

Bestimmung der thermischen Parameter Wärmeleitfähigkeit und -kapazität einer Lithium-Ionen Pouch-Zelle

Gackstatter, Felix; Huber, Konstantin; Rödiger, Tim

Hochschule Landshut

<https://doi.org/10.57688/362>

Kurzfassung

Die thermische Auslegung und Simulation nimmt einen immer höheren Stellenwert in der Entwicklung von Batteriesystemen ein. In dieser Studie wird ein Prüfverfahren zur zerstörungsfreien und nichtinvasiven Ermittlung der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Lithium-Ionen Pouch-Zellen vorgestellt und die Messergebnisse mit Literaturdaten verglichen.

1. Einleitung

Die Verbreitung von Li-Ionen Akkus hat in den letzten Jahren nicht zuletzt durch den zunehmenden Einsatz im Mobilitätsbereich deutlich zugenommen. Aufgrund der technischen Weiterentwicklung können unter Berücksichtigung der Batteriesicherheit immer höhere Leistungsdichten in Bezug auf Volumen und Masse erzielt werden. Große Gesamtkapazität von Akkupacks und damit eine höhere Reichweite ist gerade im automobilen Bereich eine der Hauptanforderungen [2].

Entsprechend dieser Entwicklungen nimmt das thermische Management innerhalb dieser Systeme einen immer höheren Stellenwert ein [3,8]. Elementar für simulative Untersuchungen und die Modellierung von Akkuzellen und Akkustacks sind die thermischen Batterieeigenschaften wie Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit [5].

Es gibt bereits Studien zur Ermittlung thermischer Eigenschaften von Batterien, diese fokussieren sich hauptsächlich auf die Wärmeleitung. Dabei werden Batterien unterschiedlicher Zellchemie und Geometrie, der Einfluss des SOC, der Alterung und der Temperatur untersucht. Gerade bei Pouch-Zellen zeigt sich ein stark anisotropes Verhalten in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit. Diese beträgt in Längsrichtung ein Vielfaches im Vergleich zur Temperaturentbreitung in vertikaler Richtung durch die gestapelten Schichten [6,9]. Im Gegensatz zu Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit ist die Ermittlung von Wärmekapazitäten weniger weit verbreitet.

Innerhalb dieser Studie wird deshalb ein Teststand untersucht, welcher beide Eigenschaften bei Li-Ionen Pouch-Zellen ohne Zerstörung des Prüfkörpers, in vertikaler Richtung ermitteln kann.

2. Versuchsaufbau und Messprozedur

2.1. Versuchsaufbau

Abb. 1 zeigt die Prinzipdarstellung des Versuchsaufbaus. Er besteht aus Verspanneinheit mit Kraftmessung, Wärmeeintrageinheit aus Heizmatte und Aluminiumplatte, Prüfkörper und Wärmesenke sowie Sensorik zur Temperatur- und Wärmestromdichtemessung. Ober- und unterhalb des Prüfkörpers werden jeweils die eingehende und ausgehende Wärmestromdichte (Q_1) und die Oberflächentemperatur gemessen. Die Temperaturmessung wird jeweils aus dem Mittelwert von drei Thermoelementen T_1 ; T_2 ; T_3 (Typ K), welche gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind, gebildet. Die Wärmestromdichte wird mit Wärmeflussensoren (Fluxteq PHFS-01) aufgenommen.

Ein Referenzwärmestrom wird über eine Silikonheizmatte (Nennleistung: 10 W), welche auf einer Aluminiumplatte (100 x 100 x 10 mm) montiert, ist in den Prüfkörper induziert und auf der anderen Seite von einer weiteren Aluminiumplatte als Wärmesenke aufgenommen. Um die thermische Anbindung an die Wärmequelle und -senke zu verbessern, sind ober- und unterhalb des Prüfkörpers Silikonwärmeleitpads montiert.

Um einen möglichst eindimensionalen Wärmestrom durch den Prüfkörper (d.h. in vertikaler Richtung z) zu gewährleisten, ist der Prüfstand von allen Seiten isoliert (Armaflex HT; 19 mm). Die relevante Wärmeaustauschfläche für horizontale Wärmeverluste ist durch die geringe Höhe des isolierten Prüfkörpers in erster Näherung vernachlässigbar.

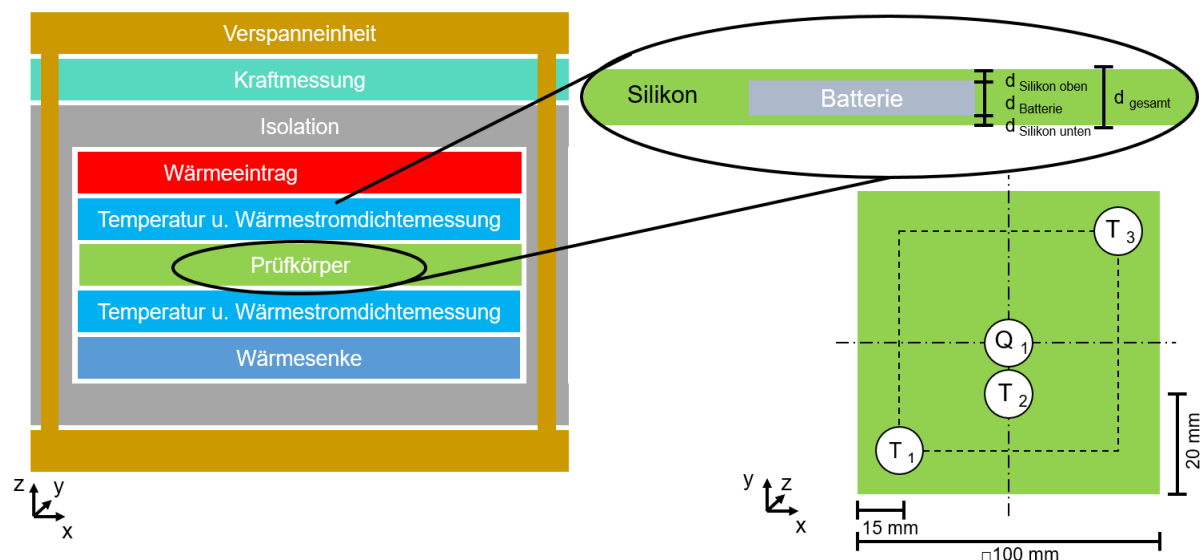


Abb. 1: Prinzipdarstellung des Versuchsaufbaus und der vermessenen Pouch-Zelle (Thermoelementmessstellen T_1 , T_2 , T_3 ; Wärmestromdichtemessstelle Q_1)

Um Wärmeübergangswiderstände zwischen den Einzelschichten möglichst gering zu halten und somit den Wärmeübergang zu verbessern, werden die Schichten des Aufbaus über eine Verspanneinheit miteinander verpresst. Um konstante Versuchsbedingungen schaffen zu können, wird der Kraftertrag der Verspanneinrichtung über eine Kraftmessung in Form von vier in den Prüfstand integrierten Dehnmessstreifen bei jeder neuen Messung auf denselben Wert eingestellt und überwacht.

2.2. Messprozedur

Die Temperaturdaten, sowie die Wärmestromdichten werden simultan mit einer Abtastrate von einer Sekunde aufgenommen. Mithilfe von Messverstärkern werden die Eingangssignale verstärkt und über eine A-/D-Wandlung mit LabVIEW®-Anbindung digital erfasst. Anschließende Berechnungen, basierend auf thermischen Modellen, welche nachfolgend erläutert werden, sind in MATLAB- und Pythonskripten implementiert und werden automatisiert ausgeführt. Der Prüfstand wird mit einer Anlaufprozedur betrieben bis sich eine konstante Temperatur über den gesamten Versuchsaufbau einstellt. Danach wird die Messung automatisch gestartet und die Messdatenaufnahme beginnt. Das Ende der Messung ist erreicht, wenn die zeitliche Änderung der Wärmeströme nahezu null ist. Dieser Fall wird als Beharrungszustand bezeichnet.

3. Berechnung der thermischen Eigenschaften

Als Basis für die Berechnung der thermischen Parameter dient die Veröffentlichung von Murashko et al. [7] und das in Gackstatter et al. [10] erläuterte Berechnungsmodell. Mit Hilfe dieses Modells und den nachfolgenden Annahmen kann die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit der Platte errechnet werden.

Als Grundlage des Berechnungsmodells dient dabei der Ansatz der unendlich ausgehenden Platte, basierend auf der Überlegung, einen Körper in seinen Flächenrichtungen (x,y) als unendlich und in z -Richtung als Körper mit einer Dicke d zu betrachten. Die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität c_p können dadurch als isotrop angenommen werden. Folgende Einschränkungen sind dabei jedoch zu berücksichtigen:

- a) Die Plattenoberflächen in Richtung des wirkenden Wärmestroms müssen wesentlich größer als der Querschnitt der Platte normal zur Wirkrichtung sein.
- b) Es soll kein Austauschwärmestrom in x - bzw. y -Richtung wirken. Das bedeutet, der Wärmestrom in z -Richtung verläuft homogen und gleichmäßig über die Gesamtdicke d der Platte.
- c) Die berechneten Ergebnisse und Gleichungen sind nur für einen linearen Temperaturgradienten innerhalb der Platte gültig. Dieser stellt sich erst nach einer gewissen Einlaufzeit ein.

3.1. Referenzmessung

Bevor mit der Bestimmung der thermischen Parameter begonnen werden kann, ist zunächst eine Referenzmessung nötig, um etwaige Messabweichungen identifizieren und später kompensieren zu können. Im ersten Schritt wird deshalb statt einer Akkuzelle eine Quarzplatte mit bekannten thermischen Parametern in den Prüfstand eingebaut. Damit können die Wärmeübergangswiderstände abhängig vom gewählten Anpressdruck bestimmt werden. Wärmeübergangswiderstände führen zu Messabweichungen und stellen daher eine zentrale Einflussgröße auf die spätere Bestimmung der thermischen Parameter dar.

$$\dot{Q} = \frac{\lambda_{\text{gesamt}}}{\Delta z_{\text{gesamt}}} A \Delta T \quad (1)$$

$$R_{\text{th,gesamt}} = \frac{\Delta T * A}{\dot{Q}} = R_{\text{th,Übergang}} + R_{\text{th,Quarz}} \quad (2)$$

$$R_{\text{th,Übergang}} = \frac{\Delta T * A}{\dot{Q}} - \frac{\Delta z_{\text{Quarz}}}{\lambda_{\text{Quarz}}} \quad (3)$$

Der thermische Gesamtwiderstand (Gleichung 2) für die Referenzmessung setzt sich aus den Wärmeübergangswiderständen und dem Widerstand der Quarzplatte zusammen. Mit den bekannten Materialparametern der Quarzplatte und dem mittels des Berechnungsmodells bestimmten thermischen Gesamtwiderstand wird $R_{\text{th,Übergang}}$ in Gleichung 3 bestimmt. Dabei werden die Wärmeübergangswiderstände an der Ober- und Unterseite der Quarzplatte zu einem Wert zusammengefasst. Dieser Übergangswiderstand wird später zur Berechnung der unbekannt thermischen Parameter der Lithiumzellen verwendet. Eine Voruntersuchung mit verschiedenen Anpressdrücken und Referenzmaterialien zeigte eine gute Wiederholbarkeit der Referenzmessung. Die Übertragung des Übergangswiderstands auf andere Plattenmaterialien/Prüfkörper ist dadurch gegeben.

3.2. Vermessung von Pouch-Zellen

Die zu untersuchenden Lithiumzellen basieren auf zwei unterschiedlichen Zellenkonzepten. Zum einen wird eine käuflich erhältliche Lithium-Polymer-Zelle des Herstellers Jauch vom Typ 504783P verwendet, welche mit 3,7 V Spannung und 8,14 Wh Kapazität angegeben wird. Zum anderen wird eine am Technologiezentrum Energie gefertigte Zelle mit einer NCM111-Kathode und einer Graphit-Anode verwendet. Um fertigungsbedingte Oberflächenunebenheiten auszugleichen und eine gleichmäßige Anbindung an das Prüfsystem gewährleisten zu können, wird der zu vermessende Akkumulator in Silikon vergossen.

3.3. Datenauswertung- und Kompensation

Da das Einbringen der Silikonschicht trotz Sorgfalt während des Vergussprozesses zu einer Änderung der thermischen Parameter führt, muss auch hier eine Berücksichtigung, bzw. eine Korrektur erfolgen. Dieser Prozess wird nachfolgend erläutert.

Betrachtet man das geschichtete Modell des Prüfstands (vgl. Abbildung 1), so erkennt man, dass der thermische Gesamtwiderstand der Batteriemessung aus vielen Einzelwiderständen zusammengesetzt ist. Er besteht aus dem in einer Referenzmessung bestimmten Übergangswiderstand, dem jeweiligen Widerstand der Silikonschichten und dem thermischen Widerstand der eigentlich zu vermessenden Batteriezelle. Der konstruktive Aufbau des Prüfstands und die thermischen Randbedingungen erlauben es, die Widerstände in Form einer eindimensionalen Reihenschaltung zu betrachten. Aus dieser Überlegung folgt Gleichung (4).

$$R_{th \text{ Batterie}} = \frac{\Delta T * A}{\dot{Q}} - R_{th \text{ Übergang}} - \frac{\Delta z_{\text{Silikon}}}{\lambda_{\text{Silikon}}} \quad (4)$$

Damit kann der thermische Widerstand der Batterie bestimmt werden.

$$\lambda_{\text{Batterie}} = \frac{\Delta z_{\text{Batterie}}}{R_{th \text{ Batterie}}} \quad (5)$$

Über die bekannte Batteriedicke und den thermischen Widerstand wird die Wärmeleitfähigkeit (Gleichung 5) der Batterie ermittelt.

$$a = \frac{\lambda_{\text{gesamt}}}{\bar{c}_p \bar{\rho}} \quad (6)$$

$$\bar{c}_p = \frac{\lambda_{\text{Batterie+Silikon}}}{\bar{\rho}_{\text{gesamt}} a} \quad (7)$$

Über die Temperaturleitfähigkeit a aus Gleichung 6 kann die mittlere Wärmekapazität der Zell/Silikoneinheit nach Gleichung 7 berechnet werden. Anschließend kann über Gleichung 8 der Einfluss der Silikoneinbettung korrigiert werden, sodass die einflusskompensierte Wärmekapazität der Zelle bestimmt werden kann.

$$c_p \text{ Batterie} = \frac{\bar{c}_p \bar{\rho} - c_p \text{ Silikon} \rho_{\text{Silikon}} \frac{d_{\text{Silikon}}}{d_{\text{gesamt}}}}{\rho_{\text{Batterie}} \frac{d_{\text{Batterie}}}{d_{\text{gesamt}}}} \quad (8)$$

Der gesamte Kompensations- und Berechnungsprozess ist noch einmal in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

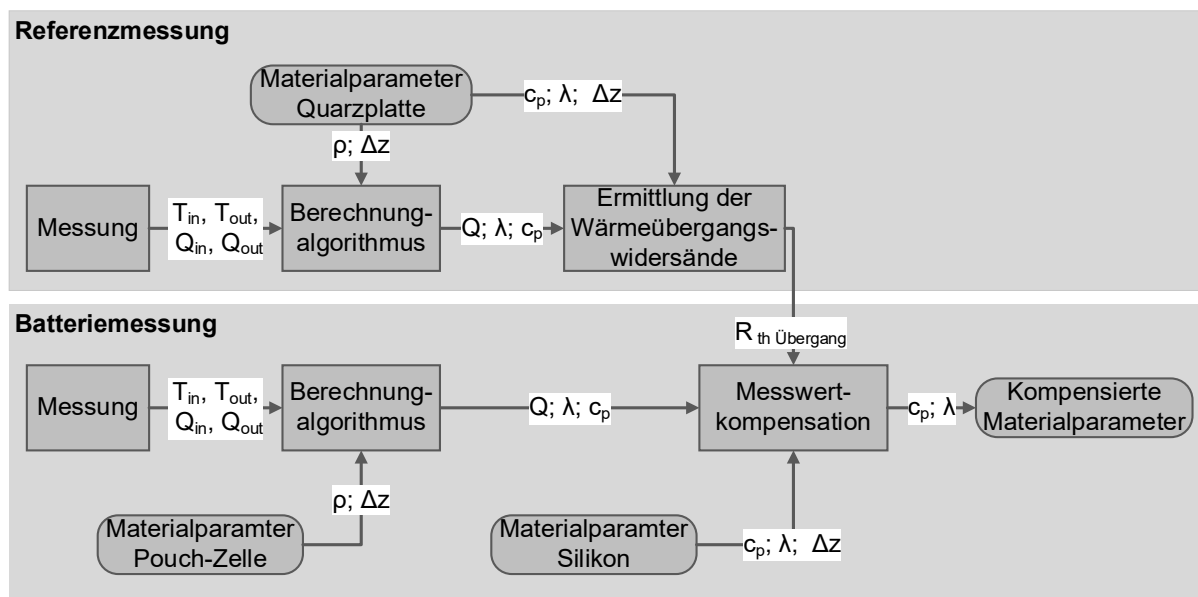


Abb. 2: Schematische Prinzipdarstellung der Gesamtprozedur

4. Messergebnisse

4.1. Messergebnisse der Referenzmessung

Zunächst werden die Messergebnisse der Referenzmessung betrachtet. In Abb. 3 sind die Messergebnisse einer exemplarisch ausgewählten Referenzmessung mit einer Quarzplatte dargestellt. Die über alle korrespondierenden Messstellen gemittelten Oberflächentemperaturen sind in rot und blau mit durchgehender Linie dargestellt. Der Streubereich der einzelnen Temperaturmessungen beträgt ca. $0,6 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Plattenoberseite und ca. $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Plattenunterseite.

Die ein- und abgehende Wärmestromdichte sind ebenfalls im Diagramm rot, bzw. blau, gestrichelt dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der eingehende Wärmestrom (rot) nach etwa 12 min in den Beharrungszustand geht, während der abgeführte Wärmestrom (blau) erst nach ca. 14 min in jenen übergeht. Dieses Verhalten ist durch den sich aufheizenden Prüfkörper erklärbar, welcher als Trägheitsglied auf den sich einstellenden Abfuhrwärmestrom wirkt. Grundsätzlich ist die Differenz der Flächen unterhalb der Wärmeströme im Zeitverlauf ein Maß für die aufgenommene Energie und somit für die Wärmekapazität. Die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst die Steigung der Wärmestromverläufe. Die Differenz zur initialen Referenzwärmestromdichte der Heizmatte von 400 W/m^2 kann durch Wärmeverluste in vertikaler Richtung erklärt werden. Diese haben aufgrund der beidseitigen Messung der Wärmestromdichte keinen Einfluss auf die Berechnung.

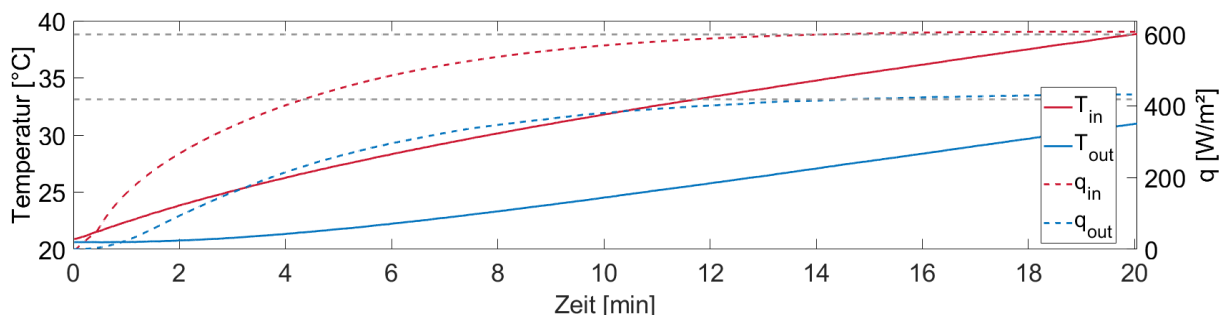


Abb. 3: Ein- und abgeführte Wärmestromdichte und Temperatur im Zeitverlauf

4.2. Kalibriermessung mit Hilfe der Quarzplatte

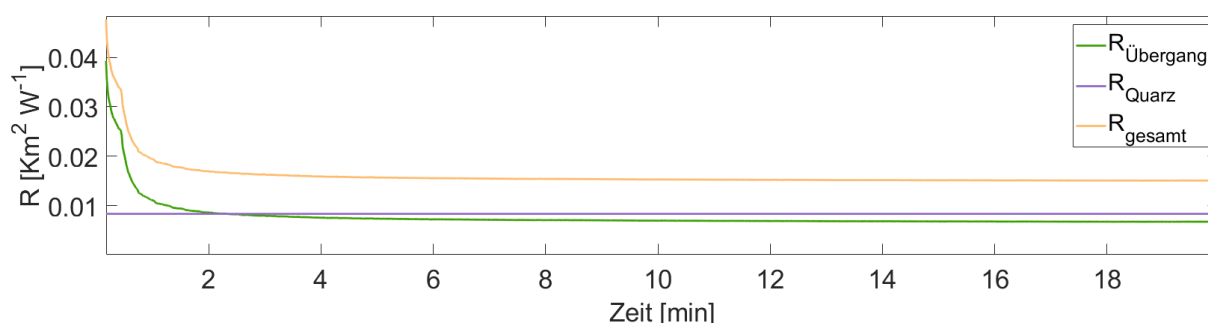


Abb. 4: Kalibriermessung – Bestimmung der Wärmeübergangswiderstände

Mit den bekannten Materialparametern der Quarzplatte $\lambda = 1,2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ und $c_p = 980 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ kann im Vergleich zu den gemessenen Werten auf die Wärmeübergangswiderstände bei einem bestimmten Anpressdruck geschlossen werden, um so wie oben dargestellt auf die thermischen Parameter des Prüfkörpers schließen zu können. In Abbildung 4 sind die zeitlichen Verläufe der gemessenen und theoretisch bestimmten, bzw. berechneten Wärmeübergangswiderstände dargestellt. Der dargestellte Übergangswiderstand (berechnet nach Gleichung 3) für jeden Zeitschritt und der Gesamtwiderstand sind die Basiseingabeparameter für das thermische Modell zur Bestimmung der thermischen Plattenparameter.

In Tabelle 1 werden die vor den Versuchen bekannten thermischen, gravimetrischen und geometrischen Eigenschaften der untersuchten Prüfkörper dargestellt.

Die thermischen Parameter der Batteriezellen sind vorab nicht bekannt (Da die Bestimmung dieser Parameter bei Batteriezellen sehr schwierig ist, stellen Hersteller meist keine Daten oder Wertebereiche zur Verfügung.).

	Batterie TZE	Batterie Jauch	Vergusssilikon [1]	Quarz
z [mm]	3	4,8	2x 1	10
ρ [kg/m ³]	1828	1985	1120	2200
λ [W/(m*K)]	k.A.	k.A.	0,22	1,2
c_p [J/(kg*K)]	k.A.	k.A.	1480	980

Tab. 1: Eigenschaften der betrachteten Prüfkörper

4.3. Messung der thermischen Zellparameter

In Abbildung 5 sind exemplarische Messdaten für eine Untersuchung mit der im Technologiezentrum Energie (TZE) aufgebauten Zelle mit NCM111-Kathode und Graphit-Anode dargestellt. Durch das beschriebene Kompensationsverfahren wird eine Wärmeleitfähigkeit von ca. 0,4 W/m K ermittelt (unkompensierter Messwert ca. 0,2 W/m K). Bei der Wärmekapazität liefert das Kompensationsverfahren einen Wert von 520 J/kg K (unkompensierter Messwert 800 J/kg K). Die Kompensation umfasst dabei sowohl die besprochenen thermischen Übergangswiderstände, als auch den Einfluss der Silikoneinbettung. Die Verläufe der kompensierten und gemessenen Werte im Vergleich zeigen, dass es über den gesamten zeitlichen Verlauf zu einer Verschiebung bzw. einem Versatz zwischen den Werten kommt.

Als Wärmekapazitätswert (Abb. 5, rechts) wurde der Maximalwert angesetzt (Zeitpunkt ca. 5 min). Der anschließende Abfall steht im Zusammenhang mit zunehmenden Energie- und Wärmeverlusten.

Der in Abbildung 6 dargestellte Vergleich zu in aktueller Literatur auffindbaren Wärmeleitfähigkeiten (links) von Akkuzellen zeigt eine gute Übereinstimmung.

Der aus den Literaturdaten ermittelte Erwartungswert liegt hier bei ca. 0.6 W/m K und wird für beide Akkuzellen annähernd erreicht. Ein etwas anderes Bild zeigt sich, wenn die Wärmekapazität beider Zellen im Vergleich zur Literatur betrachtet wird. Hier werden zu niedrige Werte ermittelt, besonders für die Messreihen der Jauch-Zelle scheinen hier noch Einflüsse vorhanden zu sein, welche aktuell nicht berücksichtigt worden sind. Die Berechnung der Wärmekapazität reagiert sehr empfindlich auf radiale Verlustwärmeströme in x- und y-Richtung. Hierfür sind weitere Untersuchungen und Verbesserung des Verfahrens erforderlich.

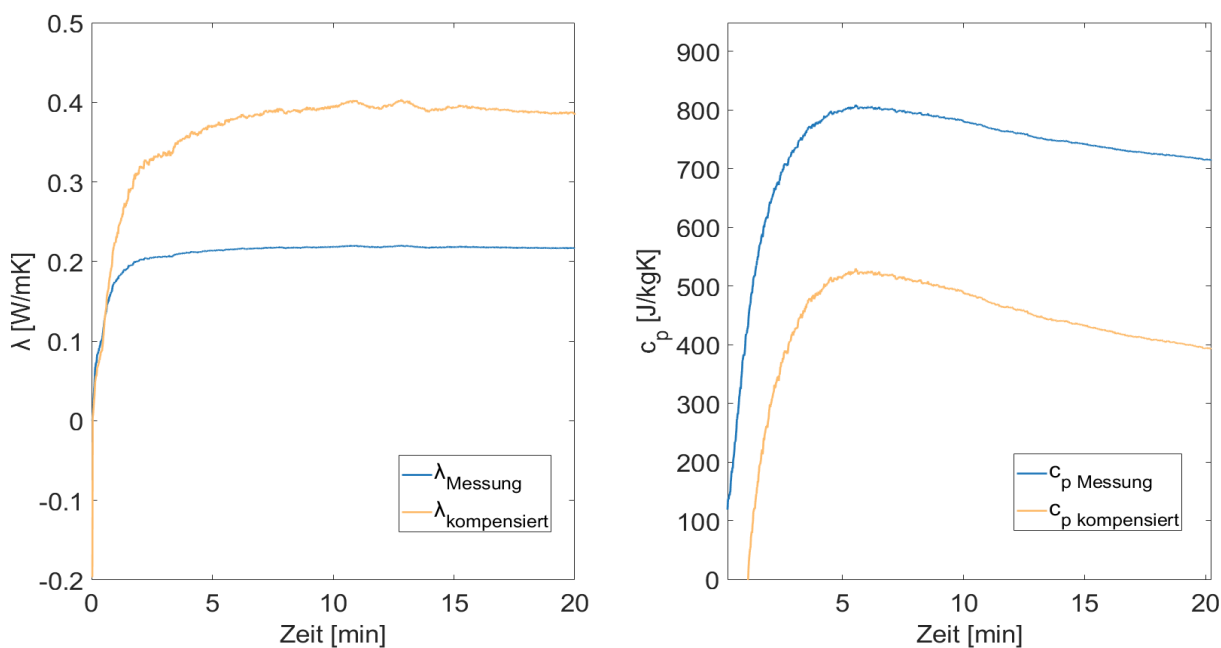


Abb. 5: Messergebnisse der „TZE“-Zelle Wärmeleitfähigkeit (links) und Wärmekapazität (rechts) im Zeitverlauf

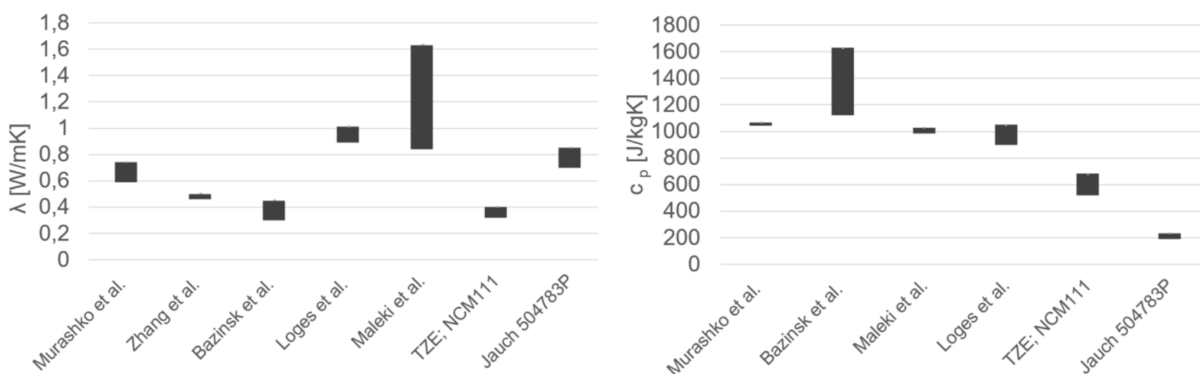


Abb. 6: Wärmeleitfähigkeit (links) und Wärmekapazität (rechts) im Vergleich zu Literaturdaten [4,5,6,7,9]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Versuchsaufbau in Kombination mit einem thermischen Modell zur nicht invasiven Messung von Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Mithilfe von Quarzglas wurden Referenzmessungen zur Kalibrierung des Versuchsaufbaus durchgeführt, welche eine Kompensation von Störeinflüssen auf die Messung ermöglichen. Das Kompensationsverfahren wird für die Vermessung von zwei Lithiumzellen angewendet. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt vergleichbare Messwerte für die Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmekapazität liegt jedoch unter dem literaturbasierten Erwartungswert. Effekte bezüglich des Einflusses von

Verlustwärmeströmen auf die Berechnung der Wärmekapazität der Prüfkörper müssen in weiteren Untersuchungen bewertet werden.

Literatur

- [1] Napierala, Artur: Kontaktieren von stromtragfähigen Silikon-Bauelementen. Dissertation, Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, 2010.
- [2] Crabtree, George; Kócs, Elizabeth; Trahey, Lynn: The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond. In: MRS Bulletin, vol. 40, n° 12, 2015; pp. 1067-1078.
- [3] Ling, Ziyue; Wang, Fangxian; Fang, Xiaoming; Gao, Xuenong; Zhang, Zhengguo: A hybrid thermal management system for lithium ion batteries combining phase change materials with forced-air cooling. In: Applied Energy, vol. 148, 2015, pp. 403-409.
- [4] Loges, André; Herberger, Sabrina; Seegert, Philipp; Wetzel, Thomas: A study on specific heat capacities of Li-ion cell components and their influence on thermal management. In: Journal of Power Sources, vol. 336, 2016, pp. 341-350, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.049.
- [5] Loges, André; Herberger, Sabrina; Werner, Daniel; Wetzel, Thomas: Thermal characterization of Li-ion cell electrodes by photothermal deflection spectroscopy. In: Journal of Power Sources, vol. 325, 2016, pp. 104-115, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.082.
- [6] Maleki, Hossein; Wang, Hsin; Porter, Wally; Hallmark, Jerry: Li-Ion polymer cells thermal property changes as a function of cycle-life. In: Journal of Power Sources, vol. 263, 2014, pp. 223-230.
- [7] Murashko, K. A.; Mityakov, A. V.; Pyrhönen, J.; Mityakov, V. Y.; Sapozhnikov, S. S.: Thermal parameters determination of battery cells by local heat flux measurements. In: Journal of Power Sources, vol. 271, 2014, pp. 48-54, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.117.
- [8] Rao, Zhonghao; Wang, Qingchao; Huang, Congliang: Investigation of the thermal performance of phase change material/mini-channel coupled battery thermal management system. In: Applied Energy, vol. 164, 2016, pp. 659-669, DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.12.021.
- [9] Zhang, Jianbo; Wu, Bin; Li, Zhe; Huang, Jun: Simultaneous estimation of thermal parameters for large-format laminated lithium-ion batteries. In: Journal of Power Sources, vol. 259, Jun. 2014.
- [10] Gackstatter, F.; Huber K.; Roediger T.: Ein neuartiges Atomlagenthermosäulen-basiertes Sensorsystem für hochzeitaufgelöste Wandwärmestrommessungen. Tagungsband 2. Symposium Elektronik und Systemintegration ESI 2020. Landshut, 2020, S. 92-100.

Kontakt

Prof. Dr.-Ing. Tim Rödiger

Fachgebiet: Strömungsmechanik, Wärmeübertragung & Energietechnik

Hochschule Landshut

Fakultät Maschinenbau

Am Lurzenhof 1

84036 Landshut

E-Mail: tim.roediger@haw-landshut.de