



Aufbau und Kalibrierung eines isothermen Kalorimeters zur Untersuchung der Wärmefreisetzung beim Zyklieren von Lithium-Ionen Zellen

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums
Umwelt- und Bioressourcenmanagement

eingereicht von
Dominik Schallauer, BSc
Matr. Nr.: 01240426

Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik
Institut für Verfahrens- und Energietechnik
Betreuer:
Dipl.-Ing. Dr. David Wöß
Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Tobias Pröll

Wien, Februar 2020

Eidesstattliche Erklärung¹

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

.....

Dominik Schallauer

¹<https://boku.ac.at/studienservices/themen/infos-studienabschluss/abschlussarbeiten/vorschlaege-fuer-eidesstattliche-erklaerungen>

Vorwort und Danksagung

Ich danke David Wöß und Tobias Pröll für die Möglichkeit mein Masterstudium mit dieser Arbeit abzuschließen und für ihre große Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit.

Bei Gerhard Hofer und Florian Pröll möchte ich mich für ihre Hilfe beim Aufbau des Teststands und bei der Python-Programmierung bedanken.

Abschließend danke ich meinen Eltern und meiner Großmutter, die mir das Studium ermöglicht haben.

Abstract

Battery-electric vehicles can play an important role in the transition to a more efficient and sustainable transport system. Detailed understanding of battery's thermal characteristics is crucial, since battery performance and cell ageing are closely linked to their operating temperature.

This work summarizes origins of heat while cycling and develops a calorimetric method, to estimate heat generation of different Lithium-Ion cells at different charging and discharging rates. Using a thermoelectric cooler to maintain a certain temperature inside the calorimetric chamber allows to determine the battery's heat generation.

The experimental setup can be used to show general correlations for longer periods, but is not suitable for determination of dynamic heat generation, for example while simulating realistic drive cycles.

Kurzfassung

Batterieelektrische Fahrzeuge können einen wesentlichen Beitrag zu einer effizienteren und nachhaltigeren Gestaltung des Verkehrssystems leisten.

Ein genaues Verständnis der thermischen Zusammenhänge in den Batteriezellen ist dabei von besonderer Bedeutung, da sich die Temperatur wesentlich auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von Lithium-Ionen Zellen auswirkt.

Diese Arbeit fasst die Ursachen der Wärmefreisetzung beim Laden und Entladen von Lithium-Ionen Zellen zusammen und beschreibt den Aufbau eines Teststands, der es ermöglicht, die Wärmefreisetzung experimentell zu bestimmen. Mithilfe eines Peltier-Elements wird die Temperatur in einem Isolierbehälter, in dem die Zelle zykliert wird, konstant gehalten und damit indirekt auf die von der Zelle bei verschiedenen Lade- und Entladeraten freigesetzte Wärme rückgeschlossen.

Der in dieser Arbeit beschriebene Aufbau kann die prinzipiellen Zusammenhänge bei konstanten Lade- und Entladeströmen über längere Zeiträume aufzeigen, ist jedoch nicht zur Ermittlung dynamischer Wärmefreisetzung, etwa bei der Simulation realer Fahrzyklen, geeignet.

Nomenklatur

A	Austauschfläche	[m ²]
C_w	Wärmekapazität	[J/K]
I	elektrischer Strom	[A]
k	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/(m ² ·K)]
K_D	Verstärkungsfaktor des D-Gliedes	
K_I	Verstärkungsfaktor des I-Gliedes	
K_{Rkrit}	Kritische Reglerverstärkung	
K_R	Verstärkung des P-Anteils	
$P_{el,Peltier}$	elektrische Leistung Peltier-Element	[W]
P_{ges}	Summe elektrische Leistung Pumpe und Hochleistungswiderstand im Isolierbehälter	[W]
R^2	Bestimmtheitsmaß	
r_{xy}	Pearson-Korrelationskoeffizient	
t	Zeit	[s]
T_{Bad}	Temperatur im Kälte-Wärmebad	[°C]
T_D	Zeitkonstante des D-Gliedes	
T_{inbot}	Temperatur im Isolierbehälter	[°C]
T_{inpel}	Temperatur innerer Kühlkörper	[°C]
T_{in}	Mittelwert von T_{inbot} und T_{inpel}	[°C]
T_I	Zeitkonstante des I-Gliedes	
T_{krit}	Kritische Periodendauer	[s]
U	elektrische Spannung	[V]
$W_{elchem.}$	Energieumsatz der elektrochemischen Reaktion	[Wh]
$W_{Entl.}$	elektrische Arbeit Entladevorgang	[Wh]
W_{Laden}	elektrische Arbeit Ladevorgang	[Wh]
W_{pel}	elektrische Arbeit Peltier-Element	[Ws]

Q	Wärmemenge	[Wh]
\dot{Q}_0	Wärmestrom Peltier-Element innen	[W]
\dot{Q}_1	Wärmestrom Peltier-Element außen	[W]
\dot{Q}_{diss}	Freigesetzter Wärmestrom	[W]
\dot{Q}_w	Übertragener Wärmestrom	[W]
\dot{Q}_{Zelle}	Abwärmleistung einer Zelle	[W]

Abkürzungsverzeichnis

ARC	Accelerating rate calorimetry
C-Rate	Faktor der Nennkapazität als Lade-/oder Entladestrom
CCCV	Constant current constant voltage (Konstantstrom- und Konstantspannungsladeverfahren)
FEC	Fluor-Ethylencarbonat
I ² C	Inter-Integrated Circuit
IHC	Isothermal heat conduction calorimetry
LFP	Lithium-eisenphosphat
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential-Regler
SEI	Solid Electrolyte Interface
SOC	State of charge
TEC	Thermoelectric cooler
TEG	Thermoelectric generator
VEC	Vinyl-Ethylencarbonat
VC	Vinylen-carbonat

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	2
2.1 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen Zellen	2
2.1.1 Anodenmaterial	3
2.1.2 Kathodenmaterial	4
2.1.3 Elektrolyt	4
2.1.4 Separator	6
2.2 Wärmefreisetzung beim Zyklieren	6
2.3 Einflussfaktoren auf die Wärmeentstehung	9
2.4 Methoden zur Bestimmung der Wärmeerzeugung	10
2.4.1 Adiabatische Kalorimetrie (Accelerating rate calorimetry - „ARC“) .	10
2.4.2 Isotherme Wärmeleitungskalorimetrie (isothermal heat conduction calorimetry - „IHC“)	13
3 Methoden	15
3.1 Versuchsaufbau	16
3.1.1 Isolierbehälter	17
3.1.2 Peltier-Element (Seebeck und Peltier-Effekt)	20
3.1.3 Messaufbau und Datenaufzeichnung	22
3.2 Bestimmen der Reglereinstellwerte	28
3.2.1 PID Regler	29
3.2.2 PI Regler	32
3.2.3 Fuzzy-Regler	33
3.3 Auswahl der Zellen	35
3.4 Laden und Entladen der Zellen	36
3.4.1 Batteriedatenbank	37
3.4.2 Erstellen eines Prüfplans	37
3.4.3 Messdaten exportieren	38

4 Ergebnisse und Diskussion	39
4.1 Ergebnisse der Vorversuche mit Hochleistungswiderstand	39
4.2 Elektrische Parameter der Entlade- und Ladevorgänge	41
4.2.1 Spannungs-Kennlinien der Entladevorgänge	42
4.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinien der Ladevorgänge	43
4.3 Bestimmung der Wärmefreisetzung beim Zyklieren	46
4.3.1 Durchschnittliche Abwärmeleistung	47
4.3.2 Vergleich der elektrischen Arbeit und der freigesetzten Wärmemengen	49
4.4 Vergleich des Wirkungsgrads	51
5 Schlussfolgerung und Ausblick	53

1 Einleitung

Städtische Räume wachsen weltweit. Bis 2050 werden 67% der Weltbevölkerung in urbanen Räumen leben (Audenhove et al., 2014). In der europäischen Union sind es schon heute 3/4 der Bewohner und etwa 85% der Bruttoinlandsprodukte werden dort erwirtschaftet. Verkehr und Logistik nehmen dabei eine Schlüsselrolle zur Erbringung dieser ökonomischen Wertschöpfung ein (European Commission, 2017). Dabei zeigt sich, dass sich das Transportaufkommen etwas langsamer, aber weitgehend proportional zu einem wachsenden Bruttoinlandsprodukt erhöht. Den größten Anteil an der Inlandsgüterverkehrsleistung in der EU nimmt der Verkehrsträger Straße ein. Bis 2017 ist sein Anteil kontinuierlich auf 76,7% gewachsen (eurostat, 2019).

Bewertet man die externen Kosten, die das derzeitige Verkehrssystem verursacht, durch Indikatoren für Stau, Unfälle, Luftverschmutzung, Lärm und CO₂ Emissionen monetär, so ergeben sich alleine für die städtischen Räume in der EU Kosten von etwa 230 Milliarden Euro jährlich (European Commission DG Move, 2013).

Mit dem Weißbuch zum Verkehr (Europäische Kommission, 2011) hat sich die Europäische Union, neben dem vollständigen Verzicht auf mit konventionellem Kraftstoff betriebenen PKW bis 2050 im Stadtverkehr, das ambitionierte Ziel einer „im Wesentlichen CO₂-freien Stadtlogistik in größeren städtischen Zentren bis 2030“ gesetzt. Besonders in urbanen Räumen können Elektrofahrzeuge, die ihre Energie aus Batterien, Wasserstoffspeicher oder Leitungen beziehen, einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion der negativen Auswirkungen des Verkehrs leisten (Umweltbundesamt GmbH, 2019).

Im Rahmen des Projekts MEGAWATT-Logistics werden Lösungen für die Umstellung von Flotten aus Diesel-LKWs auf eLKWs erarbeitet. Dabei werden von einem interdisziplinären Konsortium verschiedene Szenarien des Übergangs untersucht. Eines der Ziele des Projekts ist der Aufbau eines Batterieprüfstands, mit dem verschiedene Akkutechnologien im Hinblick auf die Modellierung ihrer Alterung überprüft werden können (Klima- und Energiefonds, 2019).

Durch ihre große Energiedichte, lange Lebensdauer und geringe Selbstentladungsrate werden bevorzugt Lithium-Ionen Zellen zur Energiespeicherung in batterieelektrischen Fahrzeugen verwendet. Niedrige oder hohe Temperaturen und ungleiche Temperaturverteilung sind wesentliche Faktoren, die sich auf ihre Leistungsfähigkeit, Sicherheit und Lebensdauer auswirken. Bei niedrigen Temperaturen (<0 °C) ist die Nutzung aufgrund des hohen Innenwiderstands der Zelle eingeschränkt, bei hohen Temperaturen (>40 °C) altert die Zelle wesentlich schneller. Eine zu hohe Hitzefreisetzung kann im schlimmsten Fall zum thermischen Durchgehen der Zelle führen (Lu et al., 2019).

Da bei batterieelektrischen Fahrzeugen das Batteriemodul in der Regel die teuerste Komponente des Fahrzeugs ist, ist es essentiell die thermischen Zusammenhänge, die zu einer Limitierung der Leistungsfähigkeit und zu beschleunigter Alterung führen, genau zu kennen. Dazu sollen mit dieser Arbeit folgende Fragen beantwortet werden:

- Durch welche Prozesse wird beim Zyklieren von Lithium-Ionen Zellen Wärme freigesetzt? Welche Methoden zur Ermittlung der Wärmefreisetzung kommen zum Einsatz?
- Wie kann ein Teststand zur kalorimetrischen Ermittlung der Wärmefreisetzung von Lithium-Ionen Zellen aufgebaut und kalibriert werden? Ist eine indirekte Messung der Wärmefreisetzung mittels Peltier-Element möglich?

2 Theoretischer Hintergrund

Von der Volta'schen Säule zur Lithium-Ionen Batteriezelle

Um das Jahr 1800 entwickelte Allesandro Volta eine Anordnung aus je einer metallischen Zink- und Kupferelektrode, die durch ein Elektrolyt getrennt sind und legte damit den Grundstein für die Entwicklung der Batterietechnik. Batteriezellen, die wiederaufgeladen werden können („*Sekundärzellen*“), wurden parallel von Wilhelm Josef Sinsteden (1854) und Raymond Louis Gaston Planté (1859) entwickelt. Später folgten die ersten Nickel-Cadmium Zellen (Waldemar Jungner, 1899) und Nickel-Eisen Zellen (Thomas Edison, 1901). Thomas Edison war es auch, der gemeinsam mit Henry Ford in dieser Zeit die Anwendung dieser Zellen für Elektrofahrzeuge vorantrieb. Schlussendlich haben sich diese aber mit dem Aufkommen von benzinbetriebenen Fahrzeugen nicht durchgesetzt (Thackery et al., 2012).

Die Entwicklung von Batteriezellen mit hoher Energie- und Leistungsdichte, wie sie heute im Bereich der Elektromobilität von hoher Bedeutung sind, wurde ursprünglich vor allem durch den Bedarf für portable elektronische Geräte vorangetrieben. 1990 kündigte die Sony Corporation eine Zelle mit LiCoO_2 Kathode und maßgeschneideter kohlenstoffhaltiger Anode an. Sie kam 1991 auf den Markt und wurde fortan *Lithium-ion battery* bzw. *LIB* genannt (Yoshio et al., 2010). Diese Zellen verbreiteten sich in den darauffolgenden Jahren durch die Anwendung in Mobiltelefonen, Videokameras und Laptops (Brandt, 1994). Die erste Generation von Lithium-Ionen Zellen erreichte Energiedichten von 200 Wh/dm^{-3} und 80 Wh/kg^{-1} , während durch konstante Weiterentwicklung heute Energiedichten von 560 Wh/dm^{-3} und 210 Wh/kg^{-1} und mehr erreicht werden können (Yoshio et al., 2010). Durch die Verwendung unterschiedlicher Anoden-, Kathoden- und Elektrolytmaterialien können Batteriezellen heute für die verschiedensten Anwendungsbereiche optimiert werden.

2.1 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen Zellen

Abbildung 1 zeigt den Aufbau einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen Zelle. Sie besteht aus zwei Elektroden, die als Wirtsgitter für die Lithium-Ionen dienen, einem ionenleitfähigen Elektrolyt und einem Separator, der die Elektroden voneinander isoliert (Leuthner, 2013). Beim Lade- und Entladevorgang wandern die Lithium-Ionen durch das Elektrolyt und werden in das Kristallgitter des Anoden- bzw. Kathodenmaterials eingelagert.

Wie im oberen Teil der Abbildung ersichtlich, hat in geladenem Zustand die Anode eine hohe Konzentration an Lithium und ein geringes Potential, die Kathode hingegen eine geringe Konzentration an Lithium und ein hohes Potential. Werden nun die beiden Elektroden durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden, fließen Elektronen von der Anode zur Kathode.

An der Anode findet ein Oxidationsprozess statt, bei dem Elektronen freigesetzt werden, während an der Kathode ein Reduktionsprozess stattfindet, bei dem Elektronen aufgenommen werden. Gleichzeitig findet der Ladungsausgleich durch den Austausch von Lithium-Ionen zwischen den beiden Elektroden statt. Beim Entladevorgang werden Lithium-Ionen durch das Elektrolyt von der Anode zur Kathode transportiert und dort im Kristallgitter des Aktivmaterials eingelagert. Beim Ladevorgang ist der Prozess genau umgekehrt, so dass die Lithium-Ionen von der Kathode zurück zur Anode wandern und dort eingelagert werden (Dahn und Ehrlich, 2011).

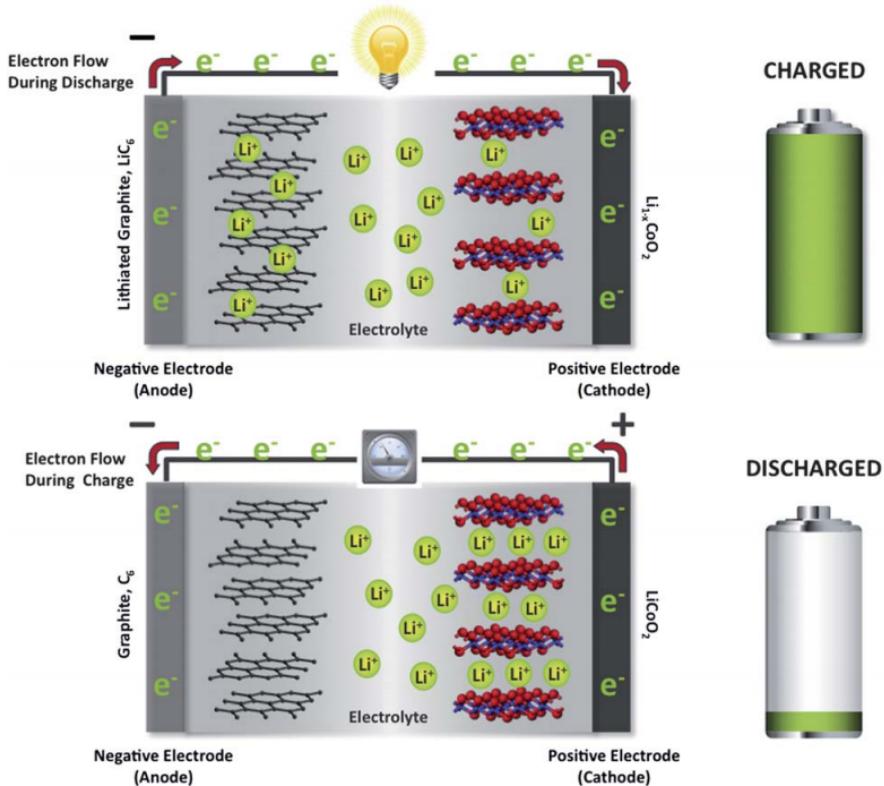


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Lithium-Ionen Zelle (Thackeray et al., 2012)

2.1.1 Anodenmaterial

In den Anfangszeiten der Entwicklung von Lithium-Ionen Zellen wurde Lithiummetall als Anodenmaterial verwendet. Die Nutzung von reinem Lithium als Anodenmaterial würde durch das niedrigst mögliche Potential die größtmögliche Zellspannung und eine Anode

mit höchster Energiedichte ermöglichen. Das Hauptproblem bei der Nutzung von Lithium als Anodenmaterial ist allerdings das Dentritwachstum an der Oberfläche des Metalls, was beim Durchstoßen des Separators zu einem Kurzschluss führt. Die weitere Forschung und Entwicklung in den 1970er bis 1980er Jahren hat schließlich bis zum Jahr 1991 zur kommerziellen Verwendung von Kohlenstoff basiertem Anodenmaterial geführt. Natürliches oder synthetisch hergestelltes Graphit ermöglicht die Einlagerung von Lithium Ionen in einem stabilen Zustand, während das Reaktionspotential ähnlich hoch wie dem von reinem Lithium bleibt (Park, 2012). Heute wird in vielen kommerziell vertriebenen Zelltypen synthetisches oder natürliches Graphit als Anodenmaterial verwendet, da es in ausreichender Menge zu günstigen Preisen verfügbar ist.

2.1.2 Kathodenmaterial

Das Kathodenmaterial ist die Quelle aller aktiven Lithium Ionen in einer Lithium-Ionen Zelle. Um also eine Zelle mit großer Kapazität herzustellen, muss das Kathodenmaterial bei der Herstellung eine möglichst große Menge Lithium beinhalten.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften verschiedener Kathodenmaterialien. Lithium-Cobalt-Oxid (*LCO*) ist das am weitesten verbreitete Kathodenmaterial und bietet eine gute spezifische Kapazität von 155 mAh/g und eine mittlere Spannung von 3,9V gegenüber Lithium Dahn und Ehrlich (2011). Allerdings ist das beinhaltete Cobalt teuer und LCO Kathoden gelten als unsicher, da bei einer Überladung Sauerstoff aus der Kathode freigesetzt werden kann, der mit dem organischen Elektrolyten unter Flammenbildung oder explosionsartig reagieren kann (Graf, 2013).

Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (*NMC*) Kathoden bieten praktisch gleichwertige Kennzahlen, haben aber zudem den Vorteil, dass sie günstiger sind und bei Überbelastung thermisch stabiler sind. Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (*NCA*) Kathoden sind günstiger und leichter (höhere spezifische Kapazität), sind aber nur unwesentlich sicherer als LCO Kathoden. Lithium-Mangan-Oxid (*LMO*) Kathoden sind sicherer, weisen aber eine schlechte Stabilität bei hohen Temperaturen auf und haben eine begrenzte Lebensdauer (Dahn und Ehrlich, 2011). Lithium-Eisen-Phosphat (*LFP*) Kathoden sind sehr sicher, haben jedoch eine niedrige mittlere Spannung gegenüber Lithium. Für Anwendungen im großtechnischen Maßstab empfehlen sich am ehesten NMC und LFP Kathoden (Vuorilehto, 2013).

2.1.3 Elektrolyt

Das Elektrolyt ermöglicht den Austausch von Lithium Ionen zwischen Anode und Kathode. Es besteht aus einem Leitsalz, einem Lösungsmittel, das Lithium-Salze in ausreichend hoher Konzentration aufnehmen kann, und Additiven.

Als *Leitsalz* wird im Großteil aller Lithium-Ionen Zellen Lithium-Hexafluorophosphat ($LiPF_6$) verwendet. Es ist hoch leitfähig, elektrochemisch bis >4,8V gegen Li/Li⁺ stabil und ver-

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Kathodenmaterialien (verändert nach Dahn und Ehrlich (2011))

	Zusammensetzung	Spezifische Kapazität [mAh/g]	Mittlere Spannung gegenüber Li bei C/20 [V]	Kommentar
LCO	LiCoO_2	155	3,9	Weiterhin am meisten verbreitet. Cobalt ist teuer.
NMC	$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$	140-180	$\approx 3,8$	Sicherer und weniger teuer als LCO. Kapazität hängt von der oberen Spannungsgrenze ab.
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	200	3,73	Ungewöhnlich so sicher wie LCO. Hohe Kapazität.
LMO	LiMn_2O_4	100-120	4,05	Preiswert, sicherer als LCO, schlechte Stabilität bei hohen Temperaturen (aber Verbesserung durch Forschung u. Entwicklung)
LFP	LiFePO_4	160	3,45	Synthese in einem Inertgas führt zu höheren Prozesskosten. Sehr sicher. Geringe volumetrische Energiedichte.
	$\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$	275	3,8	Hohe spez. Kapazität, noch in Entwicklung, geringe Hochstromfähigkeit
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	130	4,6	Erfordert einen Elektrolyten, der sehr stabil bei hoher Spannung ist

hindert zudem die Aluminiumkorrosion des Stromableiters der Kathode. Nachteile von LiPF_6 sind die chemische und thermische Instabilität (Zersetzung zu Lithiumfluorid (LiF) und Phosphorpentafluorid (PF_5)) und dass es bei Kontakt mit Wasser zu Flussäure reagiert. Bei Verwendung in Elektrolyten auf organischer Carbonatbasis zersetzt sich LiPF_6 ab Temperaturen von 70°C.

Als *Lösungsmittel* kommen heute vor allem Kohlensäureester (Carbonate) zum Einsatz. Meist werden zyklische Carbonate (hohes Dipolmoment, moderate Viskosität) mit offenkettigen Carbonaten (moderates Dipolmoment, niedrige Viskosität) gemischt, um die Viskosität des Lösungsmittels einzustellen.

Additive im Elektrolyt spielen mit steigenden Anforderungen an Lithium-Ionen Batterien eine entscheidende Rolle. Hauptsächlich sollen sie die Bildung der „Solid Electrolyte Interface“ (SEI) Schicht zwischen der Anode und dem Elektrolyt optimieren, da diese erhebliche Auswirkungen auf die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der Zelle hat. Das Grundprinzip dabei ist, dass das Additiv elektrochemisch reaktiver als alle anderen Elektrolytbestandteile ist. Beim ersten Ladevorgang bildet es dadurch bereits eine SEI Schicht bevor andere Bestandteile des Lösungsmittels reagieren können.

Das in kommerziellen Zellen am häufigsten zum Einsatz kommende Additiv ist Vinylencarbonat (*VC*). Zu möglichen Alternativen zählen Fluor-Ethylencarbonat (*FEC*) oder Vinyl-Ethylencarbonat (*VEC*).

Lange Zeit hat sich die Beigabe von Additiven auf die Optimierung der SEI Schicht an der Anode fokussiert, aber die Entwicklung von 5V Kathodenmaterialen zur Herstellung von Zellen mit höherer Energiedichte schafft eine ähnliche Situation an der Kathode, da davon auszugehen ist, dass es kein Elektrolyt gibt, das bei 5V gegen Li/Li⁺ stabil ist. Abhilfe könnte ein ähnlicher Ansatz wie der bei der SEI Bildung an der Anode sein, also das Beigeben von Additiven die oxidativ zersetzt werden und die Kathode passivieren (Hartnig und Schmidt, 2013).

2.1.4 Separator

Der Separator muss die physische Trennung von Anode und Kathode gewährleisten, um einen Kurzschluss zu vermeiden, muss aber auch einen freien Ionentransport für den Ladungsausgleich ermöglichen. Für Lithium-Ionen Zellen kommen meistens Separatoren auf Polyolefinbasis mit einer Dicke von weniger als $25\mu m$ zum Einsatz. In diese werden submikrometergroße Öffnungen eingebracht, um eine Porosität und Porenstruktur zu erreichen. Separatoren dieser Art kommen in den meisten Lithium-Ionen Zellen auf dem Consumer-Markt zum Einsatz, haben aber Einschränkungen bei der Sicherheit von Verbünden großformatiger Zellen wie sie in der Elektromobilität zu Einsatz kommen. Teilweise kann die Sicherheit des Separators durch anorganische/organische Beschichtungen verbessert werden. Ein Beispiel dafür ist die Technologie „Safety reinforced separator“ (*SRS*), die in kommerziell erhältlichen Fahrzeugen eingesetzt wird (Weber und Roth, 2013).

2.2 Wärmefreisetzung beim Zyklieren

Während dem Lade- und Entladevorgang nehmen Akkuzellen Energie in Form von elektrischer Arbeit und Wärme auf, bzw. geben sie ab (Geder et al., 2015).

Der Ursprung der Wärme lässt sich unterteilen in:

- irreversibler Anteil (zum Beispiel durch Joulesche Verlustwärme und Reaktionswärme)
- reversibler Anteil (durch Entropieänderung bei Einlagerung- und Abgabe von Ionen in den Elektroden)
- Mischungsenthalpie (Entropieänderung zwischen Konzentrationsgefällen an Lithium-Ionen in Elektrolyt und Aktivmaterial unter Last und Relaxation ohne Last)
- Umwandlungsenthalpie bei Phasenübergängen

Mischungsenthalpie und Umwandlungsenthalpie werden aufgrund ihres vernachlässigbar kleinen Anteils meist nicht weiter beachtet (Kantharaj und Marconnet, 2019).

Abbildung 2 zeigt den Ursprung der beim Laden und Entladen entstehenden Wärme.

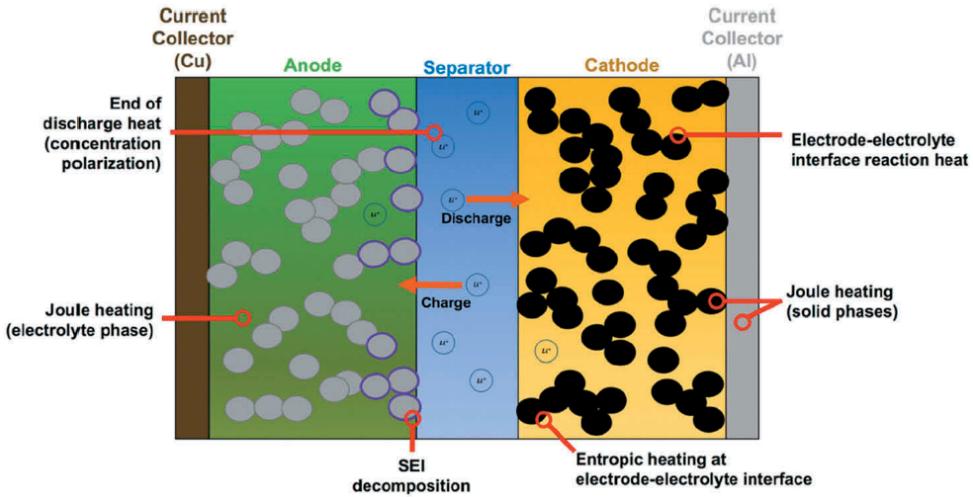


Abbildung 2: Quellen der Wärme (Kantharaj und Marconnet, 2019)

Irreversible Wärme

Der irreversible Anteil beschreibt die entstehende Wärme durch die Impedanz der Zelle und ist ausschließlich exotherm (Geder et al., 2015). Joulesche Verlustwärme entsteht durch den elektrischen Widerstand während dem gesamten Lade- und Entladeprozess beim Transport von Lithium Ionen in der Anode, der Kathode, den Kollektoren und im Elektrolyt. Die Reaktionswärme, die durch elektrochemische Reaktionen entsteht, hängt maßgeblich von der für die Reaktionen zur Verfügung stehenden Oberfläche und der vorherrschenden Überspannung („overpotential“) ab. Die Überspannung beschreibt die Potentialdifferenz zwischen Klemmenspannung und Leerlaufspannung der Zelle (Kantharaj und Marconnet, 2019).

Reversible Wärme

Wie oben erwähnt, wird der reversible Anteil durch die elektrochemischen Reaktionen in den Elektroden, also die Einlagerung und Abgabe von Ionen in die Wirtsgitter der Anode und Kathode verursacht. Die durch diese Entropieänderungen entstehende Wärme wird auch als „entropic heat“ bezeichnet. Sie kann exotherm oder endotherm sein (Geder et al., 2015). Ihre Größe hängt von der Wahl des Anoden- und Kathodenmaterials ab. Dabei hat das Anodenmaterial einen deutlich größeren Einfluss auf die Entropieänderungen als das Kathodenmaterial (Bai et al., 2019). Auch die Höhe des Lade- und Entladestroms, die Innentemperatur der Zelle und die Leerlaufspannung haben einen Einfluss auf die Größe der Entropieänderung. Es ist bisher nicht gänzlich geklärt ob der reversible Anteil während

dem Entladen immer exotherm und während dem Laden immer endotherm ist, oder ob es während dem Entladen exo- und endotherme Bereiche gibt (Kanthalraj und Marconnet, 2019).

So zeigt etwa Abbildung 3 den von Shirazi et al. (2015) berechneten Verlauf der reversiblen Wärme bei Entladevorgängen mit verschiedenen Entladeraten. Hier zeigen sich exo- und endotherme Bereiche, deren Verlauf sich je nach Entladerate wesentlich unterscheidet.

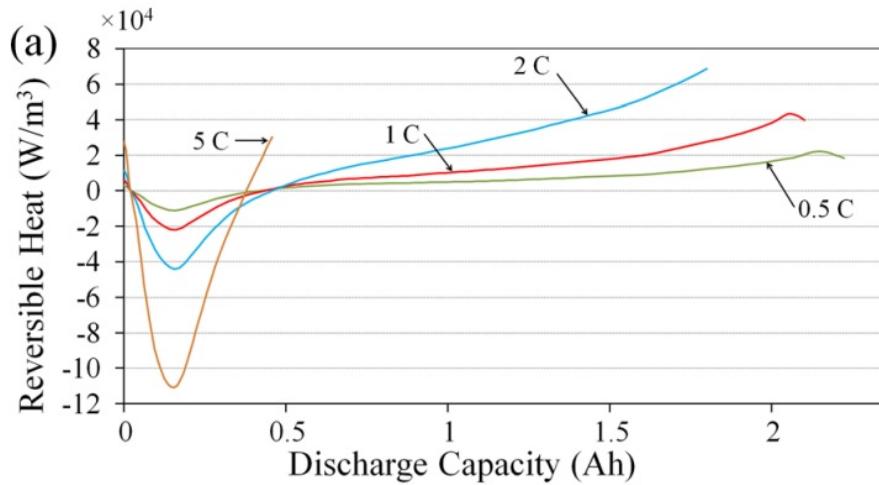


Abbildung 3: Reversible Wärme bei verschiedenen Entladeraten (Shirazi et al., 2015)

Bai et al. (2019) zeigen, dass bei den von ihnen getesteten 550mAh NCA/Si-C Pouch Zellen der irreversible Wärmeanteil um ein Vielfaches höher ist als der reversible. Bei einer Laderate von 1C wird mit einem adiabatischen Kalorimeter eine gesamte Wärmefreisetzung von 128,89J festgestellt, davon macht der berechnete reversible Teil -13,67J aus. Beim Entladen mit 1C berechnet sich der reversible Teil mit 13,66 J, die gemessene gesamte Wärmefreisetzung beläuft sich auf 194,45 J. Sie betrachten den reversiblen Teil bei ihren Versuchen als konstant und berechnen für eine Entlade- und Laderate von 2C ebenfalls die Werte von -13,67J und 13,66J.

Die hier gebräuchlichen Werte der *C-Rate* werden auch in dieser Arbeit für die Angabe der Lade- und Entladeströme verwendet. Die Definition nach Reddy (2010) beinhaltet auch die Zeit *n*, da die Nennkapazität in der Regel für einen vom Hersteller spezifizierten Standardlade- oder Standardentladevorgang angegeben ist.

$$I = M \times C_n$$

Mit:

I = Stromstärke in A

C = numerischer Wert der Nennkapazität in Ah

n = Zeit in Stunden für die die Nennkapazität angegeben ist

M = Vielfaches oder Teil von C

In dieser Arbeit wird die C -Rate vereinfacht als Quotient aus Strom und Nennkapazität angegeben:

$$C - Rate = \frac{I}{C_N}$$

Mit :

I = Lade- oder Entladestrom in A

C_N = Nennkapazität in Ah

So wird beispielsweise ein Akku mit 5Ah Stunden Nennkapazität bei 1C mit 5A Entladestrom entladen .

2.3 Einflussfaktoren auf die Wärmeentstehung

Kanthalraj und Marconnet (2019) unterteilen die Einflussfaktoren in:

- Lade- und Entladestromstärke: größere Lade- und Entladeströme verursachen größere Wärmefreisetzung. Bei höheren Strömen steigt die Joulesche Verlustwärme schneller als jene durch Entropieänderung. Joulesche Verlustwärme überwiegt bei hohen Strömen, reversible Wärme bei niedrigen Strömen und geringem Ladezustand. Bei gleicher C-Rate ist beim Entladen der irreversible Anteil größer als beim Laden, dadurch kommt es beim Entladen auch schneller zu einem thermischen Durchgehen als beim Laden.
- Ladezustand und Entladetiefe: mit abnehmendem Ladezustand steigt der Innenwiderstand und somit wird auch die irreversible Wärmeentstehung gegen Ende des Entladevorgangs immer größer.
- Umgebungstemperatur: bei niedriger Umgebungstemperatur ist der irreversible Anteil durch einen höheren Innenwiderstand größer. Mit steigender Zelltemperatur laufen die elektrochemischen Prozesse besser ab und der irreversible Anteil wird geringer.
- Mikrostruktur des Elektrodenmaterials: wirkt sich auf die Verteilung der Wärme innerhalb der Elektroden und der Zelle aus. Bei geringerer Porosität des Elektrodenmaterials ist die Tortuosität größer und die Ionenleitfähigkeit kleiner. Dadurch ist die Erwärmung durch ohmschen Widerstand im Elektrolyt größer. Auch die Partikelgröße des Materials und die Dicke des Elektrodenmaterials spielen eine Rolle im Hinblick auf den Ablauf der elektrochemischen Reaktionen und den Ionentransport.

Die einzelnen Einflussfaktoren sind dabei nicht völlig unabhängig voneinander und auch die Zellgeometrie kann einen weiteren Einflussfaktor darstellen.

2.4 Methoden zur Bestimmung der Wärmeerzeugung

Um die Wärmekapazität und die gesamte Wärmeerzeugung von Lithium-Ionen Zellen während dem Zyklieren experimentell zu bestimmen, kommen hauptsächlich adiabatische Kalorimetrie (*accelerated rate calorimetry - „ARC“*) und isotherme Wärmeleitungskalorimetrie (*isothermal heat conduction calorimetry - „IHC“*) zum Einsatz (Bandhauer et al., 2011). Um jedoch den in Kapitel 2.2 beschriebenen Anteil von reversibler und irreversibler Wärmeerzeugung zu beschreiben, benötigt es auch Informationen über die Entropie und Impedanz der Zelle (Geder et al., 2015).

Im Gegensatz zu den kalorimetrischen Methoden, bei denen ein aufwändiger Versuchsaufbau notwendig ist um die Wärmeerzeugung zu bestimmen, gibt es auch Methoden die die Wärmeerzeugung mithilfe andere Parameter vorhersagen. So stellen etwa Bazinski und X. Wang (2016) eine Methode vor, bei der sie die Oberflächentemperatur einer Pouch Zelle mittels Infrarot-Wärmebildkamera bestimmen und über ein *lumped-capacitance model* die Wärmeerzeugung in der Zelle vorhersagen. Drake et al. (2015) berechnet die Wärmeerzeugung einer zylindrischen Zelle mithilfe der Messung der internen und externen Temperatur und eines Wärmeflussensors.

Im folgendem Kapitel soll aber hauptsächlich auf die verschiedenen kalorimetrischen Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung der Wärmeerzeugung während dem Zyklieren eingegangen werden.

2.4.1 Adiabatische Kalorimetrie (Accelerating rate calorimetry - „ARC“)

Bei der adiabatischen Kalorimetrie soll kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden. Das wird etwa durch entsprechende Isolierung oder das Nachführen der Umgebungstemperatur erreicht. Bei Tests mit Lithium-Ionen Zellen stellt diese Art der Kalorimetrie ein „worst-case“ Szenario dar, vergleichbar mit der Verwendung der Zelle in einem dicht gepackten Modul ohne Kühlung (Schuster et al., 2015). Eine Literaturrecherche zeigt, dass adiabatische Kalorimetrie sowohl bei Tests innerhalb der Betriebsspezifikationen bestimmter Zellen als auch bei Missbrauchstests zum Einsatz kommen.

Adiabatische Kalorimetrie innerhalb der Betriebsspezifikationen:

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Lithium-Ionen Zellen in 18650 Bauform haben Hong et al. (1998) einen Aufbau aus einem adiabatischen Kalorimeter und einem Zykliergeät verwendet. Der in Abbildung 4 dargestellte Versuchsaufbau liefert Informationen zur Wärmeabgabe und zu in der Zelle gespeicherter Wärme beim Zyklieren von Sony US18650 1,35Ah Lithium-Ionen Zellen bei Laderaten von 1C, 2C und 3C bei unterschiedlichen Temperaturen.

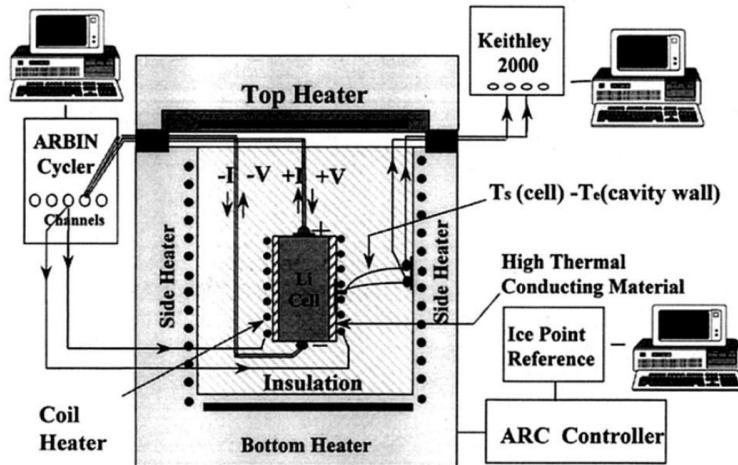


Abbildung 4: Versuchsaufbau von Hong et al. (1998)

Der Versuchsaufbau basiert auf dem adiabatischen Kalorimeter ARC2000 von Columbia Scientific Industries und einem Zykliergerät BT-2042 von der Arbin Instruments Cooperation. Um die Zelle auf eine bestimmte Ausgangstemperatur zu erwärmen, wird sie in einen Widerstandsdräht gewickelt, der vom Zykliergerät mit konstantem Strom versorgt wird. Die Zelle ist von einer zylindrischen Styroporhülle ummantelt und in die Mitte der Kalorimeterkammer eingebracht, um konvektiven Wärmeübergang zu vermeiden. Die Kalorimeterkammer wird konstant auf 30°C gehalten. Gemessen wird der Temperaturunterschied ΔT zwischen der Oberflächentemperatur der Zelle Δs und der Wand der Kalorimeterkammer Δe . Dieser Temperaturunterschied gibt Aufschluss über die Wärmeerzeugung, Akkumulation der Wärme und Wärmeableitung.

Den Autoren waren beim Versuchsaufbau insbesondere folgendes wichtig:

- Gute interne Wärmeleitung im Vergleich zu Wärmeableitung nach außen
- Gleichmäßige Verteilung der Wärmeerzeugung in der Zelle durch
 - kleine Zelldimension (Zelle in Bauform 18650)
 - höhere effektive Wärmeleitfähigkeit in Axialrichtung als in Radialrichtung
- Gleichmäßige Temperaturverteilung um die Zelle durch den dicht gewickelten Widerstandsdräht
- Nur minimaler Wärmeübergang auf der Unterseite und Oberseite der Zelle durch die Ummantelung der Zelle mit dem schlecht wärmeleitenden Material. So kann die Zelle als ein quasi-homogenes festes Medium betrachtet werden, dessen Wärmeableitung durch die Isolierung in diesem Kalorimeter weitgehend radial erfolgt.

Basierend auf dem gleichen Versuchsaufbau wurden auch weitere Tests zum thermischen Verhalten von Lithium-Ionen Zellen unterschiedlicher Zellchemien durchgeführt und die

Abhängigkeit der Wärmeerzeugung von Zellimpedanz und Entladeströmen aufgezeigt (Al Hallaj et al., 2000). Während sich diese Tests auf zylindrische 18650 Zellen beschränkten, kamen in den letzten Jahren auch vermehrt Versuchsaufbauten für Pouch-Zellen mit größeren Kapazitäten zur Anwendung. So haben etwa Schuster et al. (2015) das thermische Verhalten von 40Ah NMC Pouch Zellen analysiert und die Ergebnisse unter adiabatischen Bedingungen mit denen unter isoperibolen Bedingungen, also bei gleichbleibender Umgebungstemperatur, verglichen.

Adiabatische Kalorimetrie bei Missbrauchstests:

Auch im Hinblick auf die Erforschung der Gefahren durch thermisches Durchgehen („thermal runaway“) kommt adiabatische Kalorimetrie zum Einsatz. 1999 wurde von den Sandia National Laboratories, eine Forschungs- und Entwicklungseinrichtung des Energieministeriums der Vereinigten Staaten, mit dem SANDIA Report SAND99-0497 eine Prüfrichtlinie für Missbrauchstests von Batteriesystemen veröffentlicht (Smallwood und Unkelhaeuser, 1999). Diese Prüfrichtlinie, die insbesondere auch bei Missbrauchstests von Batteriesystemen für Elektro- und Hybridfahrzeuge zum Einsatz kommt (Doughty und Crafts, 2005), beinhaltet die Durchführung von thermischen Missbrauchstests mithilfe eines adiabatischen Kalorimeters.

Der Test zur Bestimmung der thermischen Stabilität soll dabei folgendem Ablauf folgen:

- Die Zelle wird in vollgeladenem Zustand in eine Vorrichtung eingebracht, die einen nahezu adiabatischen Zustand halten kann.
- Ausgehend von der Nennbetriebstemperatur der Zelle, wird die Temperatur in 5°C Schritten erhöht, wobei jede Stufe für mindestens 30 Minuten gehalten wird.
- Wird auf einer Stufe eine weitere Selbsterhitzung der Zelle erkannt, so wird dieser Temperaturverlauf gemessen. Wenn die Temperatur wieder stabil ist, wird der nächste 5°C Schritt vollzogen.
- Der Vorgang wird solange fortgeführt bis entweder zusätzliche Selbsterhitzung auftritt, die Temperatur 200°C über der Nennbetriebstemperatur erreicht oder ein katastrophales Ereignis eintritt.
- Wenn die Zelle thermisch durchgeht („thermal runaway“) wird der Test mit einer neuen Zelle wiederholt, um den genauen Punkt des Durchgehens zu bestimmen.
 - Dazu wird die Zelle zuerst konstant bis auf eine Temperatur erwärmt, die 10°C unter der kritischen Temperatur des vorherigen Versuchs liegt.
 - Anschließend wird die Temperatur in 2°C Schritten erhöht, welche jeweils eine Stunde lang gehalten wird. Das wird so oft wiederholt, bis die Zelle wieder thermisch durchgeht und somit der Punkt des thermischen Durchgehens genauer bestimmt ist.

Während des Tests soll gemessen werden (1.) bei welcher Temperatur das Durchgehen auftritt, (2.) die Temperatur jeglicher Rauchentwicklung, (3.) der Verlauf der Zelltemperatur über die Zeit und (4.) der Verlauf der Temperatur im Kalorimeter über die Zeit. Im Anschluss sollen die Tests mit Zellen die auf 150% ihrer Nennkapazität überladen wurden und mit Zellen die 50% und 100% ihrer nominellen Lebensdauer erreicht haben, wiederholt werden. Tests wie jener dieser Prüfrichtlinie sind statische Tests, bei denen die Zelle nicht in Verwendung ist.

Tests unter solchen statischen Bedingungen zur Hitzeentwicklung beim thermischen Durchgehen haben beispielsweise auch Feng et al. (2014) mit großformatigen, prismatischen 40Ah Zellen und Chen et al. (2015) mit Zellen im 18650 Format bei unterschiedlichen SOCs von 30, 50, 80 und 100% durchgeführt. Auch Zheng et al. (2018) haben ähnliche Missbrauchstests mit großformatigen Pouch Zellen durchgeführt. Das Vorgehen ähnelt dabei teilweise dem Vorgehen in der SAND99-0497 Prüfrichtlinie.

Die Zellen werden vollgeladen eingebracht und in 5°C Schritten, die jeweils 30 Minuten gehalten werden, erwärmt. Wenn während diesen 30 Minuten die Selbsterhitzungsrate der Zelle $0,01^{\circ}\text{C min}^{-1}$ überschreitet, wird ab diesem Zeitpunkt der adiabatische Zustand hergestellt, indem die Temperatur der Kalorimeterkammer der Zelltemperatur nachgeführt wird. Die Autoren vergleichen die Ergebnisse auf Zellbasis zudem mit einer Analyse des Reaktionsverhaltens der einzelnen Zellbestandteile Kathode, Anode und Separator, die sie mithilfe von dynamischen Differenzkalorimetrie („*Differential Scanning Calorimetry*“) analysieren.

Im realen Einsatz kommt es zum thermischen Durchgehen von Zellen allerdings meist nicht in den oben beschrieben statischen Situationen, sondern wenn die Zelle in Verwendung ist. Konstant hohe Entladeströme, hohe Pulsentladeströme oder zu starkes Entladen sind typische Prozesse, denen Zellen beim Einsatz in Elektro- und Hybridfahrzeugen ausgesetzt sind. Deshalb ist es wichtig ihr thermisches Verhalten nicht nur unter statischen Bedingungen, sondern auch während Zyklievorgängen zu beobachten. Q. Wang et al. (2016) stellen mit einem solchen Missbrauchstest unter dynamischen Bedingungen den Zusammenhang zwischen höheren Lade- und Entladeströme, höheren Ausgangstemperaturen und der daraus resultierenden höheren thermischen Gefährdung dar.

2.4.2 Isotherme Wärmeleitungskalorimetrie (isothermal heat conduction calorimetry - „IHC“)

Bei der isothermen Wärmeleitungskalorimetrie soll die Zelle während dem Zyklieren über den ganzen Zeitraum die Umgebungstemperatur halten. Die Wärme, die in der Zelle entsteht, wird durch eine Flüssigkeit oder einen metallischen Kühlkörper an die Umgebung abgegeben. So kann durch Thermoelemente die am Kühlkörper oder nahe der Oberfläche der Zelle angebracht sind, die von der Zelle abgegebenen Wärme bestimmt werden (Banhauer et al., 2011). Genauer kann man diese Betriebsart als „quasi-isotherm“ bezeichnen, da beim Fließen von messbaren Wärmeströmen zwischen Kalorimeterkammer und Umgebung

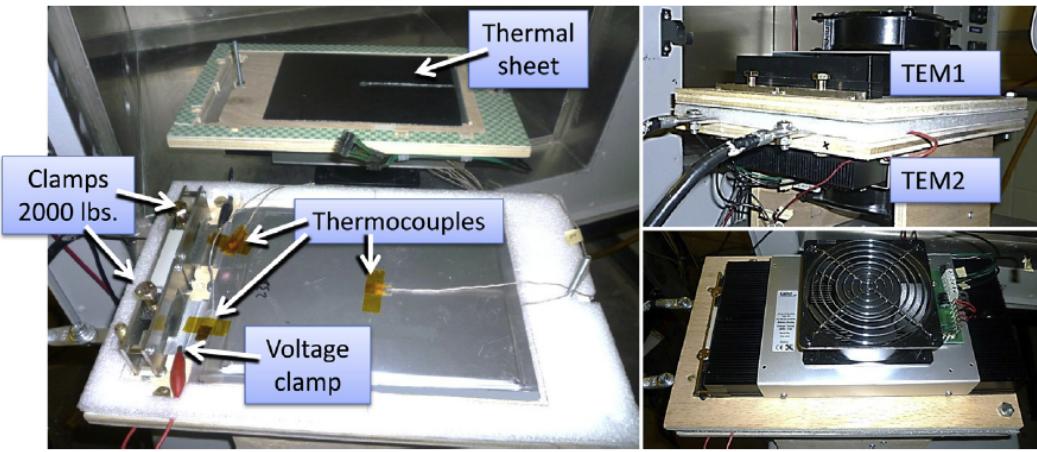


Abbildung 5: Versuchsaufbau von Xiao und Choe (2013)

immer Temperaturdifferenzen herrschen müssen (Hemminger und Höhne, 1979).

Prinzipiell lassen sich die Versuche mit IHC in mikrokalorimetrische mit zwei Zellen in zwei Wärmesenken, eine für die Versuchszelle, die andere für die Referenzzelle und in jene mit einer Wärmesenke, bei der über das Peltier-Phänomen oder die Leistungskompensation die Temperatur der Senke kontrolliert bzw. der Wärmestrom gemessen wird (Zhang et al., 2018).

Ein Problem der IHC ist, dass die möglichen Entladeströme limitiert sind. Bei höheren Entladeströmen und somit auch höherer Wärmeerzeugung in der Zelle kann die Wärme nicht gänzlich abgeleitet werden, was zu einem signifikanten Temperaturgradienten in der Zelle führt. Die meisten Anwendungen von IHC beschränken sich deshalb auf kleine Knopfzellen bei niedrigen Strömen (Bandhauer et al., 2011).

Xiao und Choe (2013) versuchen mit ihrem Versuchsaufbau diese Probleme zu lösen und die Wärmefreisetzung einer großformatigen 15,7Ah Pouch-Zelle dynamisch in genauer zeitlicher Auflösung zu bestimmen. Der Aufbau ist so ausgelegt, dass die gesamte freigesetzte Wärme so schnell wie möglich von der Zelle abgeführt wird. Abbildung 5 zeigt den Versuchsaufbau. Die flache Pouch-Zell (20cm x 15cm x 5mm) wird von beiden Seiten von Peltier-Elementen mit 160W Kühlleistung umschlossen. Um den Wärmeübergang zwischen Zelle und Peltier-Elementen zu verbessern werden Carbon-Wärmeleitfolien verwendet.

Wie oben erwähnt beschränken sich die Versuche mittels isothermer Kalorimetrie zum Großteil auf kleine Zellen bei niedrigen Lade- und Entladeströmen. Die Methode von Xiao und Choe (2013) ermöglicht auch das Abführen der Wärme von großformatigen Zellen bei höheren Strömen, ist aber schlecht für Zellen einer anderen Bauform geeignet.

In dieser Arbeit soll eine isotherme kalorimetrische Methode gefunden werden, bei der zylindrische Zellen der Bauform 18650 verwendet werden können. Sie sollen bei einer festgelegten Umgebungstemperatur in Silikonöl zykliert werden, was eine Ähnlichkeit zur Verwendung der Zellen in einem flüssiggekühlten Batteriepack aufweist.

3 Methoden

Ähnlich wie bereits im Abschnitt „Isotherme Wärmeleitungskalorimetrie“ beschrieben, wird versucht ein Peltier-Element zu verwenden um die von einer Lithium-Ionen Zelle beim Zyklieren freigesetzte Wärme indirekt zu bestimmen.

Die Zelle befindet sich dazu in einem Isolierbehälter, in dem sie von Silikonöl umgeben ist. Dieser Isolierbehälter ist in ein, ebenfalls mit Silikonöl gefülltes, Kälte-Wärme Bad eingelassen, an dessen Thermostat eine feste Umgebungstemperatur eingestellt wird. Das Peltier-Element soll nun so geregelt werden, dass die Temperatur im Isolierbehälter der Umgebungstemperatur entspricht.

Im ersten Teil des Versuchs wird ein Hochleistungswiderstand in den Isolierbehälter eingebracht, dessen elektrische Leistung mit einem Labornetzgerät verschieden eingestellt werden kann. Startet man die Regelung durch das Peltier-Element, kann die zur Regelung benötigte elektrische Leistung aufgezeichnet werden. Daraus wird ein Modell erstellt, das zeigt in welchem Zusammenhang die elektrische Leistung zur Regelung des Peltier-Elements mit der Wärmeleistung im Isolierbehälter steht. Das geschieht unter der vereinfachten Annahme, dass die am Labornetzteil ablesbare elektrische Leistung der Wärmeleistung im Isolierbehälter entspricht.

Im zweiten Teil des Versuchs werden anstatt des Hochleistungswiderstands verschiedene Batteriezellen im Isolierbehälter zykliert. Das Messen der zur Regelung des Peltier-Elements benötigten elektrischen Leistung soll dann den Rückschluss auf die von den Zellen freigesetzte Wärme ermöglichen.

Zur Durchführung des Versuchs wird der folgende Ablauf geplant:

1. Einstellen der Versuchstemperatur am Badthermostat
2. Warten, dass sich diese Temperatur in Kälte-Wärme Bad und Isolierbehälter einstellt
3. Einschalten des Hochleistungswiderstands mit konstanter Leistung bzw. Start eines Entlade- oder Ladevorgangs
4. Regelung des Peltier-Elements. Istwert = Temperatur im Isolierbehälter. Sollwert = Versuchstemperatur
5. Messen der elektrischen Leistung des Peltier-Elements

In den folgenden Unterkapiteln wird der dafür notwendige Versuchsaufbau und das für den Versuchsablauf programmierte Python-Skript genauer erklärt.

Da die Funktion des Peltier-Elements von zentraler Bedeutung für den Versuchsaufbau ist, werden die dem zugrundeliegenden thermoelektrischen Effekte in Kapitel 3.1.2 behandelt.

Abschließend wird beschrieben, welche Zellen für die Versuche ausgewählt werden und wie das *BaSyTec XCTS* Batterietestsystem zum Laden- und Entladen dieser Zellen verwendet wird.

3.1 Versuchsaufbau

Abbildung 6 zeigt einen Überblick über den Versuchsaufbau.

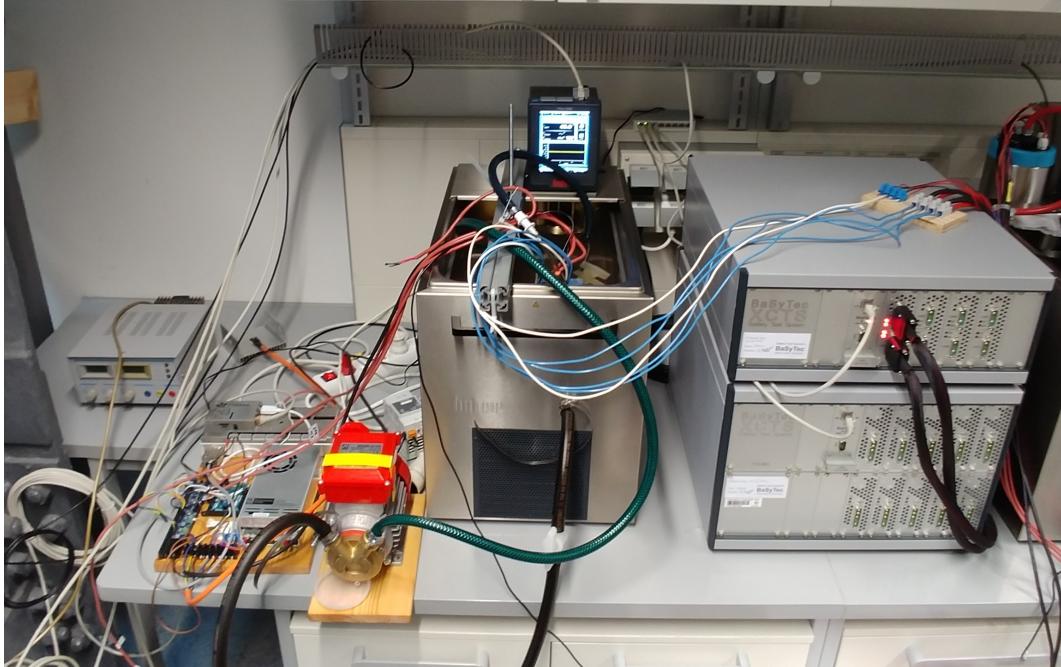


Abbildung 6: Foto des Versuchsaufbaus

In der Mitte des Aufbaus befindet sich das *Huber CC-K25* Kälte-Wärme Bad mit 25L Badvolumen. Nach dem Einlegen des Isolierbehälters wird das Bad mit *Silikonöl SF-V50* des Unternehmens *silikonfabrik.de* aufgefüllt, bis der Isolierbehälter vollständig von Silikonöl umgeben ist.

Um die Wärme an der oberen, heißen Seite des Peltier-Elements abzuführen, kommt die elektrische Kreiselpumpe *Rover 20 CE* zum Einsatz. Sie entnimmt das Silikonöl am Ablassstutzen des Bads. Da sich die Förderleistung der Pumpe nicht einstellen lässt, wird nur ein Teil direkt auf den Kühlkörper des Peltier-Elements gepumpt, der andere Teil wird daneben ins Bad abgegeben.

Auf der Abbildung links, befinden sich die Geräte zum Messen der Temperatur, Regeln des Peltier-Elements und Aufzeichnen der Messdaten. Diese werden in Kapitel 3.1.3 genauer beschrieben.

Nicht in der Abbildung zu sehen ist der Windows Arbeitsplatzrechner, auf dem mit der BaSyTec Batterietestsoftware das XCTS Batterietestsystem gesteuert wird. Auf diesem Rechner werden außerdem die Versuche gestartet und die Ergebnisse gespeichert.

Zum Einstellen der elektrischen Leistung des Hochleistungswiderstands wird das im Foto links hinten ersichtliche Labornetzgerät verwendet. Zum Zeitpunkt der Aufnahme befinden sich bereits zwei Zellen zum Zyklieren im Isolierbehälter.

Diese sind, wie in der Abbildung zu sehen, über die blauen und weißen Kabel und die Lusterklemmen an die beiden verwendeten Kanäle des Batterietestsystems angeschlossen. Jede Zelle benötigt dafür zwei stromführende Kabel für den Plus- und Minuspol und zwei Sense-Kabel um die Spannung direkt an der Zelle zu messen.

3.1.1 Isolierbehälter

Als Isolierbehälter wird ein *LunchBots* Behälter aus Edelstahl mit 11,5cm Durchmesser und einer Höhe von 11,25cm verwendet, der ursprünglich zum Transport von Mahlzeiten oder Suppen gedacht ist.

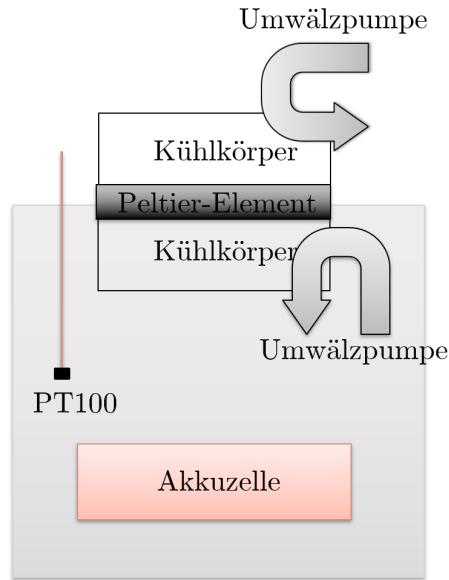
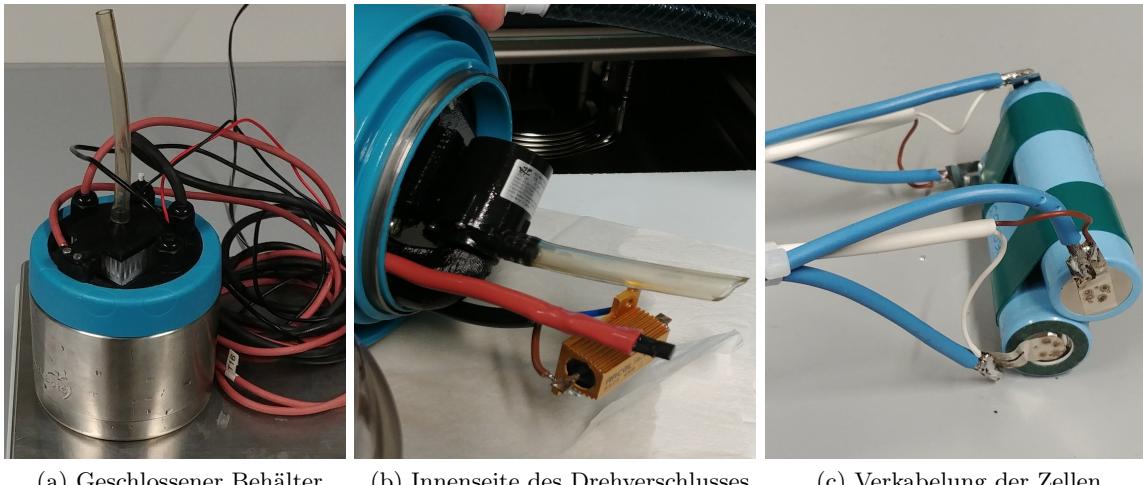


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Isolierbehälters

Wie in Abbildung 7 ersichtlich, wird in den Schraubverschluss des Isolierbehälters das Peltier-Element eingelassen. Dabei handelt es sich um ein Peltier-Element mit einer Fläche von 4x4cm, einer Nennspannung von 12V und einer maximal gemessenen elektrischen Leistung von 72,2 W. Auf beiden Seiten des Peltier-Elements sind 2cm hohe Aluminiumkühlkörper angebracht. In beiden Kühlkörpern ist ein PT100 Platin-Messwiderstand zur Temperaturmessung angebracht. Ein weiterer PT100 Platin-Messwiderstand befindet sich, von Silikonöl umgeben, im Isolierbehälter.



(a) Geschlossener Behälter

(b) Innenseite des Drehverschlusses

(c) Verkabelung der Zellen

Abbildung 8: Fotos des Isolierbehälters

Auf der Innenseite des Schraubverschlusses befindet sich eine *Jovtop JT-160* Pumpe, die Silikonöl im Kühlkörper ansaugt und in Bodennähe des Isolierbehälters abgibt. Ihre elektrische Leistung wird während den Versuchen überwacht. Je nach Temperatur des Silikonöls beträgt sie 1,5 - 1,9W. Die Kabel für die PT100 Platin-Messwiderstände, der Pumpe und des Hochleistungswiderstands sind durch abgedichtete Kabelverschraubungen nach außen geführt.

Abbildung 8b zeigt den Schraubverschluss des Isolierbehälters von innen. Auf der Abbildung ist auch der zur Kalibrierung verwendete 10Ω 25W Hochleistungswiderstand, die Pumpe und der PT100 Platin-Messwiderstand zu sehen.

Auf Abbildung 8c sieht man die Vorbereitung der Zellen vor dem Einbringen in den Isolierbehälter. Die stromführenden Kabel und die Sense-Kabel sind mit den Lötfahnen verlötet und werden mit Heißklebestoff isoliert. Beim Einbringen der Zellen wurde festgestellt, dass die Kabelverschraubungen im Schraubverschluss nicht ausreichend Platz für die benötigten Kabel bieten. Somit muss auf die Durchführung des Kabels für den PT100 Platin-Messwiderstand im Kühlkörper der kalten Seite des Peltier-Elements verzichtet werden.

Wärmebilanz&Kapazität

Zur Durchführung dieses Versuchs ist der Isolierbehälter mit 586g Wasser gefüllt. Das Kälte-Wärmebad ist ebenfalls mit Wasser gefüllt und wird auf 20°C eingestellt.

Anschließend wird die im Isolierbehälter befindliche Umwälzpumpe und der Hochleistungswiderstand eingeschaltet. Die elektrische Leistung der Umwälzpumpe beläuft sich auf 1,837 W, die des Widerstands auf 8,317 W, insgesamt also 10,154 W.

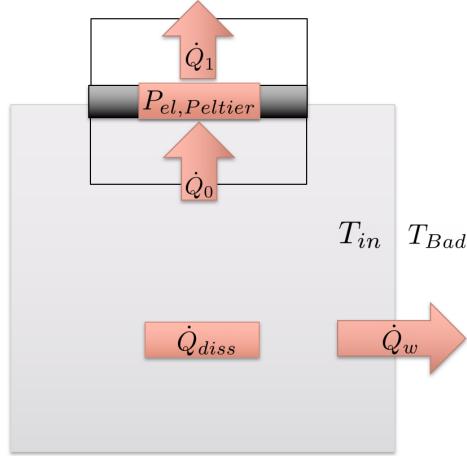


Abbildung 9: Isolierbehälter mit Wärmeströmen

Abbildung 9 zeigt auftretenden Wärmeströme. Für das Peltier-Element gilt:

$$\dot{Q}_1 = P_{el,Peltier} + \dot{Q}_0 \quad (1)$$

Da bei diesem Versuch das Peltier-Element ausgeschaltet ist, gilt:

$$P_{el,Peltier} = 0 \quad (2)$$

Daraus folgt:

$$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_0 \quad (3)$$

Somit kann für das in der Abbildung gezeigte System folgenden Wärmebilanz aufgestellt werden:

$$C_w \cdot \frac{\Delta T_{in}}{\Delta t} = \dot{Q}_{diss} - \dot{Q}_w - \dot{Q}_0 \quad (4)$$

C_w beschreibt dabei die Wärmekapazität der Einheit aus Wasser und Isolierbehälter, ΔT_{in} die Temperaturänderung über die Zeit Δt .

\dot{Q}_{diss} bezeichnet den im System freigesetzten Wärmestrom (Summe der Wärmeleistung von Hochleistungswiderstand und Umwälzpumpe), \dot{Q}_w und \dot{Q}_0 beschreiben die über die Systemgrenzen abgehenden Wärmeströme.

Der übertragene Wärmestrom \dot{Q}_w ist abhängig vom Wärmedurchgangskoeffizient k , der Austauschfläche A und der Temperaturdifferenz:

$$\dot{Q}_w = k \cdot A \cdot (T_{in} - T_{Bad}) \quad (5)$$

Nach etwa $5 \frac{1}{2}$ Stunden flacht die Entwicklung der Temperatur im Isolierbehälter ab. Gemittelt über 30 Minuten ergibt sich eine mittlere Differenz $T_{in} - T_{Bad}$ von $20,603^\circ\text{C}$.

Die Übertragungsfähigkeit $k \cdot A$ berechnet sich nun durch Umformen und Einsetzen in die obige Formel als:

$$k \cdot A = \frac{10,154}{20,603} = 0,493 \quad (6)$$

Formt man die Formel so um, dass man die Temperatur zu jedem Zeitpunkt aus der Temperatur des vorherigen Zeitpunkts berechnet, kann man die so errechneten Werte mit dem tatsächlich gemessenen Temperaturverlauf vergleichen.

$$C_w \cdot \frac{T_{in,k} - T_{in,k-1}}{\Delta t} = \dot{Q}_{diss} - k \cdot A \cdot (T_{in,k-1} - T_{Bad}) \quad (7)$$

$$\frac{T_{in,k+1}}{\Delta t} = \frac{T_{in,k}}{\Delta t} + \frac{1}{C_w} (\dot{Q}_{diss} - k \cdot A \cdot (T_{in,k} - T_{Bad})) \quad (8)$$

$$T_{in,k+1} = T_{in,k} + \frac{\Delta t}{C_w} (\dot{Q}_{diss} - k \cdot A \cdot (T_{in,k} - T_{Bad})) \quad (9)$$

C_w verbleibt als einzige Unbekannte. Man kann also approximativ C_w so variieren, dass die über das Modell berechneten Temperaturwerte möglichst nahe an den tatsächlich gemessenen Werten liegen.

Das geschieht mittels Excel-Solver. Ziel ist es, die Summe der Fehlerquadrate zwischen berechneter und gemessener T_{in} zu minimieren, C_w ist die variable Zelle.

So ergibt sich näherungsweise:

$$C_w = 2430 \text{ J/K}$$

3.1.2 Peltier-Element (Seebeck und Peltier-Effekt)

T. J. Seebeck (1770 bis 1831) entdeckte, dass bei zwei sich berührenden metallischen Leitern, zwischen deren Enden eine Temperaturdifferenz herrscht, eine elektrische Spannung entsteht.

Das Entstehen dieser Thermospannung beruht auf der freien Beweglichkeit der Elektronen in Metallen oder Halbleitern, die dabei sowohl eine Ladung tragen, als auch für die Wärmeleitung sorgen. Herrscht nun ein Temperaturgradient vor, tendieren Elektronen an der heißen Seite dazu, zur kalten Seite zu diffundieren und sich dort zu sammeln. Dadurch entsteht ein Ladungsungleichgewicht und ein elektrostatisches Potential, sofern der Ladungsausgleich nicht durch äußeres Schließen des Stromkreises stattfindet (Snyder und Toberer, 2008).

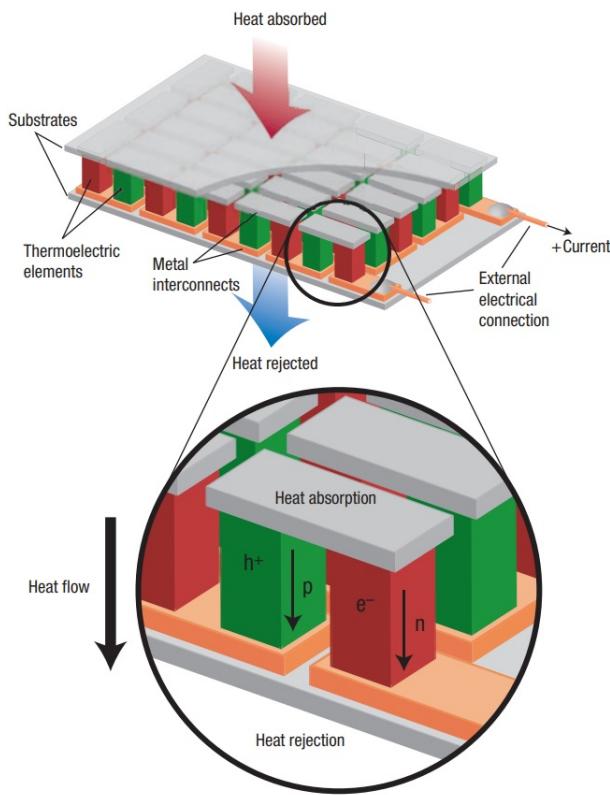


Abbildung 10: Thermoelektrisches Modul (Snyder und Toberer, 2008)

Praktisch findet dieser Effekt zur Messung von Temperaturen durch *Thermopaare* bzw. *Thermoelemente* Verwendung. Dabei werden zwei unterschiedliche Metalle verbunden und einem Temperaturgradienten ausgesetzt, sodass der Unterschied in den entstehenden Thermospannungen gemessen werden kann.

Die Umkehr des Seebeck-Effekts wird nach J. C. A. Peltier (1785 bis 1845) als Peltier-Effekt bezeichnet. Leitet man einen Strom durch die *Thermopaare* wird sich eine Kontaktstelle erwärmen und die andere abkühlen (Hering et al., 2012).

Während die Ausgangsspannung von einzelnen *Thermopaaren* sehr gering ist, können eine Vielzahl von ihnen zu einem Modul kombiniert werden. Die einzelnen *Thermopaare* sind dabei elektrisch in Serie und thermisch parallel geschaltet. Sie werden oben und unten von zwei Keramikplatten mit guter Wärmeleitfähigkeit und geringer elektrischer Leitfähigkeit eingefasst.

Der Aufbau eines solchen thermoelektrischen Moduls ist, bis auf die unterschiedliche optimale geometrische Form, für thermoelektrische Generatoren (*Thermoelectric generator - TEG*) und Peltier-Elemente (*Thermoelectric cooler - TEC*) sehr ähnlich (Rowe, 2006).

Abbildung 10 zeigt den Aufbau eines solchen thermoelektrischen Moduls. Erst durch den Einsatz n- und p-dotierter Halbleitermaterialien konnte ein Wirkungsgrad erreicht werden, der die praktische Nutzung der Effekte ermöglicht. Thermoelektrische Generatoren, bei denen der Wärmeübergang entlang eines Wärmegradienten zur Versorgung einer externen

elektrischen Last genutzt werden kann, wurden etwa bei Weltraumsonden wie der *Voyager* eingesetzt. Sie könnten in Zukunft auch zur Nutzung von Abwärme eine Rolle spielen.

Peltier-Elemente werden zum Beispiel zur präzisen Kontrolle der Temperatur in der Optoelektronik oder auch zur Kühlung von Fahrzeugsitzen eingesetzt (Snyder und Toberer, 2008).

3.1.3 Messaufbau und Datenaufzeichnung

Abbildung 11 zeigt die zum Messen, Regeln und Aufzeichnen der Messdaten verwendeten Geräte. Das zentrale Element stellt ein *PIXtend V2 -L-* dar, auf dessen *Raspberry Pi 3 B+* das für den Versuchsablauf entwickelte Python-Skript ausgeführt wird.

Zum Messen der Temperaturen kommen drei *Adafruit MAX31865* Widerstand-zu-Digital Wandler zum Einsatz, an die die PT100 Platin-Messwiderstände über 4-adrige Messleitungen angeschlossen sind. Diese drei Widerstand-zu-Digital Wandler sind über die SPI Schnittstelle an einen *Arduino Leonardo* angebunden, der die Berechnung der Temperaturen durchführt. Dieser Arduino Leonardo ist wiederum per USB-Schnittstelle mit dem Raspberry Pi verbunden um die Temperaturen weiterzugeben.

Die Stellgröße zur Regelung des Peltier-Elements wird von einem analogen Ausgang des PIXtend ausgegeben. Diese Spannung liegt am *Gate* eines *SIHG47N60E* N-Kanal MOSFET an, über den das Peltier-Element mit Strom versorgt wird. Der dabei fließende Strom zwischen *Drain* des MOSFET und dem Peltier-Element wird von einem der zwei *Adafruit INA219* gemessen, die über die I²C Schnittstelle an den Raspberry Pi angebunden sind.

Da die INA219 ursprünglich mit 100 Milliohm Shunt-Widerständen zum Messen von Strömen bis zu 3,2A ausgestattet sind, wurde zum Messen des erwarteten höheren Stroms, der Shunt Widerstand eines Boards durch einen 20 Milliohm Widerstand ersetzt. Der zweite INA219 misst die Klemmenspannung am Schaltnetzteil. Aus der Differenz der beiden gemessenen Spannungen ergibt sich die am Peltier-Element anliegende Spannung.

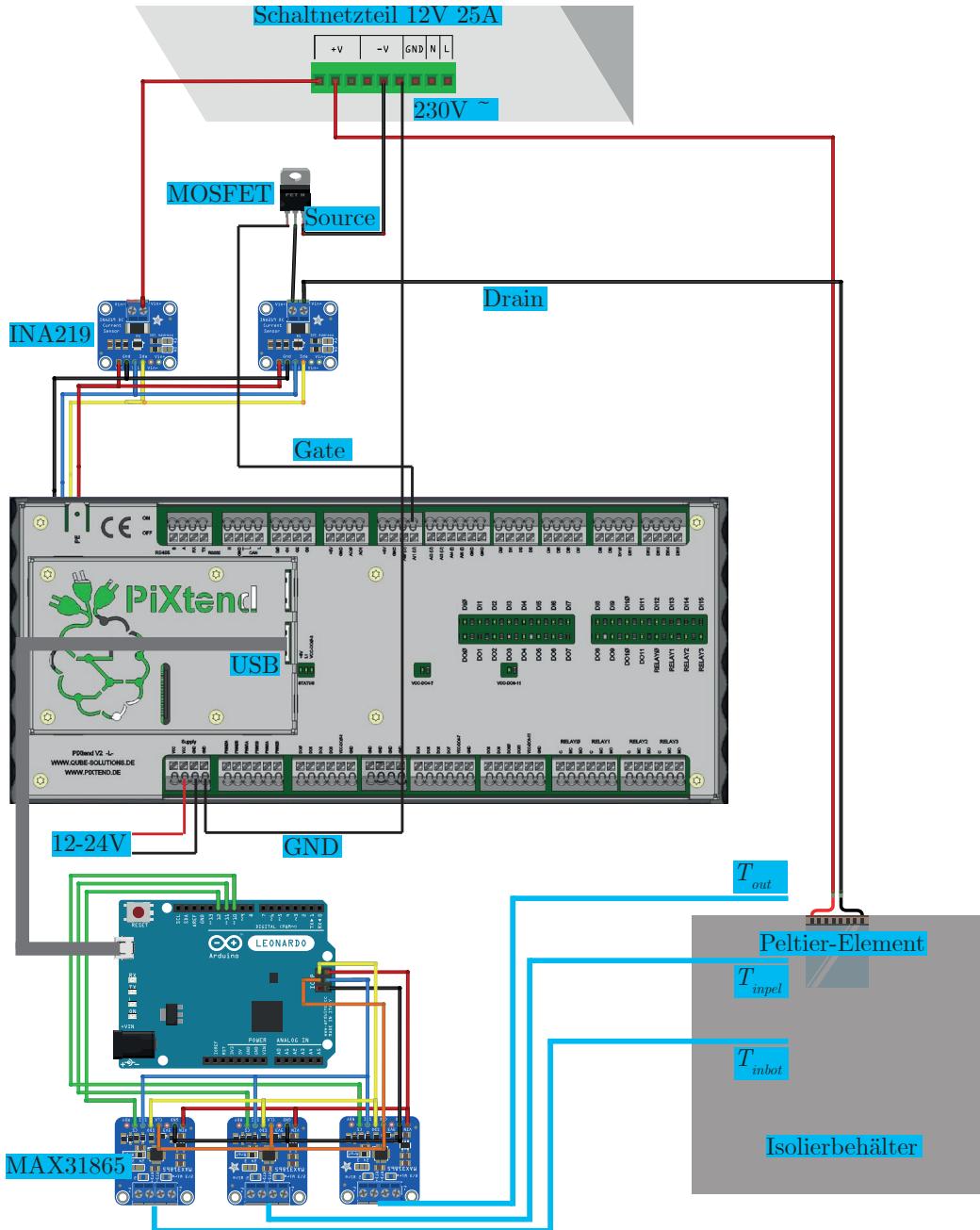


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Aufbaus

Auf den folgenden Seiten wird das für den Versuchsablauf programmierte Python-Skript erklärt. Der Zugriff auf den Raspberry Pi und Start des Python-Skripts kann über die Remote-Zugriffs Software *VNC Viewer* auf dem Windows Arbeitsplatzrechner erfolgen.

Import benötigter Bibliotheken

Um den analogen Ausgang des PIXtend zu steuern und darüber die Leistung des Peltier-Elements einzustellen, wird die PixtendV2L Bibliothek importiert. Zum Auslesen der

Adafruit INA219 Leistungsmessgeräte, die über I²C an den Raspberry Pi angebunden sind, kommt die Bibliothek von chrisb2 zum Einsatz. Auf einem der INA219 wird ein Jumper geschlossen, um ihm eine andere Adresse zuzuordnen. Wie im untenstehenden Programmcode in Zeile 7 und 9 ersichtlich, werden sie dann über ihre individuelle Adresse angesprochen. Zusätzlich muss der Widerstand des jeweils verlöteten Shunt Widerstands angegeben werden.

Für das Festlegen der Temperatur des Badthermostat kommt die „huber“ Bibliothek von *patrickfuller* zum Einsatz, die es ermöglicht die Temperatur des Badthermostats über die Netzwerkschnittstelle zu verändern.

Zur Umsetzung des Reglers wird das PID Modul von ivmech importiert.

```

1 #!/usr/bin/env python3.7
2 from pixtendv2l import PiXtendV2L
3 p = PiXtendV2L()
4 import time, serial, re, sys, glob, select, os
5 from datetime import datetime
6 from ina219 import INA219
7 ina2 = INA219(shunt_ohms=0.1, address=0x41)
8 ina2.configure()
9 ina3 = INA219(shunt_ohms=0.02, address=0x44)
10 ina3.configure()#ina3.RANGE_16V
11 import asyncio
12 from huber import Bath
13 import PID
14 import os.path

```

Variablendefinition und Schreiben des Logfiles

Als nächstes werden die benötigten Variablen definiert und das Logfile, in das in jeder Iteration die Messwerte geschrieben werden sollen, erstellt. In die erste Zeile des Logfiles werden die Spaltenüberschriften geschrieben.

In Zeile drei des Programmcodes wird die Liste *temps* erstellt, in der die eingelesenen Temperaturmesswerte geschrieben werden. *targetT* ist der Sollwert für die Temperatur im Isolierbehälter und im Kälte-Wärme Bad. Dieser Wert wird zur Berechnung der Temperaturdifferenz zwischen Soll- und Istwert im Regler verwendet und am Badthermostat eingestellt.

P, *I* und *D* dienen zur Festlegung des Proportional-, Integral- und Differential-Anteils des Reglers. Diese drei Werte und die *targetT* werden in Zeile 8 und 9 in das PID Modul übertragen.

Im unteren Teil des Programmcodes wird das Schreiben des .csv Logfiles gestartet. In die Kopfzeile werden die Spaltenüberschriften für Datum, Uhrzeit, gemessene Temperaturen, Spannungen und Ströme geschrieben.

```

1 #definition of variables
2 #
3 temps = [0]

```

```

4 targetT = 30
5 P = 0
6 I = 0
7 D = 0
8 pid = PID.PID(P, I, D)
9 pid.SetPoint = targetT
10 tcyc = 1
11
12
13 logtime = time.strftime('%Y%m%d-%H%M%S')
14 path_local = '/home/pi/Schreibtisch/python-logs/'
15 path_external = '/home/pi/Schreibtisch/python-logs_external/'
16 ext = '.csv'
17 file_local = path_local+logtime+ext
18 file_external = path_external+logtime+ext
19 share = '//141.244.159.218/python-logs'
20
21 #write header to log file
22 #
23 f = open(path_local+logtime+ext, 'a+')
24 f.write('date+'; +'time+'; +'tinpel+'; +'tout+'; +'tinbot+'; +'tintoutdiff+'+
         ; +'U2+'; +'I2+'; +'P2+'; +'U3+'; +'I3+'; +'P3+'\n')
25 f.close()

```

Setzen der Badthermostattemperatur

Um die Umgebungstemperatur einzustellen, wird der Badthermostat über seine Netzwerk-adresse angesprochen. *bathl* wird dabei als Bezeichnung für das, beim gegenwärtigen Versuchsaufbau verwendete, linke Kälte-Wärme Bad verwendet.

```

1 async def set():
2     with Bath('141.244.159.221') as bathl:
3         await bathl.set_setpoint(targetT)
4     asyncio.run(set())

```

Auslesen der Temperaturen

Wie eingangs beschrieben, sind die drei MAX31865 Widerstand-zu-Digital Wandler an den Arduino Leonardo angebunden. Um die drei Temperaturen auszugeben wird auf dem Arduino folgender Programmcode ausgeführt:

```

1 #include <Adafruit_MAX31865.h>
2 Adafruit_MAX31865 max_1 = Adafruit_MAX31865(11);
3 Adafruit_MAX31865 max_2 = Adafruit_MAX31865(9);
4 Adafruit_MAX31865 max_3 = Adafruit_MAX31865(10);
5
6 #define RREF      430.0
7 #define RNOMINAL 100.0
8
9 void setup() {
10     Serial.begin(115200);
11     max_1.begin(MAX31865_4WIRE);
12     max_2.begin(MAX31865_4WIRE);
13     max_3.begin(MAX31865_4WIRE);

```

```

14 }
15
16 void loop() {
17     uint16_t rtd1 = max_1.readRTD();
18     uint16_t rtd2 = max_2.readRTD();
19     uint16_t rtd3 = max_3.readRTD();
20
21     Serial.print(max_1.temperature(RNOMINAL, RREF)); Serial.print(";");
22     Serial.print(max_2.temperature(RNOMINAL, RREF)); Serial.print(";");
23     Serial.print(max_3.temperature(RNOMINAL, RREF)); Serial.println(";");
24     delay(1200);
25 }
```

Beim Starten des Python-Skripts muss sichergestellt werden, dass der Arduino erfolgreich mit dem Raspberry Pi über die USB-Schnittstelle verbunden ist:

```

1 #search for arduino connected to ttyACM* and connect to the one available
2 dev = '/dev/ttyACM*'
3 scan = glob.glob(dev)
4 rate = '115200'
5
6 if (len(scan) == 0):
7     dev = '/dev/ttyUSB*'
8     scan = glob.glob(dev)
9     if (len(scan) == 0):
10         print ('Unable to find any ports scanning for /dev/[ttyACM*|ttyUSB
11             *]' + dev)
12         sys.exit()
13
14 serport = scan[0]
15
16 if (len(sys.argv) > 1):
17     l = len(sys.argv) - 1
18     while(l>0):
19         if (sys.argv[1][0] == '/'): serport = sys.argv[1]
20         else: rate = sys.argv[1]
21         l = l - 1
22
23 s = serial.Serial(port=serport, baudrate=rate, parity=serial.PARITY_NONE, stopbits=
24             serial.STOPBITS_ONE, bytesize=serial.EIGHTBITS, timeout=1)
25 print('connected to arduino@' + s.portstr + ', waiting for 5 seconds ...')
26 time.sleep(5)
```

Mit dem folgenden Programmcode wird sichergestellt, dass drei Temperaturen ausgelesen und in die Liste *temps* geschrieben wurden. Anschließend werden die in der Liste befindlichen Temperaturen den Variablennamen „*tinpel*“, „*tout*“ und „*tinbot*“ zugewiesen, unter denen sie in weiterer Folge verwendet werden:

```

1 while len (temps) < 3:
2     response = str(s.readline())
3     temps = re.findall(r"[+-]?\d+(:\.\d+)?([eE][+-]?\d+)?", response)
4     if temps == 3:
5         break
6 try:
7     while True:
8         #read data from arduino
9         response = str(s.readline())
```

```

10  #parse data read from arduino
11      temps = re.findall(r"\d+([eE][+-]?\d+)?\.\d+|\.\d+\d+|[eE]\d+\d+|\d+\.\d+", response)
12  #assign temperatures from array 'temps' to variables
13      t1 = float(temps[0])
14      t2 = float(temps[1])
15      t3 = float(temps[2])
16      tinpel = t3
17      tout = t1
18      tinbot = t2

```

Regelung

Im nächsten Schritt des Versuchsablaufs muss festgestellt werden, ob zwischen der Temperatur im Isolierbehälter und der festgelegten Umgebungstemperatur „*targetT*“ eine Temperaturdifferenz herrscht. Dazu wird im eingangs geladenen PID Modul *pid.update* mit dem Ist-Wert *tinbot* aufgerufen. Die Ausgangsvariable „*x-out*“ setzt am analogen Ausgang des PIXtend eine Ausgangsspannung, die über das Gate des MOSFET die Leistung des Peltier-Elements einstellt.

```

1  #PID controller
2  pid.update(tinbot)
3  x_out = -pid.output
4  x_out = max(min( int(x_out) , 650 ) , 400)
5  else: x_out = 0
6  print (x_out)
7  #set pixtend analog output
8  p.set_dac_output (p.DAC_A, x_out)
9  time.sleep(tcyc)

```

Leistungsmessung

Die Messwerte der INA219 werden vor dem Schreiben in das Logfile auf drei Dezimalstellen gerundet:

```

1  #read voltage and current from i2c ina219
2  U2 = round(ina2.voltage() , 3)
3  U3 = round(ina3.voltage() , 3)
4  I2 = round(ina2.current() , 3)
5  I3 = round(ina3.current() , 3)
6  P2 = round(ina2.power() , 3)
7  P3 = round(ina3.power() , 3)

```

Schreiben der Daten

Die gemessenen Temperaturen, Spannungen und Ströme werden in jeder Iteration in eine neue Zeile des Logfiles geschrieben. Diese Datei wird vorerst lokal auf dem Raspberry Pi beschrieben:

```

1 #write data to log file
2 dt = datetime.now().strftime( '%Y-%m-%d;%H:%M:%S,%f' )[:-3]
3 f = open(path_local+logtime+ext, 'a')
4 log = dt+';'+str(tinpel)+';'+str(tout)+';'+str(tinbot)+';'+str(tintoutdiff)+';'+str
   (U2)+';'+str(I2)+';'+str(P2)+';'+str(U3)+';'+str(I3)+';'+str(P3)+'\n'
5 f.write(log)
6 f.close()

```

Beim Beenden des Programms wird der analoge Ausgang des PIXtend auf null gesetzt, sodass das Peltier-Element abgeschaltet wird. Bei einem unerwarteten Abbruch des Programms bleibt der analoge Ausgang hingegen auf der letzten Einstellung und das Peltier-Element kann weiter aktiv sein!

Anschließend werden die serielle Schnittstelle und das Logfile geschlossen. Das Logfile wird abschließend noch durch eine Samba Freigabe auf den Windows- Arbeitsplatzrechner kopiert:

```

1 except KeyboardInterrupt:
2     print ('\nProgram was terminated via keyboard.')
3
4 finally:
5     p.set_dac_output (p.DAC_A, 0)
6     s.close()
7     f.close()
8     print ('\nAttempting to mount '+share+'...')
9     os.system('sudo_mount -t cifs -o user=ivet82,password=ivet82,uid=pi,gid=pi '
   '+share+' '+path_external)
10    print ('Samba share was mounted at '+path_external+', attempting to copy '
      'log file ...')
11    os.system('cp -a '+file_local+' '+file_external)
12    time.sleep(2)
13    print ('Log file '+file_local+' was copied to '+file_external+', attempting '
      'to unmount samba share ...')
14    os.system('sudo_umount /home/pi/Schreibtisch/python-logs_external')
15    print ('Unmount successful, program will shut down momentarily.')
16    time.sleep(2)
17    sys.exit()

```

3.2 Bestimmen der Reglereinstellwerte

Wie in Kapitel 3.1 erläutert, wird die elektrische Leistung des Peltier-Elements über einen MOSFET eingestellt. Dessen Gate wird über die Ausgangsspannung eines Anlog-Ausgangs des PIXtend geöffnet.

Um die Charakteristik des verwendeten MOSFET festzustellen, wird die Variable für die Ausgangsspannung des PIXtend schrittweise erhöht und die daraus resultierende elektrische Leistung des Peltier-Elements aufgezeichnet. Die Ausgangsspannung wird mit Werten von 0 bis 1023 zwischen 0 und 10V gesetzt. Die Variable wird mit folgendem Programmcode in jeder Iteration um 1 erhöht:

```

1 x_out = 0
2 while x_out < 1023:

```

```

3 |     print (x_out)
4 |     x_out = x_out+1
5 |     p.set_dac_output (p.DAC_A, x_out)

```

Die beim jeweiligen Ausgangswert aufgezeichnete elektrische Leistung wird in Abbildung 12 aufgetragen. Es zeigt sich, dass ab einem Ausgangswert von etwa 400 die Leistung zunimmt und bis zum Erreichen des gemessenen Maximalwerts von 72,2W eine S-förmige Kurve bildet.

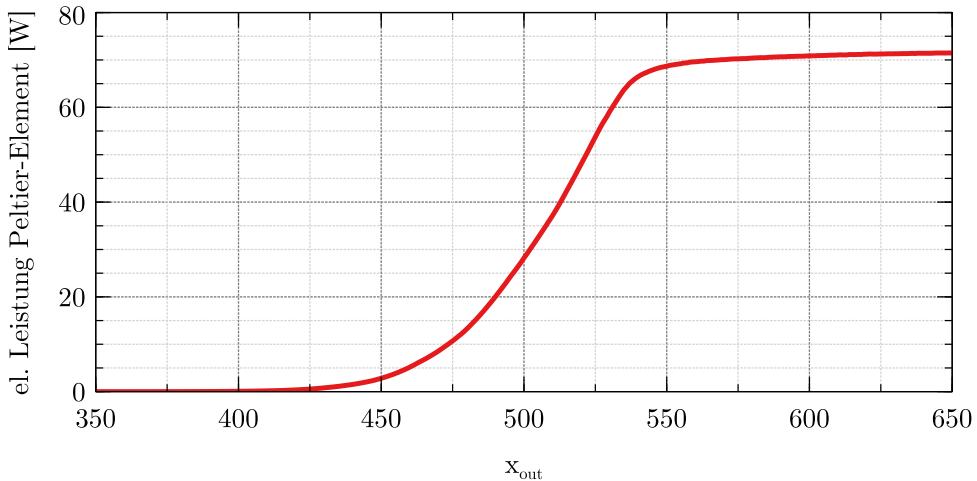


Abbildung 12: Kennlinie Leistungs-MOSFET mit angeschlossenem Peltier-Element

3.2.1 PID Regler

Als Regler wird ein in Python umgesetzter PID Regler von Durmusoglu (2015) verwendet. Abbildung 13 zeigt die parallel geschalteten P-, I- und D- Glieder des Reglers. Zuerst wird die momentane Abweichung zwischen Soll- und Istwert berechnet. Anschließend wird die Stellgröße aus der Summe des P-, I- und D-Anteils errechnet.

Der **P-Anteil** reagiert direkt auf die derzeitige Abweichung $e(t)$. Je größer die derzeitige Abweichung, desto größer der P-Anteil. Im **I-Anteil** des Reglers gehen alle Regelabweichungen der Vergangenheit in das Integral ein. Die Stellgröße wird so lange vergrößert, bis die Abweichung Null wird. Der **D-Anteil** wird umso größer, je schneller sich die Abweichung verändert. Er versucht also durch frühzeitiges Reagieren auf einen Trend in der Entwicklung der Abweichung zu reagieren.

Berechnung der Verstärkungsfaktoren nach der Methode des Stabilitätsrandes

Als nächstes wird versucht, die Faktoren für den P-, I- und D-Anteil mithilfe der Einstellregeln nach Ziegler und Nichols nach der Methode des Stabilitätsrandes zu berechnen

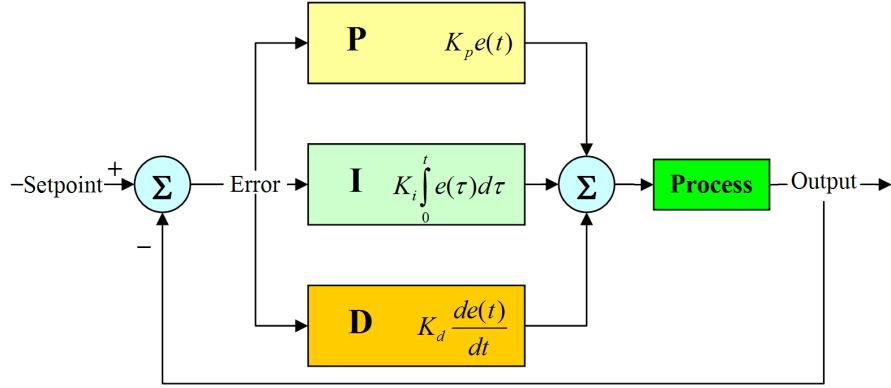


Abbildung 13: PID Regler (Durmusoglu, 2015)

(Unbehauen, 2007). Dazu wird zunächst am Hochleistungswiderstand im Isolierbehälter eine elektrische Leistung von 2,5W eingestellt. Anschließend wird der Faktor für den P-Anteil des Reglers so lange vergrößert, bis der geschlossene Regelkreis Dauerschwingungen um den Sollwert von 25°C ausführt. Das ist bei einer kritischen Reglerverstärkung K_{Rkrit} von 3000 der Fall.

Abbildung 14 zeigt diese Dauerschwingungen. Aus den fünf abgebildeten Schwingungen ergibt sich eine durchschnittliche kritische Periodendauer T_{krit} von 292 Sekunden.

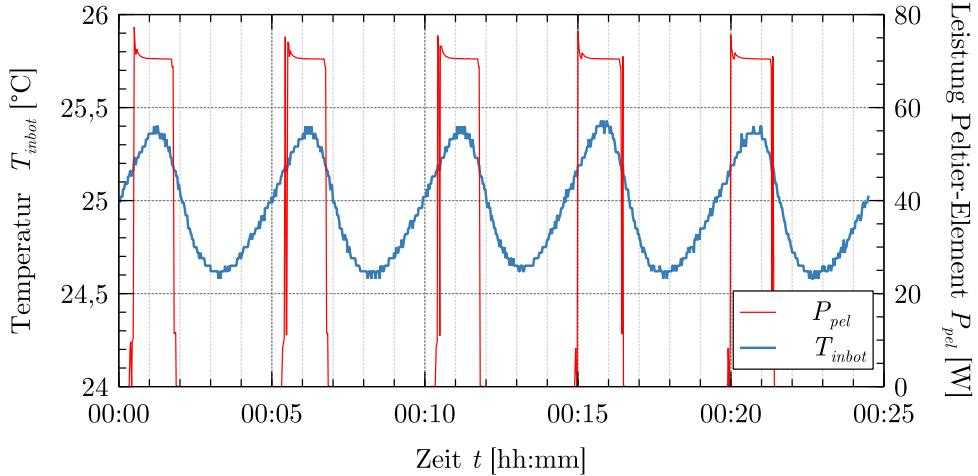


Abbildung 14: Ungedämpftes Schwingen zur Einstellung nach der Methode des Stabilitätsrandes

Mithilfe der in Tabelle 2 angegebenen Einstellwerte ergibt sich für einen PID Regler die Verstärkung des P-Anteils:

$$K_R = 0,6 \cdot 3000 = 1800$$

für die Zeitkonstante des I-Gliedes:

$$T_I = 0,5 \cdot 292 = 146$$

und für die Zeitkonstante des D-Gliedes:

$$T_D = 0,12 \cdot 292 = 35,04$$

Tabelle 2: Reglereinstellwerte nach Ziegler und Nichols (Unbehauen, 2007)

Reglertypen	K_R	T_I	T_D
P	$0,5 K_{Rkrit}$	-	-
PI	$0,45 K_{Rkrit}$	$0,85 T_{krit}$	-
PID	$0,6 K_{Rkrit}$	$0,5 T_{krit}$	$0,12 T_{krit}$

Aus den Zeitkonstanten des I- und D-Gliedes lassen sich nun die jeweiligen Verstärkungsfaktoren berechnen.

Als Verstärkungsfaktor des I-Gliedes ergibt sich:

$$K_I = \frac{K_R}{T_I} = 20,55$$

Und für den Verstärkungsfaktor des D-Gliedes:

$$K_D = K_R \cdot T_D = 105120,00$$

Wie Abbildung 15, 16 und 17 zeigen, reagiert der Regler durch den sehr hohen D-Anteil stark auf kleine Änderungen der Abweichungsrate, was zu einer Vielzahl von Sprüngen zwischen Minimal- und Maximalleistung des Peltier-Elements führt.

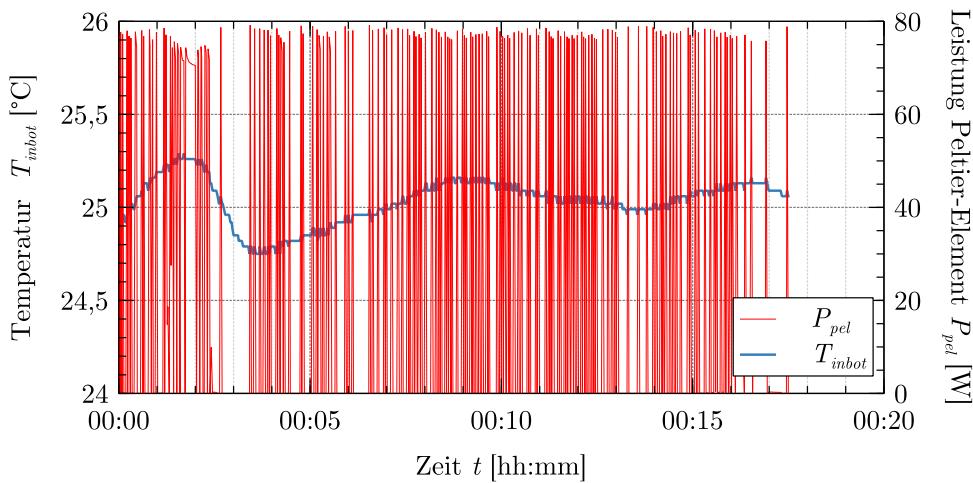


Abbildung 15: PID Regler bei 2,77 W am Hochleistungswiderstand

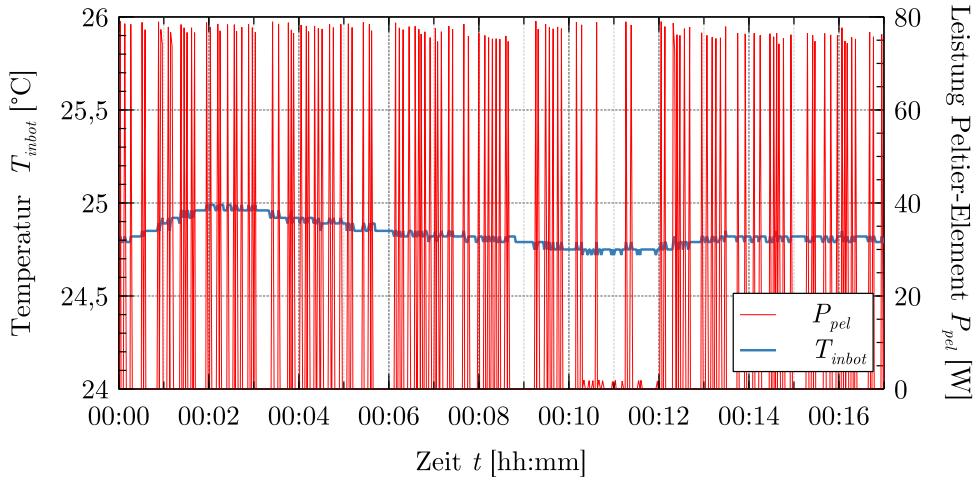


Abbildung 16: PID Regler bei 0, 5W am Hochleistungswiderstand

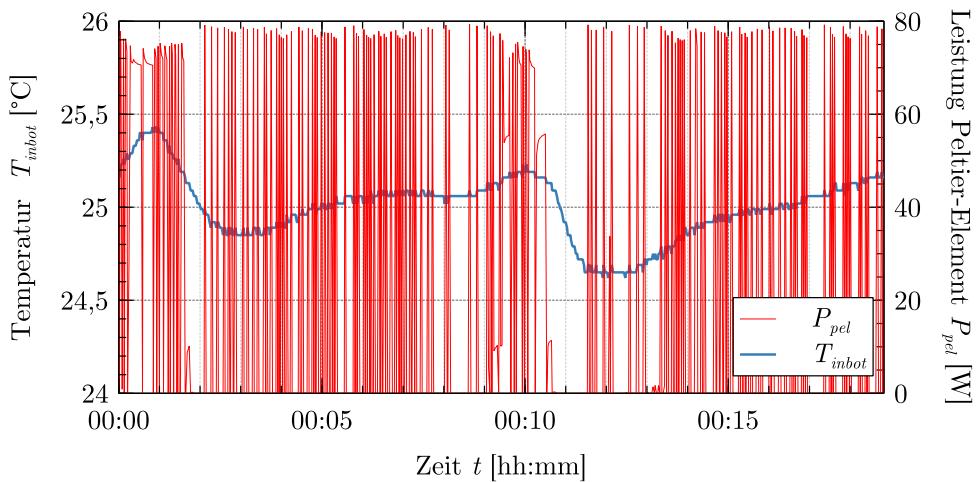


Abbildung 17: PID Regler bei 3,3 W am Hochleistungswiderstand

3.2.2 PI Regler

Die Verwendung eines D-Anteils zur Regelung dieses trägen Systems wird nach einigen weiteren Versuchen in der Anpassung des Faktors verworfen. Nach Tabelle 2 werden die Einstellwerte für einen PI-Regler berechnet.

Dabei ergibt sich für die Verstärkung des P-Anteils:

$$K_R = 0,45 \cdot 3000 = 1350$$

und für die Zeitkonstante des I-Gliedes:

$$T_I = 0,85 \cdot 292 = 248,2$$

Für den Verstärkungsfaktor des I-Gliedes ergibt sich also:

$$K_I = \frac{K_R}{T_I} = 5,44$$

Abbildung 18 zeigt beispielhaft das Verhalten des Reglers mit diesen Einstellgrößen bei einem Sollwert von 40°C.

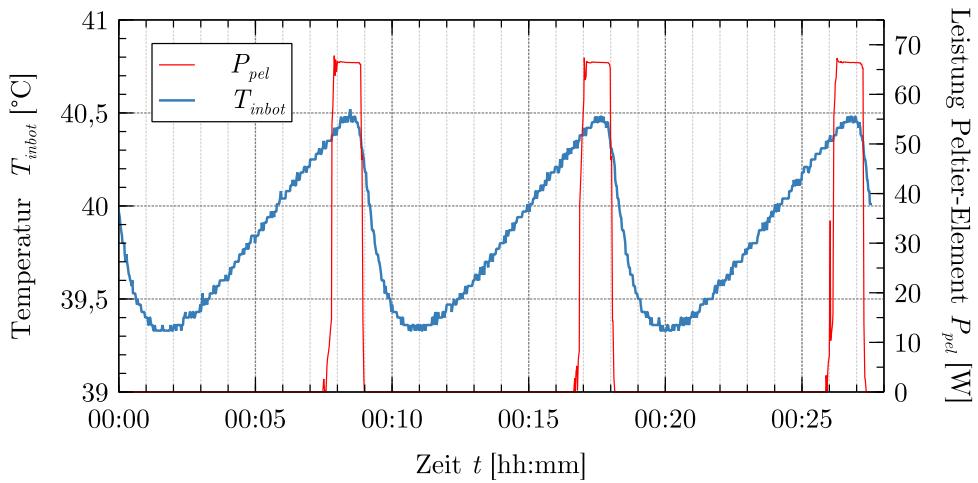


Abbildung 18: PI Regler bei 2,5W am Hochleistungswiderstand

3.2.3 Fuzzy-Regler

Ein weiterer Versuch der Regelung des Peltier-Elements findet mit einem Fuzzy Regler statt.

Als Eingangswert dient wiederum die gemessene Temperatur im Isolierbehälter. Dieser „harte“ Eingangswert wird anschließend „fuzzyfiziert“. Das bedeutet, dass er auf die in Abbildung 19 gezeigten Zustandsbereiche umgelegt wird. Als Zustandsbereiche werden „passend“, „zu kalt“, „zu warm“, „sehr kalt“ und „sehr warm“ definiert.

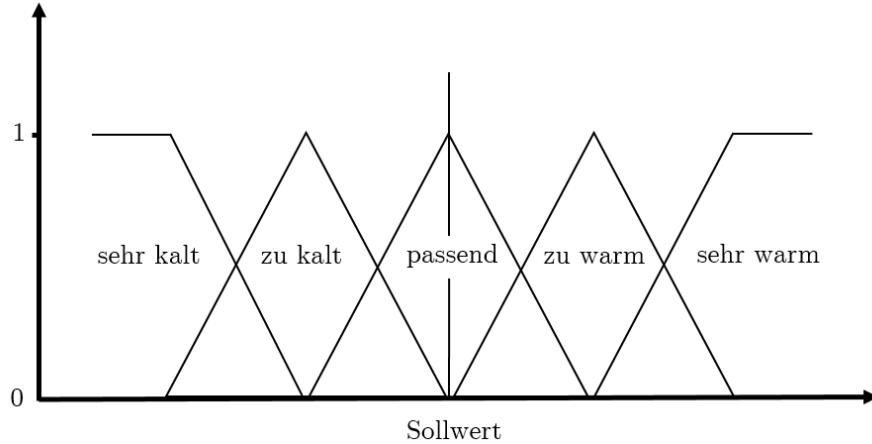


Abbildung 19: Fuzzy Zustandsbereiche

Anschließend werden für die jeweiligen Zustände Wenn-Dann Regeln aufgestellt, die bestimmen wie sich der Regler in den verschiedenen Zustandsbereichen verhalten soll. Diese Regeln resultieren aber nicht direkt in einer „harten“ Ausgangsvariable, sondern es werden aus der Lage in den Zustandsbereichen anteilige Mengen gebildet die dann „defuzzifiziert“ werden, um in einer Stellgröße zu resultieren.

Durch Variieren der Größe der Zustandsbereiche und der Faktoren mit denen sich die Ausgangsvariable ändert kann nun versucht werden das Regelverhalten einzustellen. Abbildung 20 zeigt beispielhaft das Verhalten des Reglers bei einer Erhöhung der Leistung des Hochleistungswiderstand auf 10W. In der zweiten Schwingung zeigt sich bereits, dass der Sollwert von 20°C nicht mehr erreicht wird.

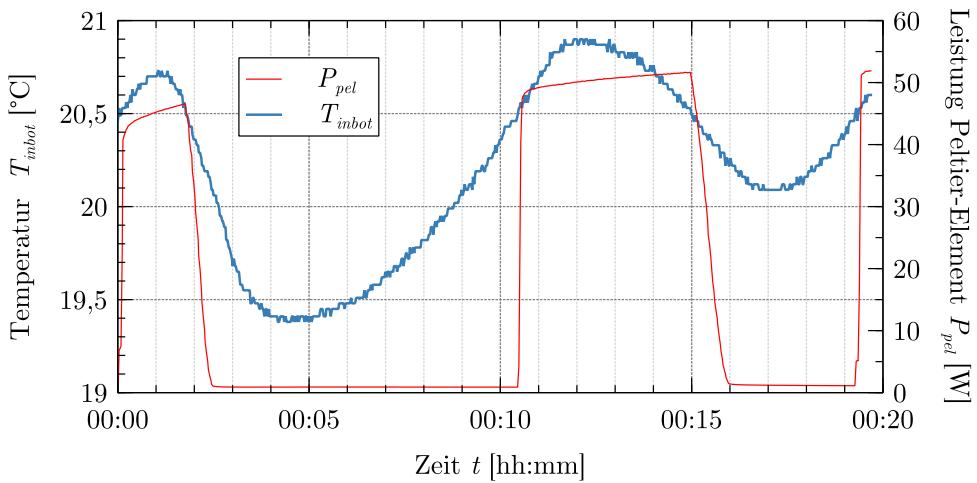


Abbildung 20: Beispiel Fuzzy Regelverhalten

Leider kann auch mit weiteren Optimierungsversuchen der Einstellgrößen des PID- und des Fuzzy Reglers kein gutes Regelverhalten erreicht werden. Diese Probleme und mögliche Verbesserungen im Versuchs- und Regleraufbau werden abschließend in Kapitel 5

diskutiert.

Für die weiteren Versuche werden die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Einstellwerte des PI Reglers verwendet, da damit das Schwingungsverhalten um den Sollwert bei Versuchen mit unterschiedlichen Leistungseinstellungen des Hochleistungswiderstands sehr ähnlich und reproduzierbar ist.

3.3 Auswahl der Zellen

Um die freigesetzte Wärme zweier unterschiedlicher Lithium-Ionen Zellen vergleichen zu können, werden Zellen ausgewählt die sich zwar in ihrer Bauform (zylindrisch, Typ 18650) gleichen, aber unterschiedliche Zellchemien aufweisen.

Tabelle 3 zeigt die Kenndaten aus den Datenblättern der gewählten ENERpower LFP und LG NMC Zellen. LFP und NMC bezieht sich dabei auf das verwendete Kathodenmaterial. Beide Zellchemien sind bei der Herstellung von Batterien zur Verwendung in der Elektromobilität von großer Bedeutung.

Tabelle 3: Kenndaten nach LG Chem Ltd. (2017) und ENERdan GmbH (o.D.)

	ENERpower IFR18650-1800	LG INR18650 M36T 12.50Wh
Hersteller	Shandong Goldencell Electronics Technology Co.,Ltd	LG Chem Ltd.
Zellchemie	LiFePO4 - „LFP“	LiNiCoMnO2 - „NMC“
Energie/Nennkapazität	1800mAh	12,5 Wh
Nennspannung	3,2 V	3,63 V
Ladeschlussspannung	3,65 V	4,2 V
Entladeschlussspannung	2,5 V	2,5 V
Ladeschlusstrom (Abbruchkriterium)	0,01C	50 mA bei Ladung mit 1A
Maximaler Ladestrom	1,8 A	0-24°C: 0,3C (1000mA), 24-50°C: 0,7C (2330mA)
Maximaler dauerhafter Entladestrom	5,4 A	-30 ~ -20°C: 0,2C (670mA) -20 ~ 5°C: 0,3C (1000mA) 5 ~ 60°C : 1,5C (5000mA)
Gewicht	42 g	48,2 g
Abmessungen	18,2mm x 65,2mm	$\leq 18,51 \text{ mm} \times \leq 65,6 \text{ mm}$
Alterungsverhalten ($\geq 80\%$ verbleibende nutzbare Kapazität)	1500 Zyklen (100% Entladetiefe) 3000 Zyklen (80% Entladetiefe) 6000 Zyklen (50% Entladetiefe)	1000 Zyklen

Die LFP Zelle weist zwar eine geringere volumetrische Energiedichte auf, ist im Verhältnis zu ihrem Energiegehalt aber für höhere Lade- und Entladeströme geeignet als die NMC Zelle. LFP Zellen zeichnen sich außerdem durch einen sicheren Betrieb in einem breiten Temperaturbereich und geringere Alterungserscheinungen aus. Sie tendieren außerdem verhältnismäßig wenig zu thermischem Durchgehen. Neben der geringeren Energiedichte sind eine höhere Selbstentladungsrate und die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit weitere Nachteile der LFP Zellen.

NMC ist die am weitesten verbreitete Zellchemie für Anwendung in elektrischen Fahrzeugen. Durch das richtige Verhältnis zwischen Nickel- und Mangananteilen können Zellen gestaltet werden, die einen guten Kompromiss zwischen hoher spezifischer Energiedichte und Sicherheit darstellen (Miao et al., 2019).

Im Zeitraum 2011-2017 hatten NMC Zellen einen Marktanteil von 53% an den weltweit betriebenen elektrischen Personenfahrzeugen. LFP Zellen nehmen in diesem Segment nur einen kleinen Marktanteil ein.

Zellen mit LFP Kathoden dominieren hingegen vor allem bei der Anwendung in elektrischen Bussen, die vorrangig in China betrieben werden. 88% der Zellen in elektrischen Bussen waren in diesem Zeitraum LFP Zellen. Bis 2028 soll aber auch in diesem Marktsegment der Anteil von NMC Zellen auf 42% steigen (Tsiropoulos et al., 2018).

Wie in der Tabelle ersichtlich, ist im Datenblatt der LG NMC-Zelle keine Nennkapazität sondern eine Energie von 12,5Wh angegeben. Dividiert durch die Nennspannung würde das eine Nennkapazität von 3444mAh ergeben. Betrachtet man aber die im Datenblatt angegebenen C-Raten und die dazugehörigen Ströme, würde das bei 0,3C (1000mA) einer Kapazität von 3333mAh und bei 0,7C (2330mA) einer Kapazität von 3329mAh entsprechen.

Da aber davon auszugehen ist, dass die Herstellerbezeichnung eine Kapazität von 3600mAh suggerieren soll und viele Händler die Zelle als 3600mAh Zelle anbieten, beziehen sich alle in dieser Arbeit verwendeten C-Raten in Bezug auf die LG NMC-Zelle auf eine Kapazität von 3600mAh. Eine Lade- oder Entladerate von beispielsweise 1C entspricht in dieser Arbeit also 3,6A Lade- oder Entladestrom.

3.4 Laden und Entladen der Zellen

Zum Zyklieren der Zellen wird ein BaSyTec XCTS 40 Zelltestsyste mit 8 Kanälen verwendet. An jeden Kanal kann eine Einzelzelle mit 0-6V angeschlossen werden und mit Strömen von bis zu 40A geladen oder entladen werden.

Die zum Zelltestsyste zugehörige Software ist in die Bearbeitung der unterschiedlichen Datenbanken für die Messmittel, die Batterien, die Prüfpläne und die Messdaten unterteilt.

Als erstes werden die benötigten Messmittel, also die einzelnen Kanäle des Zelltestsyste, über die Netzwerkschnittstelle eingebunden.

Beim Start einer neuen Messung wird der Messkanal ausgewählt, die entsprechende an den Messkanal angeschlossene Batterie aus der Batteriedatenbank ausgewählt und ein zuvor

erstellter Prüfplan geladen. Im Prüfplan wird auch festgelegt, welche Messdaten mitgeschrieben werden. Diese können während der Messung visualisiert werden und nach der Messung exportiert werden.

3.4.1 Batteriedatenbank

Damit die Zellen beim Start einer Messung ausgewählt werden können, müssen sie zuerst in der Batteriedatenbank erfasst werden. Das beinhaltet alle Kenn- und Grenzwerte, die die Zelle charakterisieren.

Abbildung 21 zeigt beispielhaft das Anlegen der LG Zelle in der Batteriedatenbank. Die empfohlene Standardladung soll laut Datenblatt bei 1A erfolgen, die Entladung bei 670mA (LG Chem Ltd., 2017). Die maximal zulässigen Grenzwerte für die Lade- und Entladeströme liegen über jenen des Datenblatts, da bei den Versuchen auch geringfügig höhere Ströme verwendet werden. Für die maximal zulässigen Grenzwerte der Spannung werden minimal höhere Werte als die Nennwerte eingetragen.

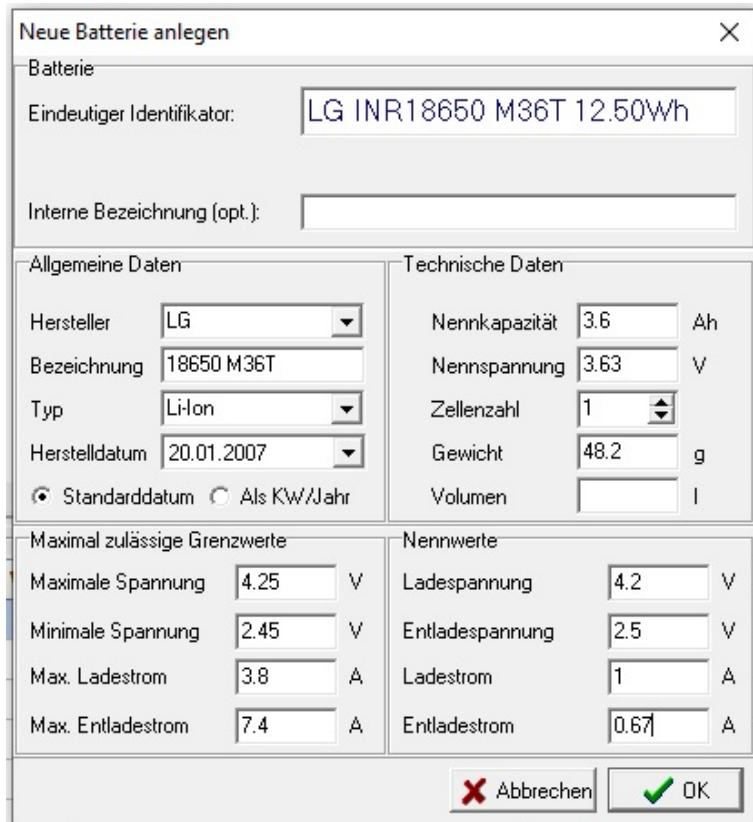


Abbildung 21: Anlegen einer neuen Batterie

3.4.2 Erstellen eines Prüfplans

Abbildung 22 zeigt beispielhaft den verwendeten Prüfplan für die Ladung einer der LG Zellen mit 1A. Durch das Festlegen der Parameter I für den Strom und U für die Spannung

läuft die Ladung nach dem für Lithium-Ionen Zellen weitverbreiteten CCCV (*constant current constant voltage*) Ladeverfahren ab.

Die Zelle wird so lange mit 1A geladen, bis die Ladeschlussspannung von 4,2V erreicht ist. Da die Spannung auf diese 4,2V begrenzt ist, wird anschließend der Ladestrom so lange kleiner, bis das Abbruchkriterium von 50mA erreicht ist.

Im Feld Registrierung muss eingetragen werden, welche Messdaten in welchem Intervall mitgeschrieben werden sollen.

The screenshot shows a software interface for test planning. The menu bar includes 'Datei', 'Bearbeiten', 'Startliste', 'Projekt', 'Extras', 'Fenster', and 'Hilfe'. The toolbar contains various icons for file operations like 'Einfügen' (Insert) and 'Ersetzen' (Replace). Below the toolbar is a table titled 'Prüfplan' (Test Plan) with columns: Ebene (Level), Label, Befehl (Command), Parameter, Abbruchkriterium (Break Condition), Aktion (Action), and Registrierung (Registration).

Ebene	Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Aktion	Registrierung
1		Start				
2		Charge	I=1A U=4.2V	I<50mA	Next	t=1s U=10mV I=5mA Ah=50mAs Wh=1Wh
3		Stop				

Abbildung 22: Prüfplan

3.4.3 Messdaten exportieren

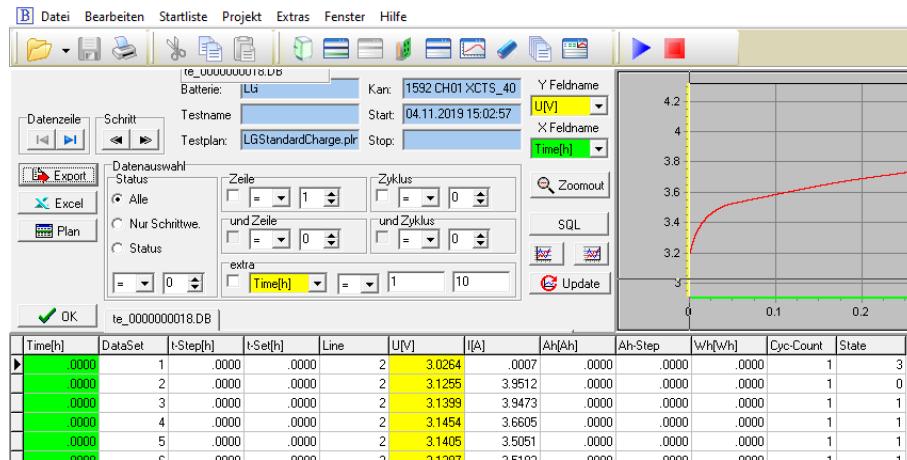


Abbildung 23: Tabelle der Messdaten

Die Messdaten können aus der Tabelle der Messdaten zur Weiterverarbeitung als Textdatei exportiert oder direkt in einer Excel Tabelle geöffnet werden. Zur grafischen Aufbereitung aller Messdaten wird in dieser Arbeit die Plotsoftware VEUSZ verwendet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ergebnisse der Vorversuche mit Hochleistungswiderstand

Die Grundlage für die weiteren Versuche bildet die Kalibrierung des Versuchsaufbaus mithilfe eines Hochleistungswiderstands.

Dieser wird in den Isolierbehälter eingebracht und seine elektrische Leistung mit 0,5W am Labornetzgerät eingestellt. In Stufen von 0,5W wird die Leistung bis auf maximal 5W erhöht. Die Verweildauer beträgt mindestens 25 Minuten je Stufe. Dieser Prozess wird bei Umgebungstemperaturen von 20°C, 30°C und 40°C durchgeführt. Die Pumpe im Isolierbehälter, deren elektrische Leistung ebenfalls überwacht wird, stellt eine zusätzliche Wärmequelle dar. Bei den Versuchen bei 20°C Umgebungstemperatur beläuft sich ihre elektrische Leistung auf 1,75 - 1,78W, bei den Versuchen bei 30°C auf 1,65 - 1,72W und bei jenen bei 40°C auf 1,58 - 1,6W.

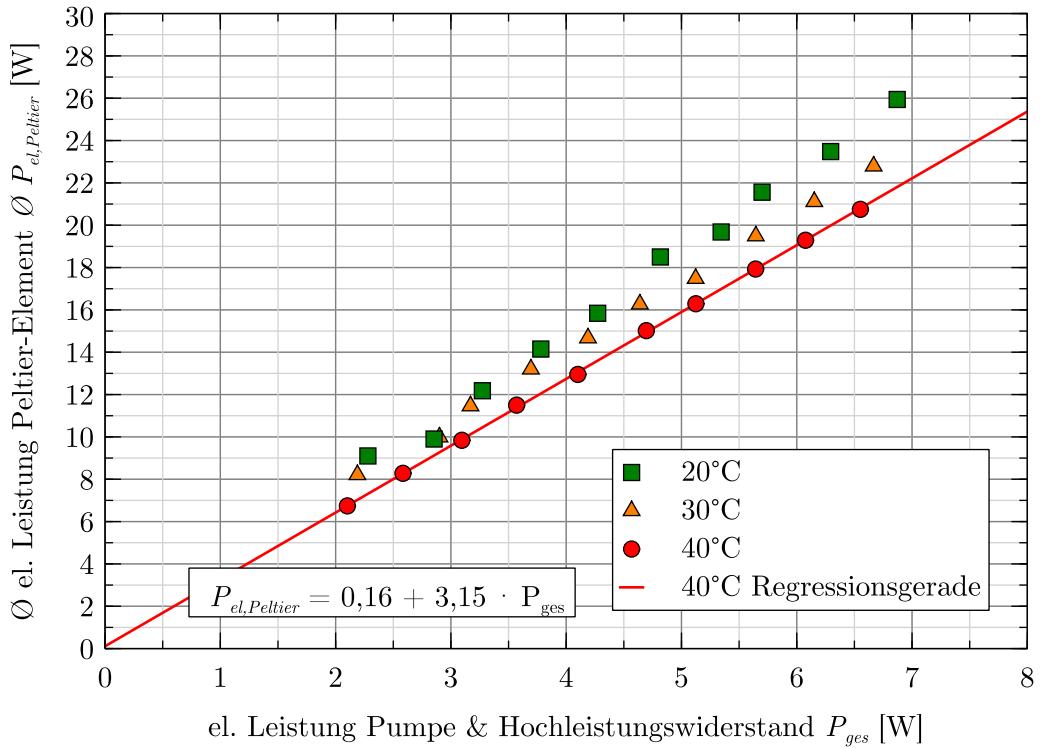


Abbildung 24: Messungen mit Hochleistungswiderstand

Anschließend wird die auf den einzelnen Stufen durchschnittlich benötigte Leistung zur Regelung des Peltier-Elements berechnet. Dazu werden die Messungen auf ganze Perioden des Unter- bzw. Überschwingen des Sollwerts zugeschnitten um vergleichbar zu sein.

Abbildung 24 zeigt, aufgetragen auf der x-Achse, die jeweilige Gesamtleistung P_{ges} , die sich aus der elektrischen Leistung der Pumpe im Isolierbehälter und der am Hochleistungswiderstand eingestellten elektrischen Leistung zusammensetzt.

Auf der y-Achse ist die zur Temperaturregelung durchschnittlich benötigte elektrische Leistung des Peltier-Elements $P_{el,Peltier}$ aufgetragen.

Augenscheinlich weisen die Messwerte bei 40°C Umgebungstemperatur die beste Korrelation auf. Die bei 20°C auffallenden Abweichungen könnten sich unter Umständen dadurch ergeben, dass bei einer Badtemperatur, die unter der Raumtemperatur liegt, das Kältebad in periodischen Abständen die Kühlleistung erhöht. Somit wird durch die äußere Umwälzpumpe in periodischen Abständen deutlich kühleres Silikonöl auf die heiße Seite des Peltier-Elements geleitet, was den Wirkungsgrad des Peltier-Elements wesentlich beeinflusst.

Zur Modellerstellung werden daher die Messwerte bei 40°C verwendet und bei den späteren Messungen mit Akkuzellen wird ebenfalls die Umgebungstemperatur von 40°C gewählt.

Als erstes wird der Zusammenhang der Messwerte durch den Pearson-Korrelationskoeffizienten r_{xy} bestimmt:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Tabelle 4 zeigt neben den Werten für P_{ges} und $P_{el,Peltier}$ die für die Berechnung der Regressionsgeraden benötigten Hilfsgrößen.

Tabelle 4: Messwerte und Hilfsgrößen

$x(P_{ges})$	$y(P_{el,Peltier})$	$(x - \bar{x})$	$(y - \bar{y})$	$(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})$	$(x - \bar{x})^2$	$(y - \bar{y})^2$
2,10	6,74	-2,25	-7,12	16,03	5,07	50,68
2,58	8,28	-1,77	-5,58	9,88	3,13	31,13
3,10	9,84	-1,26	-4,02	5,06	1,59	16,15
3,57	11,50	-0,78	-2,36	1,85	0,62	5,56
4,10	12,95	-0,25	-0,91	0,23	0,06	0,83
4,70	15,02	0,34	1,16	0,40	0,12	1,35
5,13	16,29	0,77	2,43	1,87	0,59	5,91
5,64	17,93	1,29	4,07	5,25	1,66	16,57
6,08	19,29	1,72	5,43	9,35	2,96	29,50
6,55	20,75	2,20	6,89	15,14	4,83	47,49
$\bar{x} = 4,35$	$\bar{y} = 13,86$			$\sum = 65,06$	$\sum = 20,64$	$\sum = 205,16$

Durch Einsetzen in die Formel für den Korrelationskoeffizienten r_{xy} ergibt sich

$$r_{xy} = \frac{65,06}{\sqrt{20,64 \cdot 205,16}} \approx 0,999$$

also eine stark positive Korrelation. Quadriert man den Korrelationskoeffizienten, erhält man das Bestimmtheitsmaß R^2 :

$$R^2 = 0,999^2 = 0,998$$

Das bedeutet, dass 99,8% der Varianz der durchschnittlichen elektrischen Leistung des Peltier-Elements auf die elektrische Leistung von Pumpe und Hochleistungswiderstand zurückzuführen ist.

Der in diesem Bereich festgestellte Zusammenhang wird nun zur Erstellung eines linearen Regressionsmodells genutzt. Auch wenn davon ausgegangen werden kann, dass bei einer P_{ges} von 0 $P_{el,Peltier}$ ebenfalls 0 sein müsste, wird die Regressionsgerade nicht durch den Ursprung gezwungen, sondern basierend auf den gemessenen Werten auch der Achsenabstand berechnet.

$$P_{el,Peltier} = \hat{a} + \hat{b} \cdot P_{ges}$$

Der Regressionsparameter b für die Steigung der Gerade ergibt sich nun am einfachsten mithilfe der bereits berechneten Hilfsgrößen aus:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{65,06}{20,64} \approx 3,15$$

Um den Achsenabstand a zu berechnen werden die Mittelwerte \bar{x} und \bar{y} herangezogen:

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \cdot \bar{x} = 13,86 - 3,15 \cdot 4,35 \approx 0,16$$

Damit ergibt sich die Regressionsgerade:

$$P_{el,Peltier} = 0,16 + 3,15 \cdot P_{ges}$$

4.2 Elektrische Parameter der Entlade- und Ladevorgänge

Die folgenden Abbildungen zeigen das Strom-Spannungsverhalten der zwei getesteten Zelltypen bei verschiedenen Lade- und Entladeraten. Für die Versuche werden jeweils zwei Zellen des gleichen Typs im Isolierbehälter zyklisiert um die freigesetzte Wärme zu vergrößern und die Messung zu erleichtern. Die Abbildungen zum Strom-Spannungsverhalten zeigen beispielhaft jeweils das Verhalten einer der beiden Zellen.

Wie schon aus den Kenndaten der Zellen in Kapitel 3.3 ersichtlich, weist die Enerpower LFP-Zelle eine deutlich niedrigere Nennspannung und Ladeschlussspannung auf als die LG NMC-Zelle. Die Entladeschlussspannung liegt hingegen bei beiden Zellen bei 2,5V. Es kann also erwartet werden, dass der Verlauf der Spannung der Enerpower LFP-Zelle generell deutlich flacher sein wird als jener der LG NMC-Zelle.

Aus den Kenndaten geht ebenfalls hervor, dass sich die Enerpower LFP-Zellen mit höheren C-Raten beladen lassen. Die Entladungen der Enerpower LFP-Zellen werden daher mit Raten von 1 C, 2C und 3 C durchgeführt, die der LG NMC-Zelle bei 0,5 C, 1 C und 1,5C.

Die Ladevorgänge der Enerpower LFP-Zellen werden bei Raten von 0,5C, 1C und 1,5C durchgeführt, die der LG NMC-Zellen bei 0,5C, 0,75C und 1C.

4.2.1 Spannungs-Kennlinien der Entladevorgänge

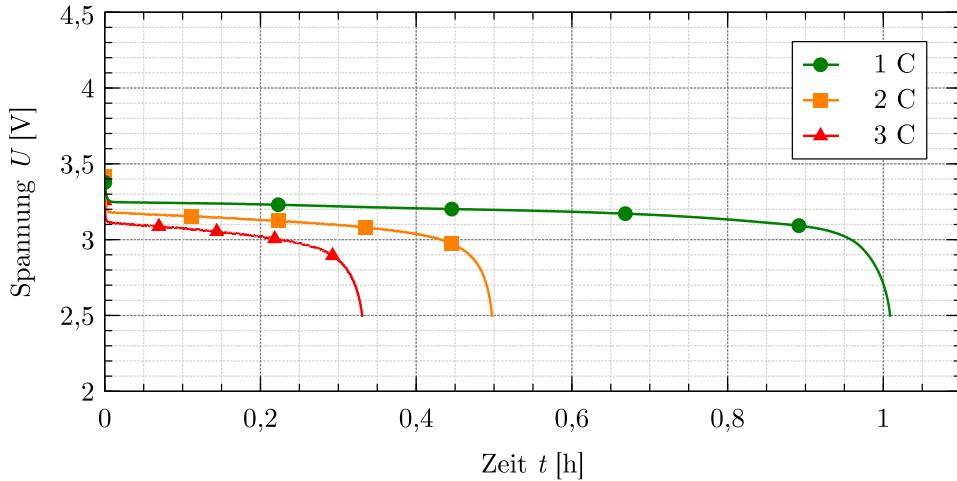


Abbildung 25: Spannungs-Kennlinien der Entladevorgänge: Enerpower LFP-Zelle

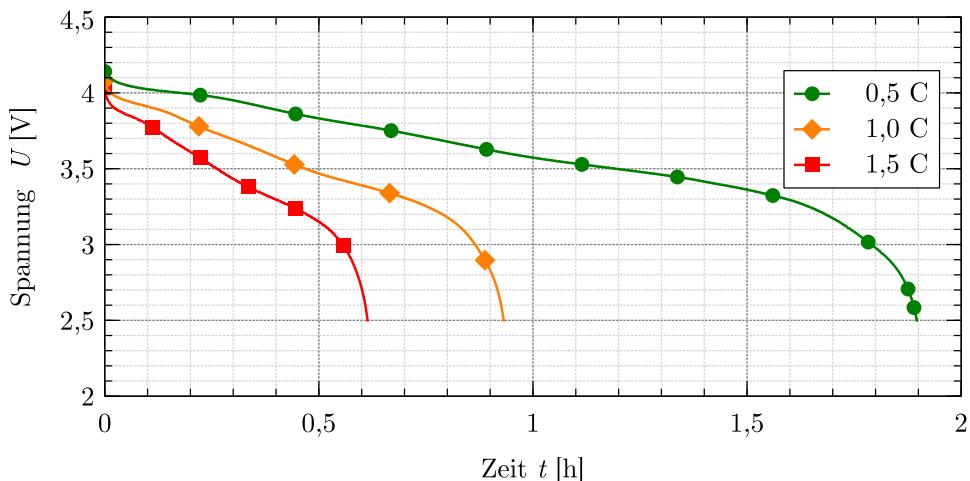


Abbildung 26: Spannungs-Kennlinien der Entladevorgänge: LG NMC-Zelle

Abbildung 25 und 26 zeigen den Verlauf der Spannungen beim Entladen. Wie erwartet sind die Spannungsverläufe der Enerpower LFP-Zellen bei allen Entladeraten deutlich flacher, sie könnten sich also besser für Anwendungen eignen, die eine konstante Spannung erfordern. Die LG-NMC Zellen weisen hingegen einen deutlich steileren Einbruch der Spannung auf.

Weiters zeigt sich, dass die LG-NMC Zellen bei gleichen Entladeraten die Ladeschlussspannung schneller erreichen. Bei einer Entladung mit 1C unterschreiten die LG NMC-Zellen

die Ladeschlussspannung nach 56 Minuten, die Enerpower LFP-Zellen erst nach 61 Minuten. Bei diesem Ergebnis muss aber auch bedacht werden, dass, wie in Kapitel 3.3 erklärt, die mit den Entladeraten einhergehenden Entladetröme im Hinblick auf die tatsächliche Kapazität zu hoch gewählt sein könnten.

4.2.2 Strom-Spannungs-Kennlinien der Ladevorgänge

Abbildung 27 zeigt die Ladevorgänge der Enerpower LFP-Zellen, Abbildung 28 die der LG-NMC Zellen. Alle Ladungen werden nach dem CCCV (*constant current constant voltage*) Ladeverfahren durchgeführt.

Die Diagramme zeigen deutlich, dass die Enerpower LFP-Zellen wie erwartet auch beim Laden einen deutlich flacheren Spannungsverlauf aufweisen. Sie erreichen die Ladeschlussspannung erst kurz vor Ende des Ladevorgangs. Der „constant voltage“ Teil der Ladung ist also relativ kurz.

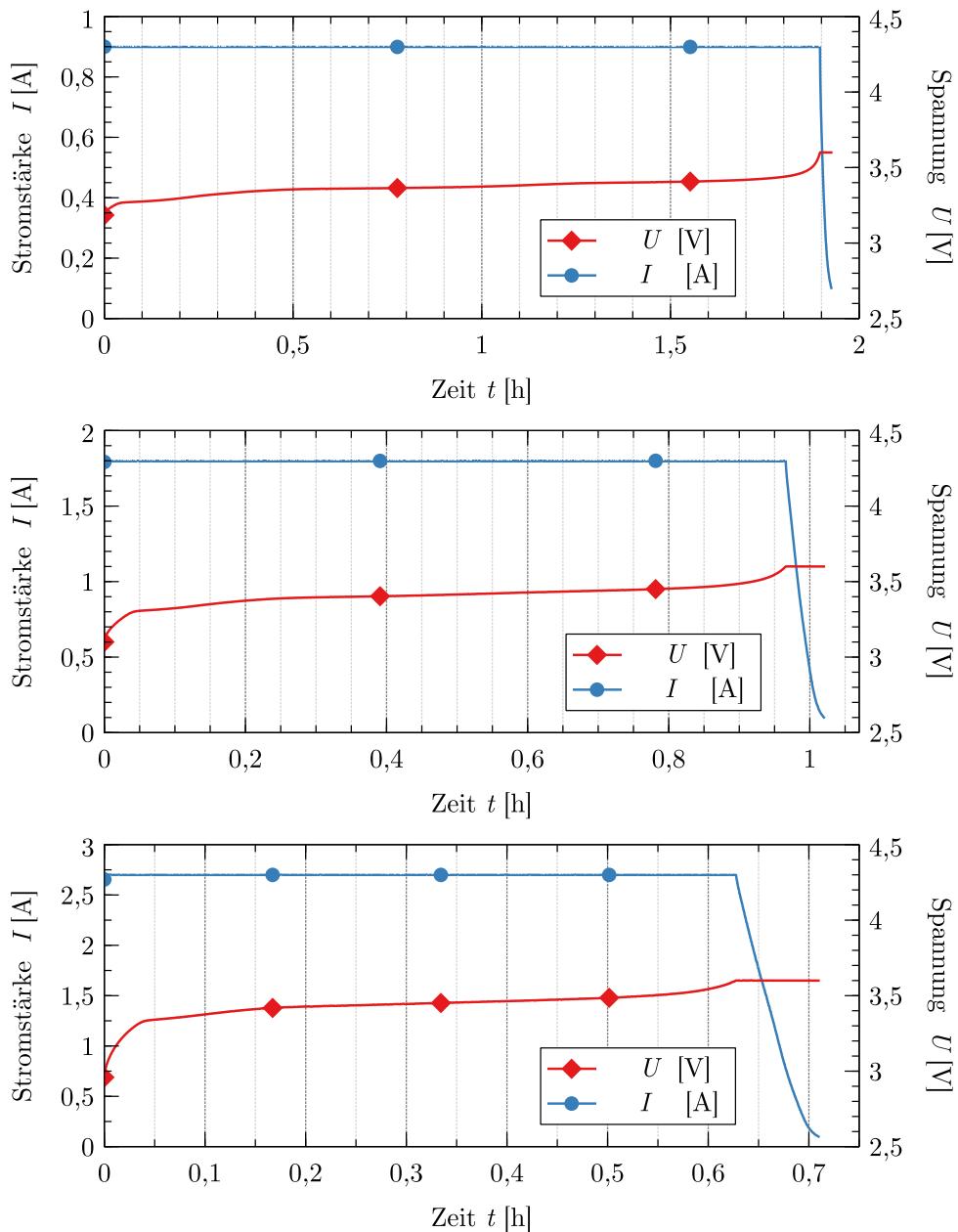


Abbildung 27: U-I-Diagramm der Ladevorgänge: Enerpower LFP-Zelle bei 0,5C, 1C und 1,5C

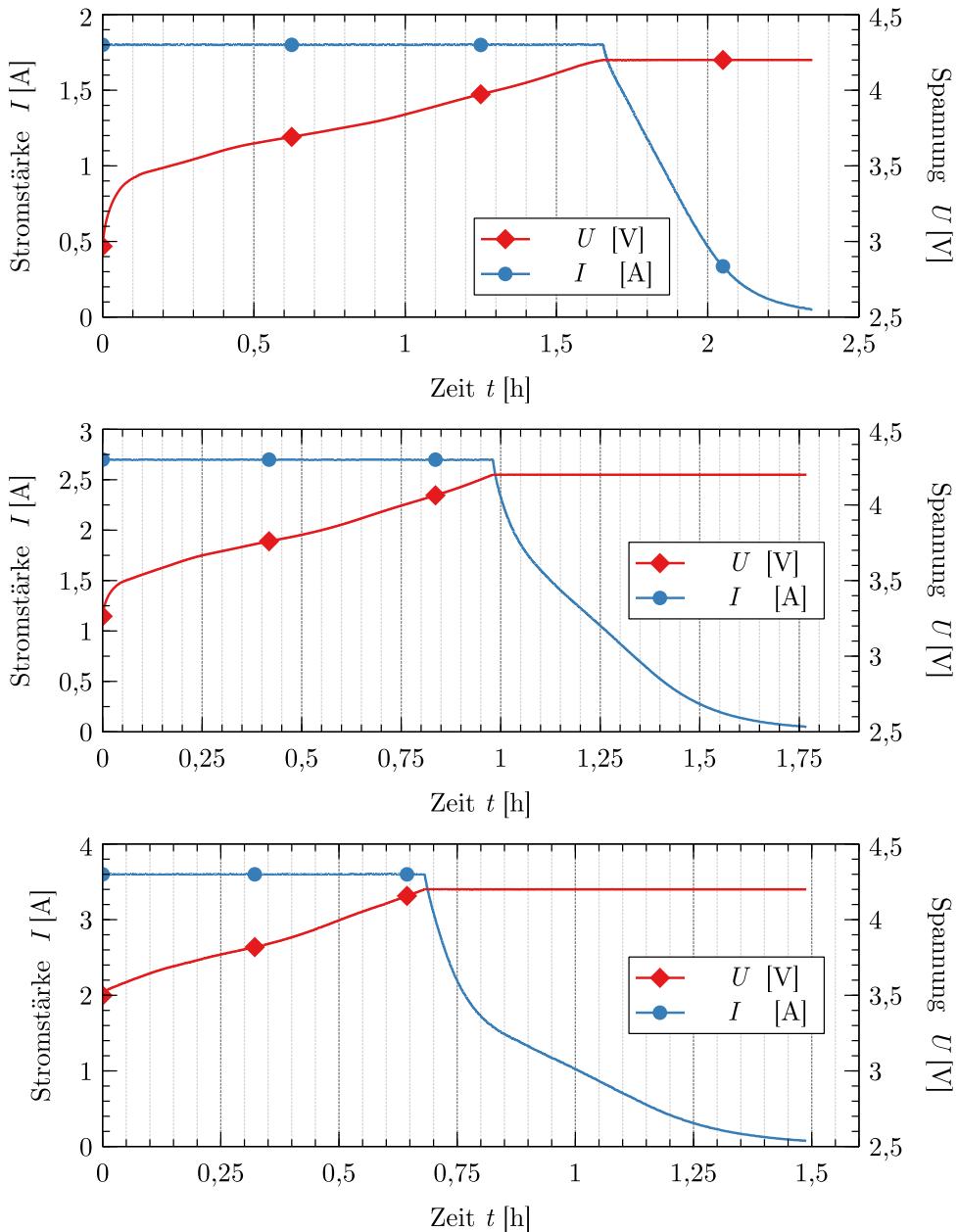


Abbildung 28: U-I-Diagramm der Ladevorgänge: LG NMC-Zelle bei 0,5C, 0,75C und 1C

Weiters zeigt sich, dass die Ladevorgänge der LG NMC-Zellen bei gleicher Laderate deutlich länger dauern als die der Enerpower LFP-Zellen. Die Enerpower LFP-Zellen erreichen bei 0,5C Laderate die Ladeschlussspannung nach 116 Minuten, die LG NMC-Zellen bei gleicher Rate erst nach 141 Minuten.

Die Verläufe zeigen außerdem, dass bei größeren Laderaten die Ladeschlussspannung im Ladevorgang schneller erreicht wird. Besonders deutlich sieht man das bei den Ladevor-

gängen der LG-NMC Zelle. Sie erreichen bei der Ladung mit 1C die Ladeschlussspannung schon nach 41 von insgesamt 89 Minuten Ladezeit.

4.3 Bestimmung der Wärmefreisetzung beim Zyklieren

Tabelle 5, 6, 7 und 8 zeigen die gemessenen und berechneten Werte aller Lade- und Entladevorgänge. In der zweiten Spalte steht die bei den jeweiligen Lade- und Entladeraten vom Zelltestsystem aufgezeichnete elektrische Arbeit W_{Laden} bzw. W_{Entl} . W_{Laden} ist die elektrische Arbeit, die das Testsystem bis zu Erreichen der Ladeschlussparameter verrichten muss, W_{Entl} die elektrische Arbeit, die die Zelle bis zum Erreichen der Entladeschlussspannung verrichtet.

Die dritte Spalte zeigt die mittlere Temperatur $\varnothing T_{inbot}$ im Isolierbehälter. In der vierten Spalte steht die vom Start bis zum Ende eines Lade- und Entladezyklus vom Peltier-Element verrichtete elektrische Arbeit W_{pel} um die Umgebungstemperatur bei 40°C zu halten. Dividiert durch die Dauer des Lade- oder Entladezyklus t ergibt sich die mittlere elektrische Leistung $\varnothing P_{el,Peltier}$ des Peltier-Elements.

Durch umstellen der in Kapitel 4.1 berechneten Regressionsgerade und anschließendes einsetzen von $\varnothing P_{el,Peltier}$ wird auf die im Isolierbehälter abgegebene Wärmeleistung rückgeschlossen.

$$P_{el,Peltier} = 0,16 + 3,15 \cdot P_{ges}$$

$$P_{ges} = \frac{P_{el,Peltier} - 0,16}{3,15}$$

P_{ges} setzt sich aus der Leistung der Pumpe im Isolierbehälter, die bekannt ist, und der Abwärmeleistung der beiden zyklierten Zellen zusammen. Durch Abziehen der elektrischen Leistung der Pumpe von P_{ges} und der Division durch zwei werden die mittleren Abwärmeleistungen je Zelle $\varnothing \dot{Q}_{Zelle}$ berechnet. Multipliziert mit der Zeit t ergibt sich wiederum die in diesem Zeitraum von der Zelle freigesetzte Wärmemenge Q .

Tabelle 5: Ladevorgänge Enerpower LFP-Zelle

C-Rate	$W_{Laden}[Wh]$	$\varnothing T_{inbot}[^{\circ}C]$	$W_{pel}[Ws]$	$t[s]$	$\varnothing P_{el,Peltier}[W]$	$\varnothing \dot{Q}_{Zelle}[W]$	$Q[Wh]$
0,5C	5,78	39,99	44020	7069	6,23	0,18	0,35
1,0C	6,06	39,99	30440	3709	8,21	0,49	0,50
1,5C	6,13	40,03	26222	2554	10,27	0,82	0,58

Tabelle 6: Entladevorgänge Enerpower LFP-Zelle

$C\text{-}Rate$	$W_{Entl.}[Wh]$	$\varnothing T_{inbot}[^{\circ}C]$	$W_{pel}[Ws]$	$t[s]$	$\varnothing P_{el,Peltier}[W]$	$\varnothing \dot{Q}_{Zelle}[W]$	$Q[Wh]$
1C	5,72	40,01	26607	3631	7,33	0,35	0,36
2C	5,53	40,04	20274	1793	11,31	0,98	0,49
3C	4,99	40,09	19972	1204	16,59	1,82	0,61

Tabelle 7: Ladevorgänge LG NMC-Zelle

$C\text{-}Rate$	$W_{Laden}[Wh]$	$\varnothing T_{inbot}[^{\circ}C]$	$W_{pel}[Ws]$	$t[s]$	$\varnothing P_{el,Peltier}[W]$	$\varnothing \dot{Q}_{Zelle}[W]$	$Q[Wh]$
0,5C	13,08	39,92	70384	8405	8,37	0,51	1,19
0,75C	12,72	39,92	58905	6354	9,27	0,66	1,17
1,0C	13,28	39,96	62956	5863	10,73	0,89	1,45

Tabelle 8: Entladevorgänge LG NMC-Zelle

$C\text{-}Rate$	$W_{Entl.}[Wh]$	$\varnothing T_{inbot}[^{\circ}C]$	$W_{pel}[Ws]$	$t[s]$	$\varnothing P_{el,Peltier}[W]$	$\varnothing \dot{Q}_{Zelle}[W]$	$Q[Wh]$
0,5C	12,25	39,91	56339	6829	8,25	0,49	0,94
1,0C	11,75	39,96	40410	3323	12,16	1,10	1,02
1,5C	11,30	40,10	40421	2210	18,29	2,09	1,28

4.3.1 Durchschnittliche Abwärmeleistung

Abbildung 29 und 30 zeigen die durchschnittlich von einer Zelle bei den unterschiedlichen Lade- und Entladeraten freigesetzte Wärmeleistung $\varnothing \dot{Q}_{Zelle}[W]$. Es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen höheren Lade- und Entladeraten und der durchschnittlich freigesetzten Wärmeleistung.

Außerdem scheint die durchschnittliche Wärmeleistung der Enerpower LFP-Zellen beim Laden tendentiell höher zu sein als beim Entladen. Bei den LG-Zellen scheint sie beim Entladen größer zu sein als beim Laden.

Die LG NMC-Zellen, die die doppelte Kapazität der Enerpower LFP-Zellen aufweisen scheinen auch ungefähr die doppelte Abwärme freizusetzen und die Wärmefreisetzung mit steigender Rate steigt steiler an als die der Enerpower LFP-Zelle.

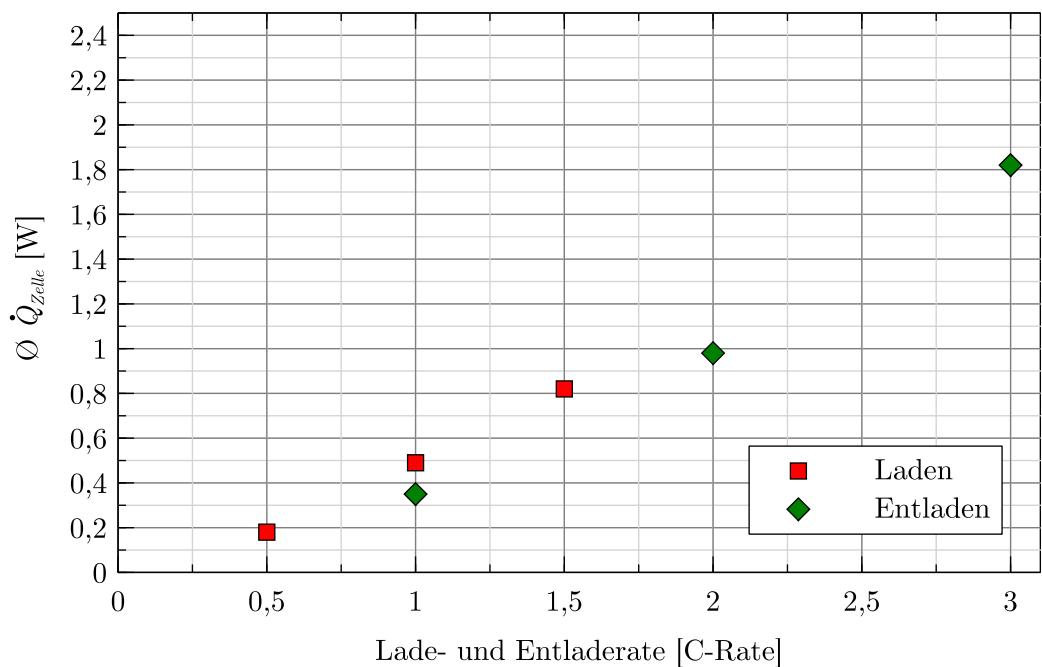


Abbildung 29: Durchschnittliche Abwärmeleistung: Enerpower LFP-Zelle

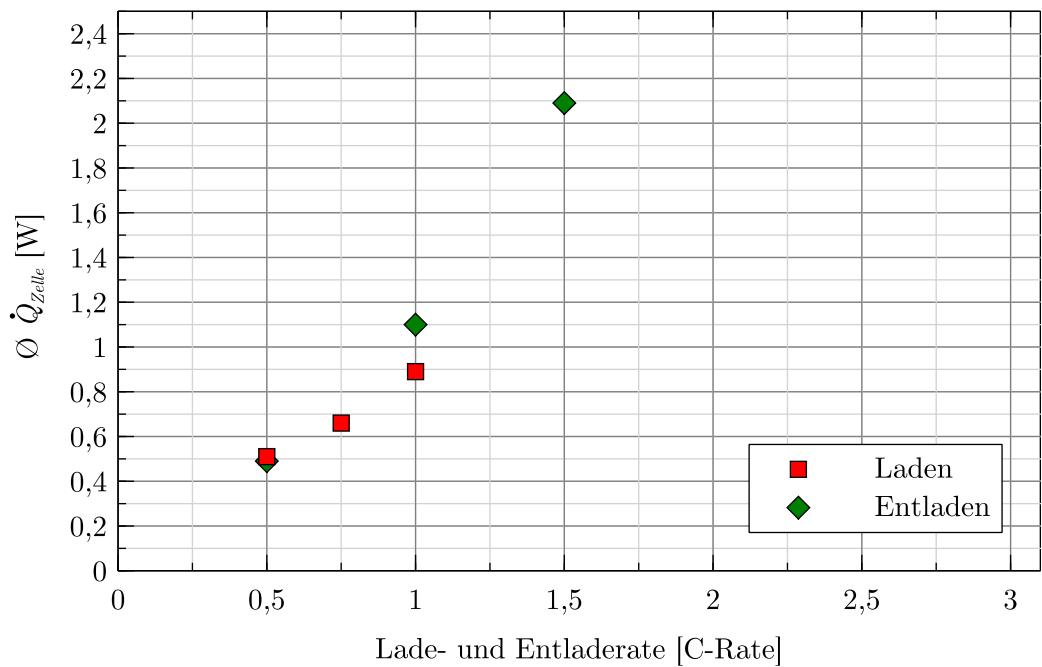


Abbildung 30: Durchschnittliche Abwärmeleistung: LG NMC-Zelle

4.3.2 Vergleich der elektrischen Arbeit und der freigesetzten Wärmemengen

Abbildung 31 und 32 vergleichen die bei der jeweiligen Lade- oder Entladerate aufgewendete bzw. abgegebene elektrische Arbeit W_{Laden} und $W_{Entl.}$ mit der berechneten Wärmemenge Q und zeigen als Summe bzw. Differenz davon den Energieumsatz der elektrochemischen Reaktion $W_{elchem.}$.

Betrachtet man die roten Säulen für die Ladevorgänge, so entspricht die Höhe der gesamten Säule der vom Ladegerät bis zur vollständigen Ladung verrichteten elektrischen Arbeit W_{Laden} . Durch Subtrahieren der in diesem Zeitraum festgestellten Abwärmemenge Q_{Laden} ergibt sich jener Teil der elektrischen Arbeit, der elektrochemisch in der Zelle umgesetzt wird:

$$W_{elchem.} = W_{Laden} - Q_{Laden}$$

Die grünen Säulen zeigen die Entladevorgänge. $W_{Entl.}$ beschreibt die von der Zelle verrichtete elektrische Arbeit, $Q_{Entl.}$ die während dem Entladevorgang festgestellte Abwärmemenge. Die Summe aus beidem ergibt den elektrochemischen Energieumsatz der dafür in der Zelle stattfinden muss:

$$W_{elchem.} = W_{Entl.} + Q_{Entl.}$$

Tabelle 9: El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: Enerpower LFP-Zelle

(a) Laden				(b) Entladen			
<i>C-Rate</i>	W_{Laden}	Q_{Laden}	$W_{elchem.}$	<i>C-Rate</i>	$W_{Entl.}$	$Q_{Entl.}$	$W_{elchem.}$
0,5	5,78	0,35	5,43	1	5,72	0,36	6,08
1	6,06	0,5	5,56	2	5,53	0,49	6,02
1,5	6,13	0,58	5,55	3	4,99	0,61	5,6

Tabelle 10: El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: LG NMC-Zelle

(a) Laden				(b) Entladen			
<i>C-Rate</i>	W_{Laden}	Q_{Laden}	$W_{elchem.}$	<i>C-Rate</i>	$W_{Entl.}$	$Q_{Entl.}$	$W_{elchem.}$
0,5	13,08	1,19	11,89	0,5	12,25	0,94	13,19
0,75	12,72	1,17	11,55	1	11,75	1,02	12,77
1	13,28	1,45	11,83	1,5	11,3	1,28	12,58

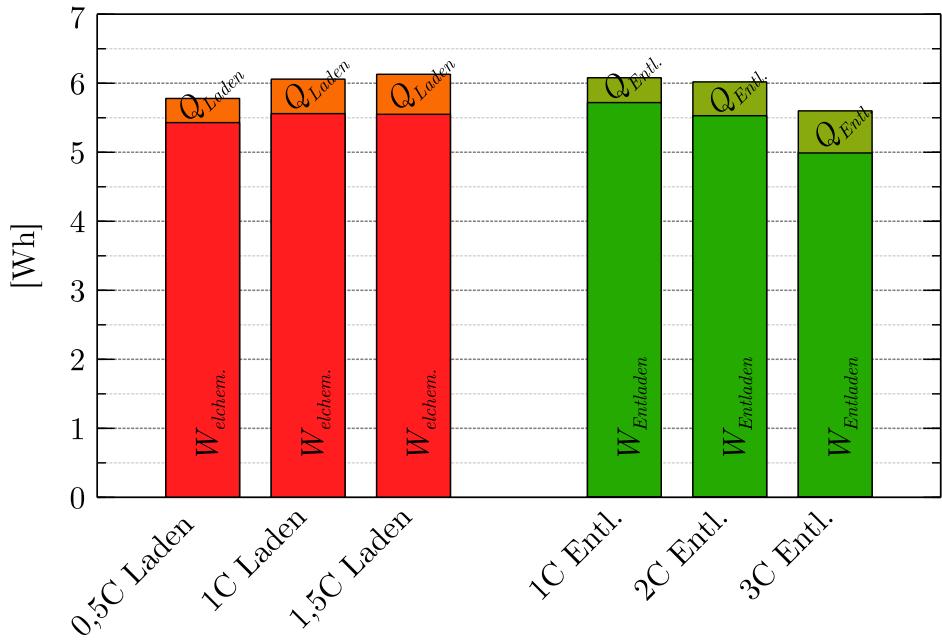


Abbildung 31: El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: Enerpower LFP-Zelle

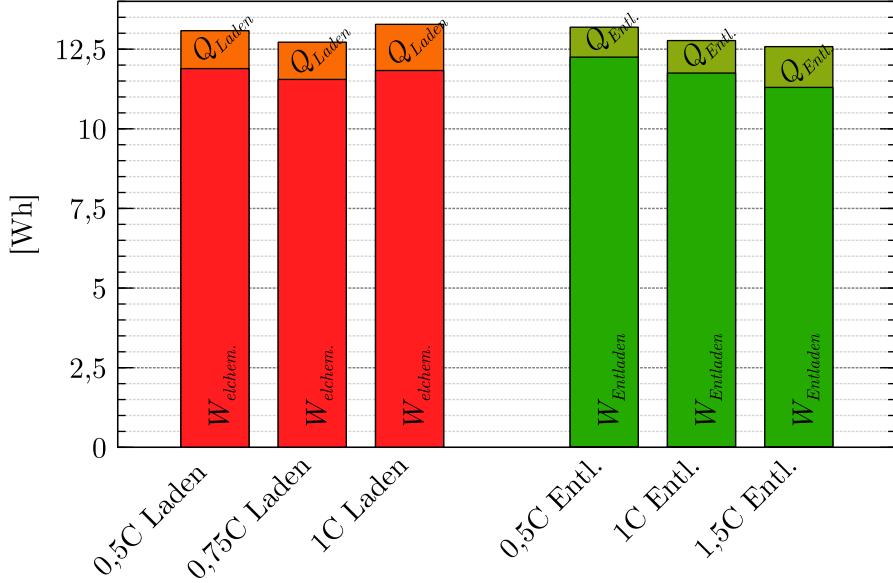


Abbildung 32: El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: LG NMC-Zelle

Abbildung 31 zu den Lade- und Entladevorgängen der Enerpower LFP-Zelle zeigt, dass bei höheren Laderaten sowohl die vom Ladegerät verrichtete elektrische Arbeit bis zur vollständigen Ladung größer ist, als auch dass dabei mehr Wärme von der Zelle freigesetzt wird.

Beim Entladen ist der gleiche Zusammenhang zu beobachten. Bei höheren Entladeströmen nimmt die von der Zelle verrichtete el. Arbeit ab und die dabei freigesetzte Wärme zu.

Abbildung 32 zeigt, dass beim Laden der LG-NMC Zelle nicht der gleiche Zusammenhang wie bei der Enerpower LFP-Zelle erkennbar ist. Hier ist bei einer Laderate von 0,75C die notwendige elektrische Arbeit geringer als bei 0,5C und auch die freigesetzte Wärme kleiner. Dazu ist zu bemerken, dass der dabei verwendete Ladestrom von 2,7A, nahe der im LG Datenblatt empfohlenen Standardladung mit 2,33A liegt.

Bei den Entladevorgängen der LG NMC-Zelle zeigt sich hingegen der gleiche Zusammenhang wie bei der Enerpower LFP-Zelle. Je größer die Entladerate, desto kleiner die von der Zelle verrichtete elektrische Arbeit und desto größer die freigesetzte Wärme.

4.4 Vergleich des Wirkungsgrads

Die im vorherigen Kapitel gezeigten Zusammenhänge zwischen elektrischer Arbeit und freigesetzter Wärmemenge kann man auch zur Berechnung von Wirkungsgraden der Zellen verwenden.

Für die Ladevorgänge wird dafür der Anteil der Wärmemenge an der vom Zelltestsysteum verrichteten elektrischen Arbeit herangezogen. Für den Wirkungsgrad der Entladevorgänge wird der Anteil, den die Wärmemenge an der Summe aus verrichteter elektrischer Arbeit und Wärmemenge einnimmt, berechnet. Dabei ergeben sich die in Tabelle 11 und 12 aufgelisteten Werte.

Tabelle 11: Wirkungsgrad Enerpower LFP-Zelle

(a) Enerpower LFP-Zelle Laden		(b) Enerpower LFP-Zelle Entl.	
Rate	Wirkungsgrad	Rate	Wirkungsgrad
0,5	93,9%	1C	94,1%
1	91,7%	2C	91,8%
1,5	90,5%	3C	89,1%

Tabelle 12: Wirkungsgrad LG NMC-Zelle

(a) LG NMC-Zelle Laden		(b) LG NMC-Zelle Entl.	
Rate	Wirkungsgrad	Rate	Wirkungsgrad
0,5C	90,9%	0,5C	92,9%
0,75C	90,8%	1C	92%
1C	89,1%	1,5C	89,8%

Insgesamt ist der Wirkungsgrad der LG NMC-Zelle sowohl beim Laden als auch beim Entladen etwas geringer. Das ist auch in Zusammenhang mit den in Kapitel 4.2 dargestellten elektrischen Parametern der Ladevorgänge interessant. Beim Laden erreichen die

LG NMC-Zellen die Ladeschlussspannung deutlich früher als die Enerpower LFP-Zellen, es dauert dann aber deutlich länger bis zur vollständigen Ladung. Beim Entladen erreichen die LG-NMC Zellen die Ladeschlussspannung schneller als die Enerpower LFP-Zellen.

Die einzige dem Autor bekannt gewordene Arbeit, die genauere Untersuchungen zum Wirkungsgrad von Lithium-Ionen Zellen enthält, stammt von Khan (2018) und bezieht sich auf 13Ah LTO Pouch-Zellen. Darin werden Vergleiche zwischen der elektrischen Arbeit und freigesetzten Wärmemengen in verschiedenen Temperaturbereichen und bei Raten von bis zu 8C angestellt. Tabelle 13 zeigt, dass die ermittelten Wirkungsgrade über denen, die für die Zellen in dieser Arbeit ermittelt wurden, liegen.

Tabelle 13: Ausschnitt der Ergebnisse von Khan (2018) bei 40°C

Rate	Wirkungsgrad beim Entladen	Wirkungsgrad beim Laden
1C	96,39%	97,98%
2C	94,67%	96,12%
4C	90,77%	92,73%

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Prozesse, durch die beim Laden und Entladen von Lithium-Ionen Zellen Wärme freigesetzt wird, werden üblicherweise in einen reversiblen und in einen irreversiblen Teil unterteilt, die unterschiedlich große Anteile einnehmen können. Die Wärmefreisetzung hängt im Wesentlichen von der Lade- und Entladestromstärke, dem Ladezustand, der Entladetiefe, der Umgebungstemperatur und der Mikrostruktur des Elektrodenmaterials ab.

Zur Bestimmung der Wärmefreisetzung werden die adiabatische Kalorimetrie und die isotherme Wärmeleitungskalorimetrie verwendet. Bei der adiabatischen Kalorimetrie findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Da das gewissermaßen ein „worst-case“ Szenario für die Zellen darstellt, kommt sie auch bei Missbrauchstests zum Einsatz. Bei der isothermen Wärmeleitungskalorimetrie wird die Temperatur konstant gehalten und die Wärme von der Zelle abgeführt.

Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsaufbau wird über die Kühlwirkung eines Peltier-Elements die von der Zelle abgegebene Wärme „kompensiert“. Das ermöglicht einen Rückschluss auf die Wärmeleistung der Zelle im Isolierbehälter.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit diesem Aufbau prinzipielle Zusammenhänge bei konstanten Lade- oder Entladeströmen über größere Beobachtungszeiträume aufzeigen lassen. Das beinhaltet etwa die Zunahme der freigesetzten Wärme bzw. die Abnahme des Wirkungsgrades bei höheren Lade- und Entladeraten.

Gerade in Hinblick auf die Feststellung des dynamischen Verhaltens der Wärmefreisetzung weist der derzeitige Aufbau aber einige Schwächen auf, die es etwa nicht ermöglichen die Wärmefreisetzung dynamisch zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Zyklus oder die Wärmefreisetzung bei realen Fahrzyklen zu simulieren.

Regelung des Peltier-Elements:

Im derzeitigen Versuchsaufbau wird die elektrische Leistung des Peltier-Elements über einen einfachen MOSFET eingestellt. Bei maximaler Ausgangsvariable des Reglers kann das Peltier-Element also mit seiner maximalen elektrischen Leistung arbeiten. Für die genaue Regelung der Kühlleistung ist das nicht optimal, da Peltier-Elemente üblicherweise keinen linearen Zusammenhang zwischen elektrischer Leistung und Kühlleistung aufweisen und bei maximaler elektrischer Leistung die Kühlleistung sogar wieder abnehmen kann.

Um die genaue Regelung der Kühlleistung des Peltier-Elements zu ermöglichen, könnte die Entwicklung eines Peltier-Treibers sinnvoll sein. Zusätzlich sollte die Kühlleistung des Peltier-Elements bestimmt werden, um eine genauere Regelung zu ermöglichen.

Den möglichen Aufbau eines solchen Peltier-Verstärkers zur Regelung des Stroms durch das Peltier-Element zeigt Gasparitz (2010) in seiner Arbeit zur Temperierung eines Klimaschranks mithilfe eines Peltier-Elements.

Eliminieren von Störeinflüssen

Der Wirkungsgrad eines Peltier-Elements hängt stark von der Wärmeabführung an der heißen Seite ab. Im derzeitigen Versuchsaufbau kann diese nicht ausreichend genau kontrolliert werden.

Das ist auch eine mögliche Erklärung dafür, weshalb bei den Vorversuchen mit Hochleistungswiderstand bei 20°C größere Schwankungen in den Messwerten auftreten. Bei einer Badtemperatur die unter Raumtemperatur liegt, muss das Kältebad in periodischen Abständen kühlen. Die Kreiselpumpe entnimmt das Silikonöl im Bad in Bodennähe und ändert somit in periodischen Abständen die Wärmeabführung an der heißen Seite des Peltier-Elements. Um die Regelung des Peltier-Elements zu verbessern, könnte es sinnvoll sein einen zweiten Regelkreis zu Regelung der Umspülung der heißen Seite des Peltier-Elements einzuführen.

Ein weiteres Problem, das sich auf die Funktion des Reglers auswirkt, ist die Position des PT100 Platin-Messwiderstands im Isolierbehälter. Da sich rund um die Wärmequelle ein Temperaturgradient bildet, hat der Abstand des Temperaturmesswiderstands zur Wärmequelle eine große Auswirkung auf die Funktion des Reglers. Mit dem gegenwärtigen Aufbau kann beim Auswechseln der Versuchszelle nicht garantiert werden, dass dieser Abstand reproduzierbar ist. Hier sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Versuchszelle und den Temperaturmesswiderstand an einer fest definierten Position zu fixieren.

Wärmeabfuhr und zeitliche Auflösung

Die von der Versuchszelle im Isolierbehälter abgegebene Wärme wird zu einem Teil vom Silikonöl gespeichert. Dadurch kann nicht direkt von der benötigten Leistung des Peltier-Elements auf die momentane Wärmefreisetzung rückgeschlossen werden, sondern nur mit starker zeitlicher Verzögerung.

Um eine dynamische zeitliche Auflösung der Wärmefreisetzung zu ermöglichen, könnte es sinnvoll sein die Wärme direkter abzuführen. Xiao und Choe (2013) verwenden in ihrem Versuchsaufbau zwei Peltier-Elemente mit hoher Kühlleistung, die direkt auf den beiden Seiten einer flachen Pouch-Zelle sitzen. Für Zellen anderer geometrischer Form müsste eine andere Lösung entwickelt werden.

Literatur

- Al Hallaj, S., Prakash, J. & Selman, J. (2000). Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical–calorimetric measurements. *Journal of Power Sources*, 87(1), 186–194. doi:[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00472-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00472-3)
- Audenhove, F.-J. V., Korniichuk, O., Dauby, L. & Pourbaix, J. (2014). *The Future of Urban Mobility 2.0 – Full study*. Arthur D. Little.
- Bai, Y., Li, L., Li, Y., Chen, G., Zhao, H., Wang, Z., ... Zhou, J. (2019). Reversible and irreversible heat generation of NCA/Si–C pouch cell during electrochemical energy-storage process. *Journal of Energy Chemistry*, 29, 95–102. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jecchem.2018.02.016>
- Bandhauer, T. M., Garimella, S. & Fuller, T. F. (2011). A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(3). doi:10.1149/1.3515880. eprint: <http://jes.ecsdl.org/content/158/3/R1.full.pdf+html>
- Bazinski, S. & Wang, X. (2016). Predicting heat generation in a lithium-ion pouch cell through thermography and the lumped capacitance model. *Journal of Power Sources*, 305, 97–105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.083>
- Brandt, K. (1994). Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 69(3), 173–183. doi:[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90408-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90408-1)
- Chen, W.-C., Li, J.-D., Shu, C.-M. & Wang, Y.-W. (2015). Effects of thermal hazard on 18650 lithium-ion battery under different states of charge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121. doi:10.1007/s10973-015-4672-3
- Dahn, J. & Ehrlich, G. M. (2011). Lithium-Ion batteries. In T. B. Reddy (Hrsg.), *Linden's Handbook of Batteries* (Fourth Edition). McGraw-Hill Education.
- Doughty, D. H. & Crafts, C. C. (2005). *FreedomCAR Electrical Energy Storage System Abuse Test Manual for Electric and Hybrid Electric Vehicle Applications: SAND2005-3123*. Sandia National Laboratories.
- Drake, S., Martin, M., Wetz, D., Ostanek, J., Miller, S., Heinzel, J. & Jain, A. (2015). Heat generation rate measurement in a Li-ion cell at large C-rates through temperature and heat flux measurements. *Journal of Power Sources*, 285, 266–273. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.008>
- Durmusoglu, C. (2015). ivPID Ivmech Python PID Controller. Zugriff am 22. August 2019 unter <http://ivmech.github.io/ivPID/>
- ENERdan GmbH. (o.D.). Product Specifications HTCFR18650-1800mAh-3.2V. Zugriff am 14. Dezember 2019 unter <https://enerpower.de/wp/wp-content/uploads/2019/07/Technical-Specifications-HTCFR18650-1800mAh-3.2V-EN.pdf>
- Europäische Kommission. (2011). *Weißbuch zum Verkehr: Fahrplan zu einem einheitlichen europäischen Verkehrsraum – Hin zu einem wettbewerbsorientierten und ressourcenschonenden Verkehrssystem*. Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union.
- European Commission. (2017). European Urban Mobility Policy Context. doi:10.2832/827766

- European Commission DG Move. (2013). *Study to support an impact assessment of the urban mobility package*.
- eurostat. (2019). Freight transport statistics - modal split. Zugriff am 19. Dezember 2019 unter https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Freight_transport_statistics_-_modal_split
- Feng, X., Fang, M., He, X., Ouyang, M., Lu, L., Wang, H. & Zhang, M. (2014). Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources*, 255, 294–301. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.005>
- Gasparitz, J. (2010). *Design, Aufbau und Programmierung der Regelelektronik für einen Klimaschrank* (Masterarbeit, Technische Universität Graz).
- Geder, J., Arunachala, R., Jairam, S. & Jossen, A. (2015). Thermal behavior of aged lithium-ion batteries: calorimetric observations. (S. 24–29). doi:[10.1109/IGESC.2015.7359386](https://doi.org/10.1109/IGESC.2015.7359386)
- Graf, C. (2013). Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. In R. Korthauer (Hrsg.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (S. 31–44). doi:[10.1007/978-3-642-30653-2_4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_4)
- Hartnig, C. & Schmidt, M. (2013). Elektrolyte und Leitsalze. In R. Korthauer (Hrsg.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (S. 61–77). doi:[10.1007/978-3-642-30653-2_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2_6)
- Hemminger, W. & Höhne, G. W. H. (1979). Zur Klassifizierung und Charakterisierung von Kalorimetern. In E. Marti, H. R. Oswald & H. G. Wiedemann (Hrsg.), *Anwendete chemische Thermodynamik und Thermoanalytik: Vorträge des Rapperswiler TA-Symposiums vom 18. bis 20. April 1979* (S. 149–154). doi:[10.1007/978-3-0348-5545-7_22](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5545-7_22)
- Hering, E., Martin, R. & Stohrer, M. (2012). Festkörperphysik. In *Physik für Ingenieure* (S. 783–863). doi:[10.1007/978-3-642-22569-7_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-22569-7_9)
- Hong, J., Maleki, H., Al Hallaj, S., Redey, L. & Selman, J. R. (1998). Electrochemical-Calorimetric Studies of Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(5), 1489–1501. doi:[10.1149/1.1838509](https://doi.org/10.1149/1.1838509). eprint: <http://jes.ecsdl.org/content/145/5/1489.full.pdf+html>
- Kantharaj, R. & Marconnet, A. M. (2019). Heat Generation and Thermal Transport in Lithium-Ion Batteries: A Scale-Bridging Perspective. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 23(2), 128–156. doi:[10.1080/15567265.2019.1572679](https://doi.org/10.1080/15567265.2019.1572679). eprint: <https://doi.org/10.1080/15567265.2019.1572679>
- Khan, M. R. (2018). Battery Efficiency Measurement for Electrical Vehicle and Smart Grid Applications Using Isothermal Calorimeter: Method, Design, Theory and Results. In J. C. Moreno-Piraján (Hrsg.), *Calorimetry* (Kap. 5). doi:[10.5772/intechopen.75896](https://doi.org/10.5772/intechopen.75896)
- Klima- und Energiefonds. (2019). *Science Brunch Zero Emission Mobility*.
- Leuthner, S. (2013). Übersicht zu Lithium-Ionen-Batterien. In R. Korthauer (Hrsg.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. doi:[10.1007/978-3-642-30653-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-30653-2)
- LG Chem Ltd. (2017). *Product Specification Lithium Ion INR18650 M36T 12.50Wh*. Zugriff am 14. Dezember 2019 unter <http://www.nkon.nl/sk/k/m36.pdf>

- Lu, Z., Yu, X., Wei, L., Cao, F., Zhang, L., Meng, X. & Jin, L. (2019). A comprehensive experimental study on temperature-dependent performance of lithium-ion battery. *Applied Thermal Engineering*, 158, 113800. doi:<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113800>
- Miao, Y., Hynan, P., von Jouanne, A. & Yokochi, A. (2019). Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies*, 12(6). doi:10.3390/en12061074
- Park, J.-K. (2012). *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. WILEY-VCH Verlag GmbH 8L. Co. KGaA.
- Reddy, T. (2010). *Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition*. McGraw-Hill Education.
- Rowe, D. (2006). General Principles and Basic Considerations. In *Thermoelectrics Handbook* (S. 1-1 - 1-10). CRC Press.
- Schuster, E., Ziebert, C., Melcher, A., Rohde, M. & Seifert, H. J. (2015). Thermal behavior and electrochemical heat generation in a commercial 40 Ah lithium ion pouch cell. *Journal of Power Sources*, 286, 580–589. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.170
- Shirazi, A. H. N., Azadi, M. R. & Rabczuk, T. (2015). Numerical Study of Composite Electrode's Particle Size Effect on the Electrochemical and Heat Generation of a Li-Ion Battery. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, 6. doi:10.1115/1.4032012
- Smallwood, D. & Unkelhaeuser, T. (1999). *Electrochemical Storage System Abuse Test Procedure Manual: SAND99-0497*. Sandia National Laboratories.
- Snyder, G. J. & Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2), 105–114. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- Thackeray, M., Wolverton, C. & D. Isaacs, E. (2012). Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. 5, 7854–7863.
- Tsiropoulos, I., Tarvydas, D. & Lebedeva, N. (2018). *Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications, Scenarios for costs and market growth*. European Commission Joint Research Centre.
- Umweltbundesamt GmbH. (2019). *Sachstandsbericht Mobilität*.
- Unbehauen, H. (2007). *Regelungstechnik I*. Vieweg + Teubner.
- Vuorilehto, K. (2013). Materialien und Funktion. In R. Korthauer (Hrsg.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (S. 21–29). doi:10.1007/978-3-642-30653-2_3
- Wang, Q., Zhao, X., Ye, J., Sun, Q., Ping, P. & Sun, J. (2016). Thermal response of lithium-ion battery during charging and discharging under adiabatic conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(1), 417–428. doi:10.1007/s10973-015-5100-4
- Weber, C. J. & Roth, M. (2013). Separatoren. In R. Korthauer (Hrsg.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (S. 79–93). doi:10.1007/978-3-642-30653-2_7
- Xiao, M. & Choe, S.-Y. (2013). Theoretical and experimental analysis of heat generations of a pouch type LiMn₂O₄/carbon high power Li-polymer battery. *Journal of Power Sources*, 241, 46–55. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.062>

- Yoshio, M., Brodd, R. & Kozawa, A. (2010). *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. SpringerLink: Springer e-Books. Springer New York.
- Zhang, J., Zhang, L., Sun, F. & Wang, Z. (2018). An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Application. *IEEE Access*, PP, 1–1. doi:10.1109/ACCESS.2018.2824838
- Zheng, S., Wang, L., Feng, X. & He, X. (2018). Probing the heat sources during thermal runaway process by thermal analysis of different battery chemistries. *Journal of Power Sources*, 378, 527–536. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.050>

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Lithium-Ionen Zelle (Thackeray et al., 2012)	3
2	Quellen der Wärme (Kanthalraj und Marconnet, 2019)	7
3	Reversible Wärme bei verschiedenen Entladeraten (Shirazi et al., 2015)	8
4	Versuchsaufbau von Hong et al. (1998)	11
5	Versuchsaufbau von Xiao und Choe (2013)	14
6	Foto des Versuchsaufbaus	16
7	Schematische Darstellung des Isolierbehälters	17
8	Fotos des Isolierbehälters	18
9	Isolierbehälter mit Wärmeströmen	19
10	Thermoelektrisches Modul (Snyder und Toberer, 2008)	21
11	Schematische Darstellung des Aufbaus	23
12	Kennlinie Leistungs-MOSFET mit angeschlossenem Peltier-Element	29
13	PID Regler (Durmusoglu, 2015)	30
14	Ungedämpftes Schwingen zur Einstellung nach der Methode des Stabilitätsrandes	30
15	PID Regler bei 2,77 W am Hochleistungswiderstand	31
16	PID Regler bei 0, 5W am Hochleistungswiderstand	32
17	PID Regler bei 3,3 W am Hochleistungswiderstand	32
18	PI Regler bei 2,5W am Hochleistungswiderstand	33
19	Fuzzy Zustandsbereiche	34
20	Beispiel Fuzzy Regelverhalten	34
21	Anlegen einer neuen Batterie	37

22	Prüfplan	38
23	Tabelle der Messdaten	38
24	Messungen mit Hochleistungswiderstand	39
25	Spannungs-Kennlinien der Entladevorgänge: Enerpower LFP-Zelle	42
26	Spannungs-Kennlinien der Entladevorgänge: LG NMC-Zelle	42
27	U-I-Diagramm der Ladevorgänge: Enerpower LFP-Zelle bei 0,5C, 1C und 1,5C	44
28	U-I-Diagramm der Ladevorgänge: LG NMC-Zelle bei 0,5C, 0,75C und 1C	45
29	Durchschnittliche Abwärmeleistung: Enerpower LFP-Zelle	48
30	Durchschnittliche Abwärmeleistung: LG NMC-Zelle	48
31	El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: Enerpower LFP-Zelle	50
32	El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: LG NMC-Zelle	50

Tabellenverzeichnis

1	Vergleich verschiedener Kathodenmaterialien (verändert nach Dahn und Ehrlich (2011))	5
2	Reglereinstellwerte nach Ziegler und Nichols (Unbehauen, 2007)	31
3	Kenndaten nach LG Chem Ltd. (2017)und ENERdan GmbH (o.D.)	35
4	Messwerte und Hilfsgrößen	40
5	Ladevorgänge Enerpower LFP-Zelle	46
6	Entladevorgänge Enerpower LFP-Zelle	47
7	Ladevorgänge LG NMC-Zelle	47
8	Entladevorgänge LG NMC-Zelle	47
9	El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: Enerpower LFP-Zelle	49
10	El. Arbeit, Wärmemenge und elektrochem. Energieumsatz: LG NMC-Zelle	49
11	Wirkungsgrad Enerpower LFP-Zelle	51
12	Wirkungsgrad LG NMC-Zelle	51
13	Ausschnitt der Ergebnisse von Khan (2018)bei 40°C	52