

Simultane Elektrochemische Impedanzspektrometrie und Kalorimetrie an Lithium-Ionen-Akkumulatoren

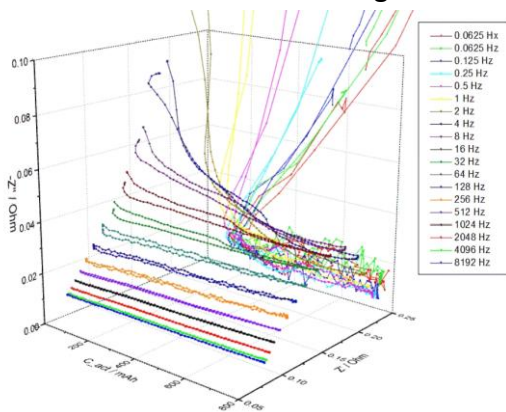
Stefan M. Sarge

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

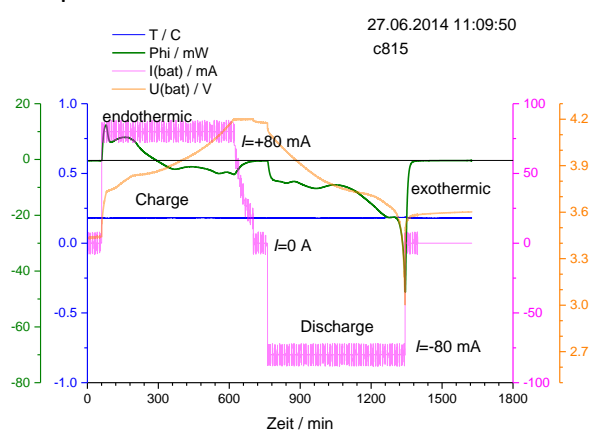
Übliche Verfahren zur Charakterisierung von elektrochemischen Speichern (Batterien, Akkumulatoren, insbes. Lithium-Ionen-Akkumulatoren) verwenden die elektrochemische Impedanzspektrometrie zur Bestimmung der Elektroden-, Elektrolyt- und Separatoreigenschaften. Dabei wird die Batterie einer periodischen oder pulsformigen Strom- oder Spannungsänderung unterworfen und die resultierende komplexe Spannungs- oder Stromantwort gemessen. Aus der gemessenen Wechselstromimpedanz lassen sich Aussagen über geschwindigkeitsbestimmende Schritte der elektrochemischen Reaktion ermitteln und ein Ersatzschaltbild der Batterie aufstellen.

Thermodynamische Eigenschaften ($\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) werden im allgemeinen durch Messung des Gleichgewichtspotentials als Funktion der Temperatur ermittelt. Jedoch erlaubt dieser Zugang nicht die Bestimmung von irreversiblen Anteilen der Enthalpieänderung. Diese ist jedoch einer kalorimetrischen Messung leicht zugänglich.

Hier wird daher über einen neuartigen Aufbau zur simultanen elektrochemischen Impedanzspektrometrie, Kalorimetrie und Gleichgewichtspotentialmessungen berichtet. Der Meßplatz besteht aus einem kommerziellen Calvet-Kalorimeter, welches mit einem Probeneinsatz zur Aufprägung eines periodischen Stromes, zur Kalibrierung der Wärmeleistungssensoren und zur Potentialmessung ausgerüstet ist. Die Größe der Probenaufnahme erlaubt die Untersuchung von kommerziellen Batterien des Typs 14500 (AA- oder Mignon-Zellen) im Frequenzbereich $1 \text{ mHz} \leq \nu \leq 8 \text{ kHz}$ bei einem Wechselstrom von $\pm 100 \text{ mA}$ mit einem Gleichstromanteil bis 3 A. Wärmeleistungen zwischen $10 \text{ }\mu\text{W}$ und 1 W können erfaßt werden:



Impedanzspektren (0 % bis 100 % bis 0 % Ladezustand, $0,0625 \leq \nu \leq 8192 \text{ Hz}$)



Wärmestrom (grüne Linie) während Ladung/Entladung