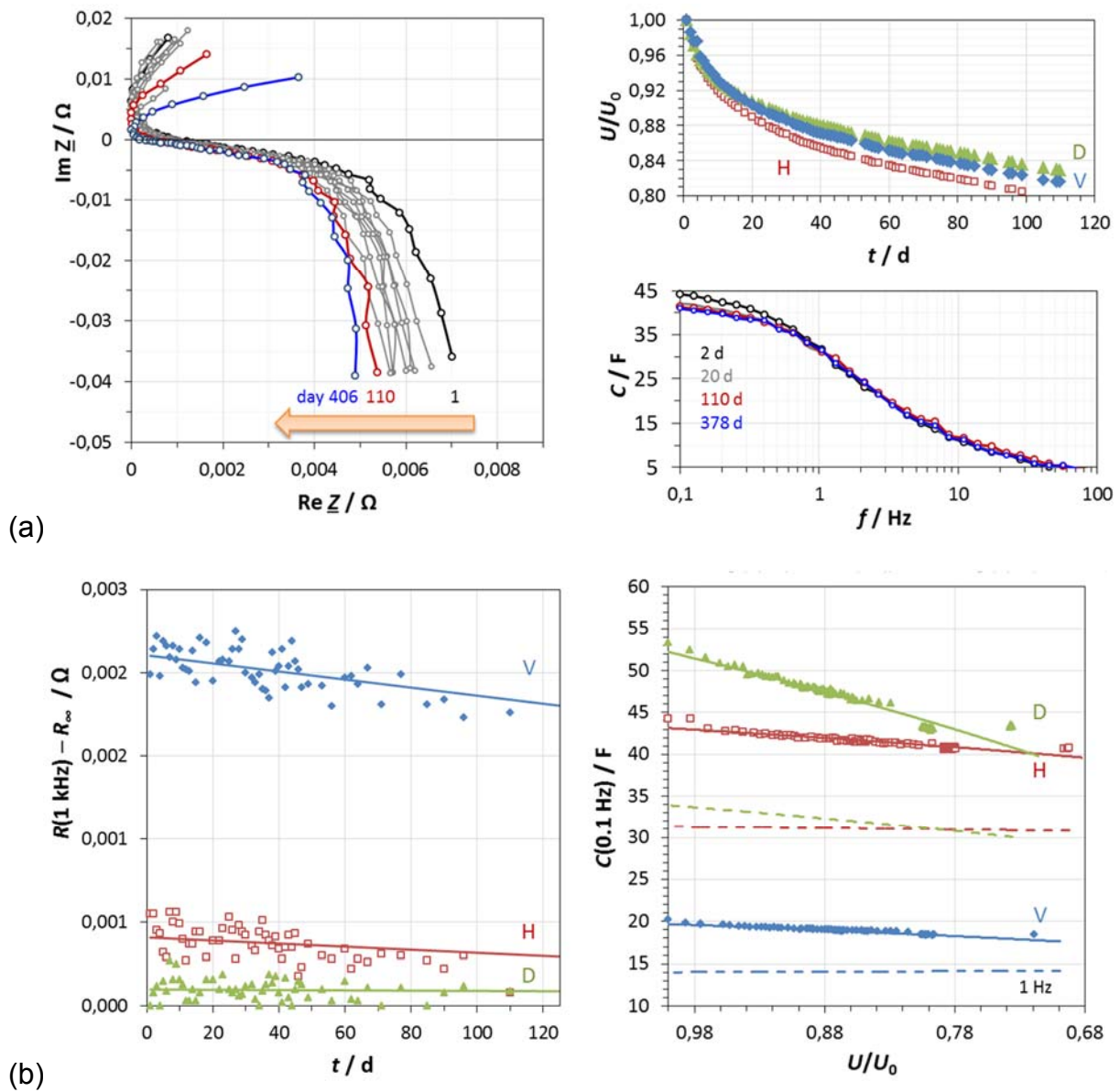


Abb. 1: 14-monatige Selbstentladung von Superkondensatoren: H VINA Hy-Cap, 2.7 V, 50 F; D VINA Hy-Cap, 3 V, 50 V; V Vitzrocell 2.7 F, 50 F: (a) Ortskurven der Impedanz, Ladezustand, Frequenzgang der Kapazität. (b) Ersatzserienwiderstand $R(1 \text{ kHz})$ und Kapazität C bei 100 Hz und 0,1 Hz.

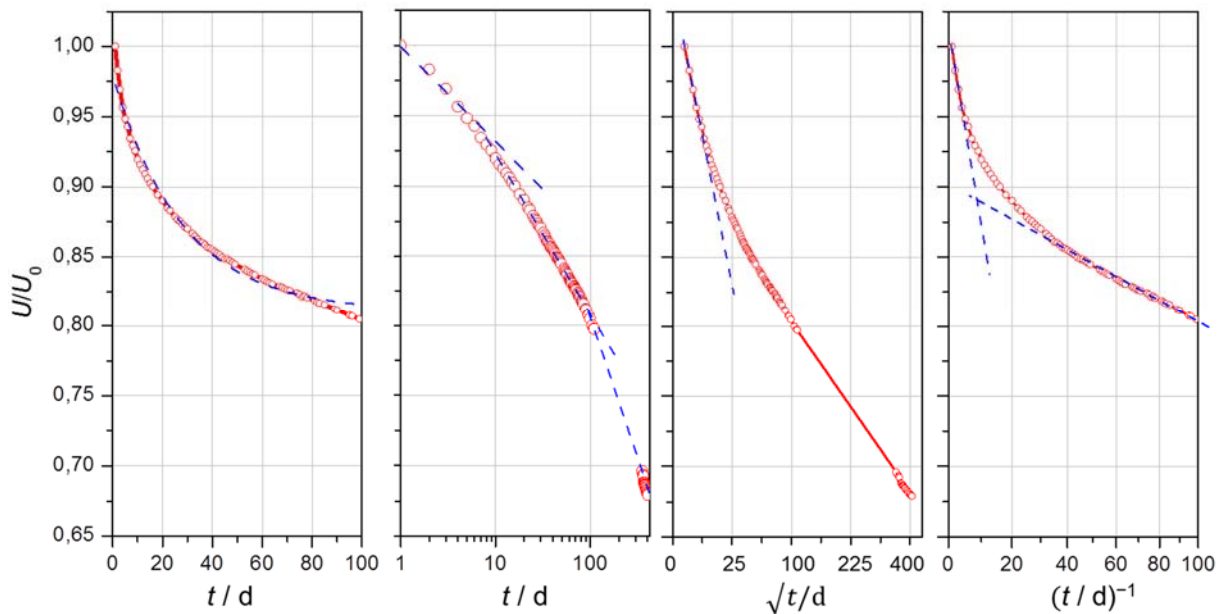


Abb. 2: Modellierung der Selbstentladung eines Superkondensators (2.7 V, 50 F) im Verlauf von 100 bzw. 400 Tagen.

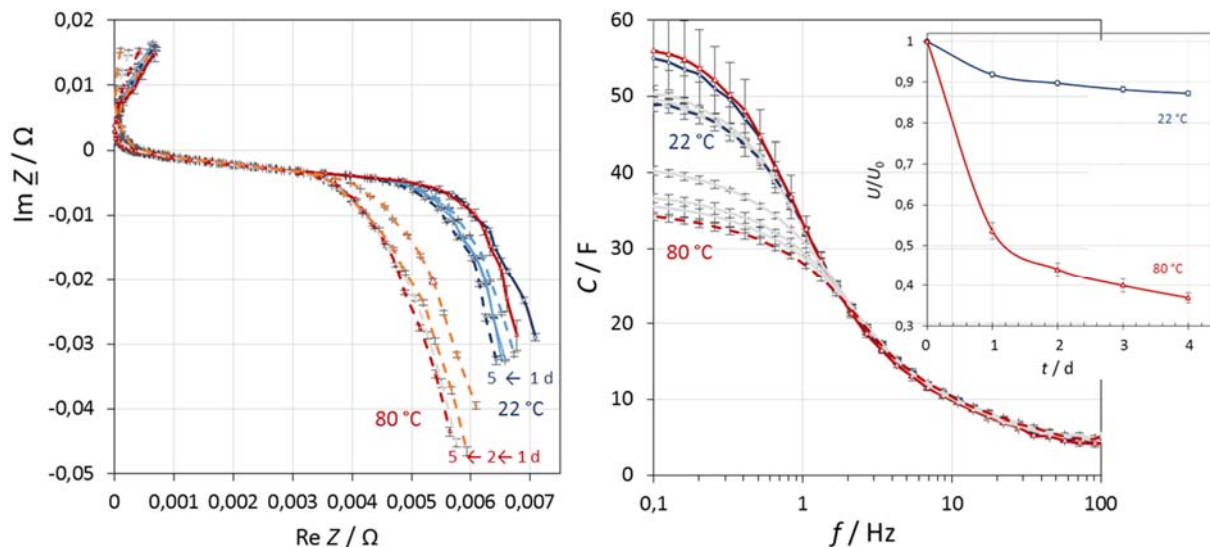


Abb. 3: Temperatureinfluss auf Impedanz, Kapazität und Ladezustand an einem Superkondensator (Vina Hy-Cap 3 V, 50 F) im Verlauf von fünf Tagen.

Bei hoher Temperatur fällt die Selbstentladekurve (Abb. 3) deutlich steiler pseudoexponentiell ab als in der Kälte. Zum Beispiel: 2,7→2.36 V (-13 %) bei 20 °C, aber 2,7→1,0 V (-63 %) bei 80 °C innerhalb von vier Tagen.

Die Selbstentladung wächst moderat mit dem Ladezustand (Anfangsspannung). Bei vollständiger Ladung bricht die Spannung stärker ein als bei unvollständiger Ladung: Zum Beispiel bei 50 °C: 2,4→2,25 V (6 %), aber 1,8→1,75 V (3 %).

3. Impedanzmessungen an Lithiumionen-Batterien

3.1. Literaturüberblick zum Ladezustand von Lithiumionen-Batterien

Die Untersuchungen zur Selbstentladung sind rar und teilweise widersprüchlich [10 - 12]. Der Innenwiderstand R einer Lithiumionenbatterie erreicht um SoC ≈ 50 % ein undeutliches Minimum; die immer größere Krümmung der U-förmigen $R(\text{SoC})$ -Kurve [12] bei gealterten Batterien entspricht dem zunehmend steilen Anstieg der Geraden R/SoC gegen SoC als Maß für den sich verschlechternden Betriebszustand (State-of-Health, SOH) der Batterie.

Der *Durchtrittswiderstand* fällt mit steigender C-Rate (Strombelastung, $R \sim I^{-1}$). Je nach Zellchemie nimmt der hochfrequente Widerstand beim Laden mehr oder minder ab. Der Temperatureinfluss auf den Widerstand ist um Faktoren größer als auf die Kapazität [15]. Die Grafitanode bestimmt maßgeblich den Passivierungs- und Durchtrittswiderstand bei Cobalt-Nickel-Mangan- und Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid-Batterien [14]. Lithiumeisenphosphat (LFP) besticht durch den geringen Innenwiderstand, trotz des großen Festkörper-Diffusionswiderstands.

Der *Diffusionswiderstand* (2. Bogen der Impedanzortskurve) wird mit der C-Rate nur geringfügig kleiner. Beim fortgesetzten Laden nimmt die Steilheit des Diffusionsastes ab (3. Abschnitt der Ortskurve).

Tiefentladung ändert den Durchtritts- und Diffusionsbogenbogen drastisch. Das Anwachsen des mehr oder minder konstanten Imaginärteils der Diffusionsimpedanz bei tiefen Frequenzen (0,01 Hz) zeigt daher die Beschädigung der Batterie durch Tiefentladung an (SoC < 27 %; 0,01 Hz; Nickel-Mangan-Cobaltoxid/Grafit-System) [11]. Das Ortskurvenminimum f_2 und schwächer die Übergangsfrequenz f_{23} nächst der reellen Achse zwischen Durchtritts- und Diffusionsast wandern deutlich zu kleinen Frequenzen (SoC < 40 %).

3.2. Selbstentladung

Lithiumionen-Batterien entladen sich nach unseren Messungen beim Stehen mit offenen Klemmen deutlich langsamer als Superkondensatoren (Abb. 4). Die Ortskurve der Impedanz zeigt mit abnehmender Frequenz drei Regionen:

1. Elektrolytwiderstand R_e und angedeuteter Viertelkreis der Lithiumionen leitenden Passivschicht auf der Elektrode (Solid-Electrolyte Interphase, SEI, < 1000 Hz),
2. Halbkreis der Doppelschicht und des Ladungsdurchtritts (< 100 Hz),
3. Diffusionsimpedanz der porösen Elektroden (< 2 Hz).

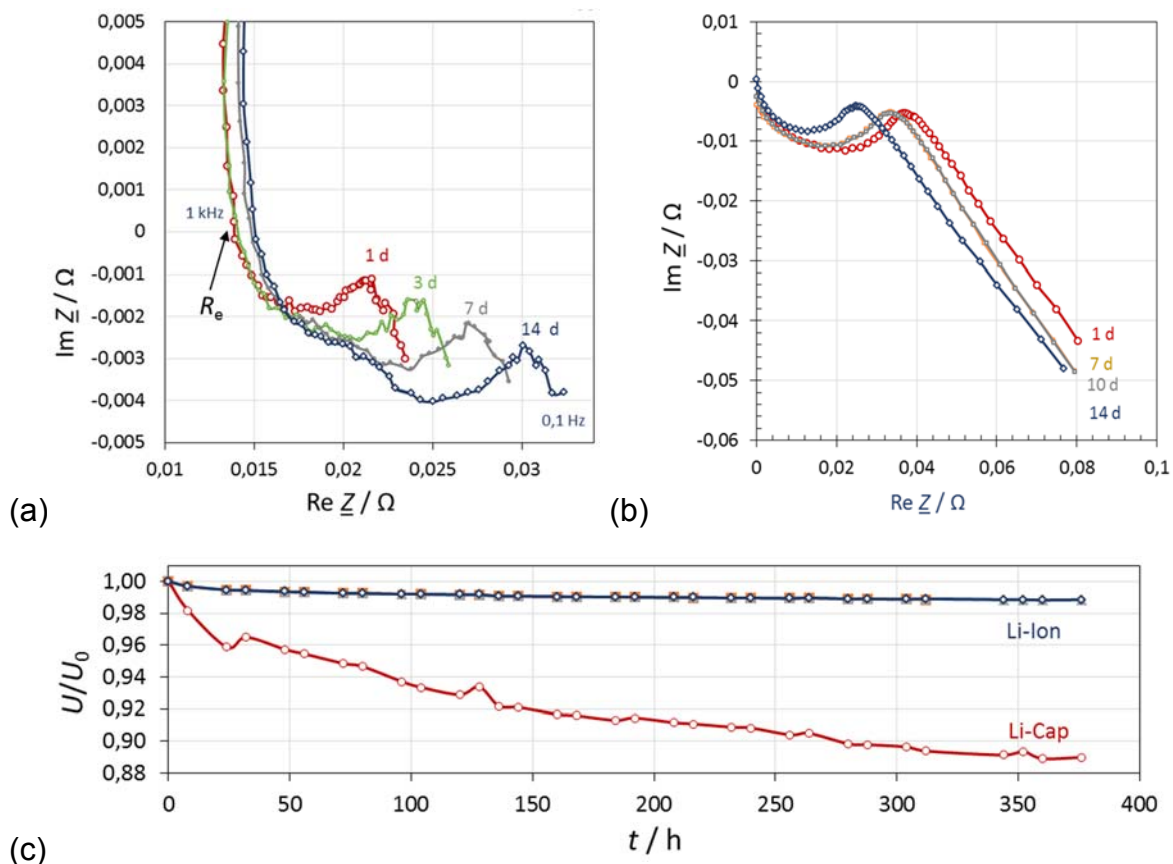


Abb. 4: 14-tägige Selbstentladung: (a) Lithiumionen-Batterie (Samsung INR18650-25R, 1.5 Ah, 3.6 V), (b) Lithiumionen-Hybrid-Kondensator (VINA Hy-Cap, 3 V, 50 F); Elektrolytwiderstand R_e korrigiert. (c) Ladezustand-Zeit-Kurve.

3.3. Kapazitive Ladezustandskontrolle

Vollgeladene Lithiumionen-Batterien wurden über einen äußeren Verbraucherkreis um definierte Teilladungen dQ auf definierte Ladezustände (SoC) entladen und Impedanzspektren aufgenommen (Abb. 5).

Die Ladung korreliert exzellent mit dem Ladezustand: $Q(U) \sim e^U$ bzw. $\lg Q \sim U$.

Die Ortskurve der Impedanz wird mit zunehmendem Ladezustand immer enger, d. h. Durchtritts- und Diffusionswiderstand steigen mit zunehmender Entleerung. Der Elektrolytwiderstand ändert sich praktisch nicht.

Die Kapazität bildet die Leerlaufspannung grob linear ab: $U \sim C$. Bei Über- und Tiefentladung treten Abweichungen auf, so dass ein sigmoidaler Zusammenhang anzunehmen ist. In doppeltlogarithmischer Auftragung erhält man nahezu Geraden.

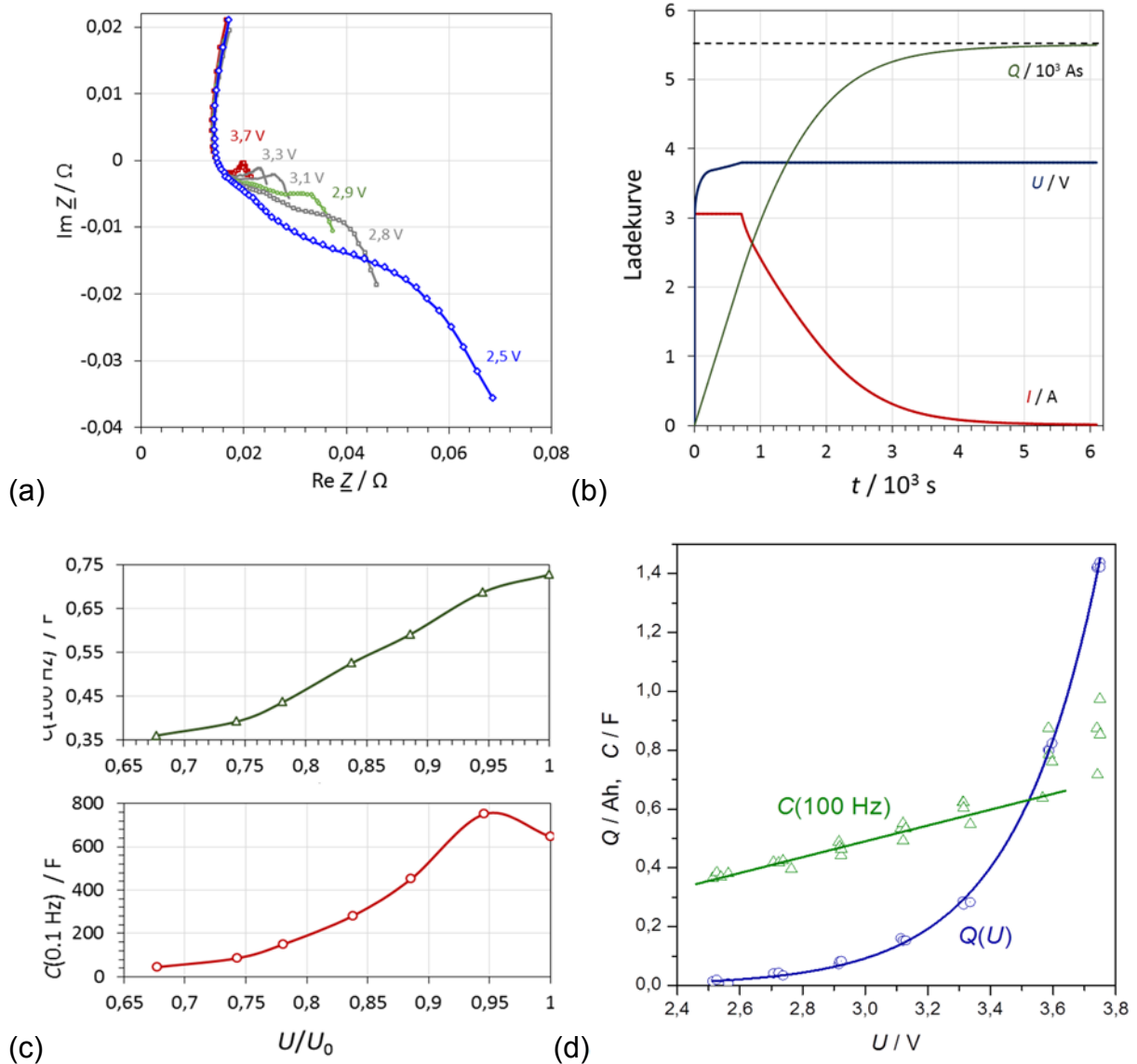


Abb. 5: Lithiumionen-Batterie (Samsung INR18650-25R, 1.5 Ah, 3.6 V) in definierten Ladezuständen: (a) Ortskurven der Impedanz, (b) Ladekurve, (c) Kapazität, (d) Korrelation mit dem Ladezustand.

3.4. Modellierung des Impedanzspektrums einer Lithiumionen-Batterie

Ortskurvenbögen werden üblicherweise mit einer verlustbehafteten Kapazität (CPE), parallel zum SEI- bzw. Durchtrittswiderstand R , beschrieben. Der Diffusionsast der Interkalationsvorgänge genügt einer Warburg-Impedanz W , ergänzt durch eine serielle Kapazität C_0 für periodische Ein- und Auslagerung von Lithiumionen während der Impedanzmessung. Eine Induktivität L rückt die hochfrequente Ortskurve zu positiven Imaginärteilen [11]:

$$L-R_e-CPE_1 || R_1-CPE_2 || R_2-W-C_0$$

Die Frequenz an den Ortskurvenminima (kleinster Imaginärteil) ist der Kehrwert der Zeitkonstante des Vorgangs, $\tau = (2\pi f)^{-1} = RC$.

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{und} \quad \omega = 2\pi f = \frac{1}{(RC)^\frac{1}{\alpha}} \quad \text{und} \quad C = Q^\frac{1}{\alpha} \cdot R^\frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Der WARBURG-Faktor ist grob $\alpha \approx 0,9$ für die SEI und $\alpha \approx 0,6$ für den Durchtrittsvorgang einer 15-Ah-NCM/Grafit-Batterie [11].

Neuere Ansätze transformieren das Impedanzspektrum in den Zeitbereich, um die statistische Verteilung der Zeitkonstanten eines gedachten Kettenleiters aus inkrementellen dR||dC-Gliedern herauszufinden [13, 14].

Zusammenfassend erweist sich die Kapazität $C(\leq 100 \text{ Hz})$ als brauchbare und einfache empirische SoC-Anzeige für Superkondensatoren und Lithiumionen-Batterien, ohne dass eine oftmals unklare Modellbeschreibung notwendig ist, die die Systemanalyse im laufenden Betrieb unnötig erschwert.

Literatur

- [1] Conway, B.E.; Pell, W.G.; Liu, T.-C.: Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *Journal of Power Sources* Vol. 65, 1997, S. 53-59.
- [2] Kowal, J.; Avaroglu, E.; Chamekh, F.; Senfelds, A.; Thien, T.; Wijaya, D.; Sauer, D.U.: Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors. *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 2011, S. 573-579.
- [3] Kurzweil, P.; Hildebrand, A.; Weiß, M.: Accelerated Life Testing of Double-Layer Capacitors: Reliability and Safety under Excess Voltage and Temperature. *ChemElectroChem*, Vol. 2, 2015, S. 150-159.
- [4] Kurzweil, P.; Frenzel, B.; Hildebrand, A.: Voltage-Dependent Capacitance, Aging Effects and Failure Indicators of Double-Layer Capacitors during Life Testing. *ChemElectroChem*, Vol. 2, 2015, S. 160-170.
- [5] Ricketts, B.W.; Ton-That, C.: Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, Vol. 89, 2000, S. 64-69.
- [6] Shen, J.-F.; He, Y.-J.; Ma, Z.-F.: A systematical evaluation of polynomial based equivalent circuit model for charge redistribution dominated self-discharge process in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, Vol. 303, 2016, S. 294-304.
- [7] Tevi, T.; Takshi, A.: Modeling and simulation study of the self-discharge in supercapacitors in presence of a blocking layer. *Journal of Power Sources*, Vol. 273, 2015, S. 857-862.
- [8] Yang, H.; Zhang, Y.: Self-discharge analysis and characterization of supercapacitors for environmentally powered wireless sensor network applications. *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 2011, S. 8866-8873.

- [9] Zhang, Q.; Cai, Ch.; Qin, J.; Wei, B.: Tunable self-discharge process of carbon nanotube based supercapacitors. *Nano Energy*, 4, 2014, S. 14-22.
- [10] Fernández Pulido, Y.; Blanco, C.; Anseán, D.; García, V.M.; Ferrero, F.; Valledor, M.: Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Measurement*, 106, 2017, S. 1-11.
- [11] Huang, Q.-A.; Shen, Y.; Huang, Y.; Zhang, L.; Zhang, J.: Impedance Characteristics and Diagnoses of Automotive Lithium-Ion Batteries at 7.5% to 93.0% State of Charge. *Electrochimica Acta*, 219, 2016, S. 751-765.
- [12] Hung, M.-H.; Lin, Ch.-H.; Lee, L.-Ch.; Wang, Ch.-M.: State-of-charge and state-of-health estimation for lithium-ion batteries based on dynamic impedance technique. *Journal of Power Sources*, Vol. 268, 2014, S. 861-873.
- [13] Itagaki, M.; Ueno, M.; Hoshi, Y.; Shitanda, I.: Simultaneous Determination of Electrochemical Impedance of Lithium-ion Rechargeable Batteries with Measurement of Charge-discharge Curves by Wavelet Transformation. *Electrochimica Acta*, Vol. 235, 2017, S. 384-389.
- [14] Manikandan, B.; Ramar, V.; Yap, Ch.; Balaya, P.: Investigation of physico-chemical processes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 361, 2017, S. 300-309.
- [15] Skoog, S.; David, S.: Parameterization of linear equivalent circuit models over wide temperature and SOC spans for automotive lithium-ion cells using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Energy Storage*, Vol. 14, 2017, S. 39-48.

Kontakt

Prof. Dr. Peter Kurzweil
Ostbayerische Technische Hochschule Amberg-Weiden
Labor für Elektrochemie
Kaiser-Wilhelm-Ring 23
92224 Amberg
E-Mail: p.kurzweil@oth-aw.de