

# Kalorimetrie für Lithium-Ionen-Batterien

C. Ziebert, D. M. Cupid, H. J. Seifert

Karlsruher Institut für Technologie,  
Institut für Angewandte Materialien (IAM-AWP),  
Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Aufladbare elektrochemische Energiespeicher bieten kurz- und mittelfristig das größte Potential beim Antrieb von Elektrofahrzeugen (EV) und Plug-In Elektrohybridfahrzeugen (PHEV). In diesem Zusammenhang spielen gegenwärtig Untersuchungen zu Lithium-Ionen-Batterien (LIB) eine herausgehobene Rolle. Hierbei sind kalorimetrische Messungen die Grundlage für ein gezieltes thermisches Management beim regulären und irregulären Betrieb der Batterien sowie bei mechanischen Einwirkungen (Unfällen). Sie unterstützen damit das Systemdesign für die Gewährleistung des sicheren LIB-Betriebs.

Batterie-Kalorimeter (Accelerating Rate Calorimeter, ARC) sind geeignet, die thermischen Effekte (Temperaturen und Temperaturraten) und die Wärmeeffekte (Wärmeentwicklung, Wärmeübertragung) einzelner Zellen und von Batterien beim Laden und Entladen quantitativ zu ermitteln. Hierzu werden die Kalorimeter mit Batterie-Zyklierern kombiniert und somit die Einstellung verschiedener Lastprofile ermöglicht. Die Umgebungstemperaturen können entsprechend den möglichen Betriebsbedingungen variiert werden. Darüber hinaus sind Untersuchungen unter adiabatischen Bedingungen möglich. Durch Messungen der spezifischen Wärmekapazitäten der Zellen und durch Ermittlung spezifischer Kalorimeter-Kenngrößen werden die Wärmeeffekte beim Betrieb der Zellen quantitativ bestimmt. Die Temperatur- und Wärmeprofile werden durch reversible (Entropieterme) und irreversible Einflüsse (ohmsche Widerstände; Seitenreaktionen) bei gegebenen Belastungszuständen der Zellen beeinflusst. Insbesondere bei höheren Temperaturen finden auch Zellreaktionen statt, die zu einem Effizienzverlust und zu einer Alterung der Zellen führen können. Kalorimetrische Untersuchungen erlauben die exakte Quantifizierung solcher Effekte. Die Batterie-Kalorimeter können im sog. "Heat Wait Seek" Betrieb auch für die Charakterisierung exothermer Effekte verwendet werden, die zu unkontrollierbaren Reaktionen (thermal runaway) führen können.

Für die thermodynamische Charakterisierung der die Zellen aufbauenden Aktivmaterialien werden die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und die Hochtemperatur-Einwurf-Lösungskalorimetrie (Tian-Calvet-Kalorimeter) verwendet. Die gemessenen Wärmekapazitäten sowie die Umwandlungs- und Bildungs-Enthalpien sind wichtige Eingangsdaten für thermodynamische Computer-Berechnungen von LIB-relevanten Phasendiagrammen (CALPHAD). Hieraus können die Bedingungen für die gezielte und reproduzierbare Herstellung der Aktivmaterialien durch Hochtemperatur-Synthesemethoden ermittelt werden.