

Schnelltest von Akkumulatoren -

Grundlagen, Möglichkeiten, Grenzen

Dr. René Groiß
BaSyTec GmbH, Öllinger Weg 17, 89176 Asselfingen
Tel.: +49 7345 238 500, Fax: +49 7345 238 725

www.BaSyTec.de / rg@basytec.de

Das Copyright liegt beim Autor

1 Einführung

Der Akkumulator ist in der Regel das Bauelement portabler Systeme, welches sowohl die Lebensdauer als auch die Laufzeit desselben begrenzt. Daher ist es sowohl in der Qualitätssicherung (Eingangskontrolle) als auch im Service (hält der Akku noch bis zum nächsten Servicetermin oder muss ich ihn sofort austauschen) wünschenswert, eine schnelle Abschätzung über den Lade- und Gesundheitszustand eines Akkus zu erhalten.

In diesem Aufsatz werden zunächst die relevanten Grundlagen und Alterungsmechanismen der gebräuchlichen NiCd, NiMeH und Li-Ionen-Akkus dargestellt.

Dann wird auf den Einfluss auf Strom-Spannungskurven eingegangen sowie die Möglichkeiten, dies für einen Schnelltest zu nutzen.

2 Aufbau und Funktion eines Akkumulators

2.1 Elektronische und ionische Leitfähigkeit

In einem Akkumulator tritt sowohl elektronische als auch ionische Leitung des elektrischen Stroms auf.

Die elektronische Leitung entspricht der in metallischen Leitern auftretenden Leitung. Sie wird durch Elektronen getragen, die sich im äußeren elektrischen Feld bewegen. Für elektronische Leitung gilt das Ohmsche Gesetz:

$$U = RI \tag{1}$$

Der elektrische Widerstand R ist eine Konstante, die vom Material und dessen Geometrie abhängt. Die an einem ohmschen Widerstand abfallende Spannung U ist immer proportional zum fließenden Strom I und folgt diesem instantan, also augenblicklich:

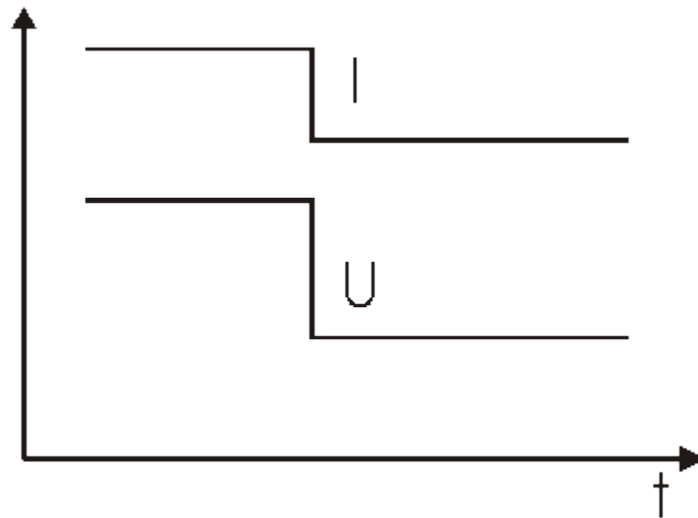


Abbildung 1: Strom- und Spannungsverlauf am ohmschen Widerstand

Bei ionischer Leitung wird der Ladungstransport durch Ionen getragen. Ionen sind Atome oder Moleküle, die eine positive oder negative Ladung tragen. In Flüssigkeiten (und Gasen) sind diese in der Regel frei beweglich, in Festkörpern meist nicht – in der Batterietechnik werden jedoch oft Materialien verwendet, die für bestimmte Ionen leitend sind. Die Leitfähigkeit ist sehr stark temperaturabhängig und steigt mit steigender Temperatur, unterhalb einer bestimmten Grenztemperatur (die bei Hochtemperaturbatterien auch bei mehreren hundert Grad liegen kann) ist sie praktisch 0.

Reine Ionenleiter verhalten sich innerhalb bestimmter Grenzen wie ein ohmscher Widerstand, Strom und Spannung sind proportional und folgen einander instantan. Die Ionen bewegen sich im angelegten äußeren Feld.

Aufgrund der gegenüber Elektronen größeren räumlichen Ausdehnung ist die Beweglichkeit von Ionen wesentlich kleiner als die von Elektronen, so dass die ionische Leitfähigkeit in der Regel um mehrere Größenordnungen geringer ist.

Viele feste Ionenleiter besitzen gleichzeitig elektronische Leitfähigkeit mit der Konsequenz, dass das innere elektrische Feld durch die leicht beweglichen Elektronen abgebaut wird. Die Ionen bewegen sich daher nicht im elektrischen Feld, sondern allein durch Diffusion.

Der über Diffusion hervorgerufene Strom ist proportional zum Konzentrationsgradienten und damit unabhängig von der extern angelegten Spannung!

2.2 Grenzschichten

Geht an der Grenze zweier verschiedener Materialien die elektrische Leitung in einen anderen Mechanismus über, so sind die dabei auftretenden Phänomene auf keinen Fall zu vernachlässigen. Die Leitung kann von elektronischer- in Ionenleitung oder umgekehrt oder auch auf andere Ionen übergehen. Die Ionen müssen dabei je nach Bewegungsrichtung an der Grenzschicht zugeführt oder verbraucht werden, was durch chemische oder physikalisch-chemische Vorgänge (Material-Auf-, Ab-, Umbau, Abscheidung, Einlagerung) geschehen kann.

Bei elektrochemischer Reaktion in einer Grenzschicht bildet sich ein galvanisches Element und damit eine Spannung, die durch die Nernstgleichung beschrieben wird:

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

Die Aktivitäten a_1 und a_2 sind Funktionen der Konzentration, wodurch die Gleichgewichtsspannung konzentrationsabhängig wird.

Da die elektrochemische Reaktion nicht unendlich schnell ablaufen kann, bildet sich bei Stromfluss eine zusätzliche Reaktionsüberspannung aus, die im stationären Fall näherungsweise über die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden kann:

$$I = I_0 e^{\alpha \frac{zF}{RT} U} - I_0 e^{-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} U} \quad (3)$$

Da der Zusammenhang zwischen I und U nichtlinear ist, wird der Innenwiderstand vom Strom abhängig.

Zudem findet sich an einer Grenzschicht (durch verschiedene Ladungen/Größe der beteiligten Ionen, Moleküle und Elektronen) immer eine Inhomogenität in der Materialverteilung, die sich praktisch wie ein (oder mehrere) Plattenkondensatoren auswirkt, die parallel zum Stromfluss liegen (Doppelschichtkapazität):

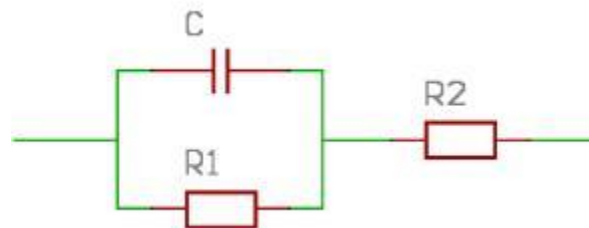


Abbildung 2: Einfaches elektrisches Ersatzschaltbild einer Elektrode

Praktisch findet man daher den folgenden Spannungsverlauf an einer Stromstufe:

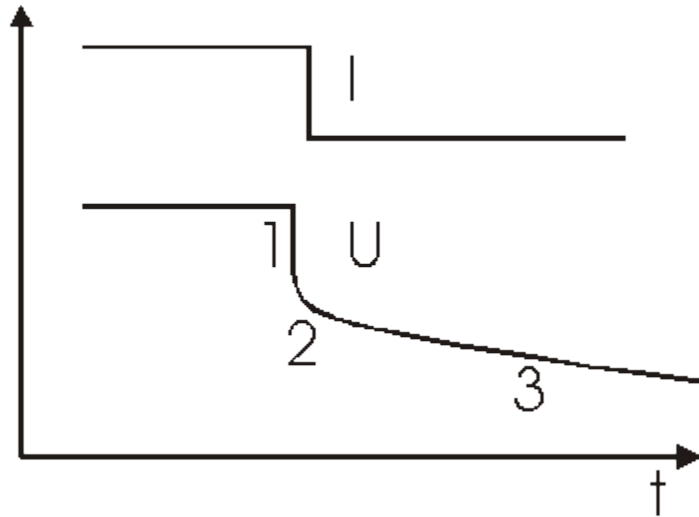


Abbildung 3: Typischer Strom- und Spannungsverlauf an einem Akkumulator

Direkt nach Änderung des Stroms findet man einen Sprung in der Spannung, der durch die ohmschen Widerstände im Akku hervorgerufen wird (Bereich 1). Rechnet man an dieser Stelle den Widerstand aus, so erhält man

$$R_{AC} = \frac{\Delta U_{0s}}{\Delta I} \quad (4)$$

Dieser ohmsche Innenwiderstand der Batterie wird auch oft als R_{AC} bezeichnet, da man bei Messung über ein hochfrequentes Sinussignal theoretisch den selben Wert erhalten sollte.

Bereich 2, der in der Regel bis zu etwa einer Sekunde reichen kann, ist im wesentlichen durch die Vorgänge in der Doppelschicht (Doppelschichtkapazität) beeinflusst. Im elektrischen Ersatzschaltbild ist dies mit einer Ladung bzw. Entladung des parallel liegenden Kondensators C gleichzusetzen.

Bereich 3, der sich bis zu mehreren Tagen erstrecken kann, ist neben der Änderung des Ladezustands (was durch Messung beim Ausschalten des Stroms vermieden werden kann) durch Diffusionsvorgänge bestimmt. Da es kein geeignetes elektronisches Element oder eine Kombination aus solchen Elementen gibt, welches diese Vorgänge treffend beschreibt, wurde in der Elektrochemie die Warburgimpedanz erschaffen. Diese hat jedoch keine Entsprechung durch ein elektronisches Bauelement.

Da für den Betrieb eines Akkumulators weniger der rein ohmsche Widerstand als vielmehr der gesamte Innenwiderstand eine Rolle spielt, dieser sich jedoch nicht eindeutig messen lässt, hat sich eingebürgert, den Innenwiderstand einer Batterie (dann im Gegensatz zum

AC oft auch als DC-Widerstand bezeichnet) anhand der Spannungsänderung nach 3s zu messen:

$$R_{DC} = \frac{\Delta U_{3s}}{\Delta I} \quad (5)$$

2.3 Aufbau eines Akkumulators

Im Akkumulator wechseln Materialien unterschiedlicher Art mit Grenzschichten ab:



Abbildung 4: Typischer Aufbau eines Akkumulators

Am positiven Pol angefangen befindet sich zunächst das positive Ableiter- bzw. Gittermaterial, das den Kontakt zum Aktivmaterial herstellt. Das Aktivmaterial selbst kann entweder aus einem homogenen Material, das seine Zusammensetzung mehr oder weniger gleichmäßig ändert, oder aus verschiedenen Materialien bestehen, die das geladene bzw. entladene Aktivmaterial darstellen. In letzterem Fall ist es oft so, dass eine der beiden Phasen eine wesentlich schlechtere Leitfähigkeit besitzt (in der Regel ist die der geladenen Materialien besser), so dass sich der Akku aufgrund des Verlustes der Leitfähigkeit in der Aktivmasse nur zu einem verhältnismäßig geringen Anteil des tatsächlich vorhandenen Materials ausnutzen lässt.

Der Elektrolyt stellt die Verbindung zwischen positiver und negativer Elektrode dar, manchmal nimmt er auch aktiv an der Lade/Entladereaktion der Batterie teil. Die Aufgabe des Separators ist die räumliche Trennung der beiden aus Gitter und Aktivmasse bestehenden Elektroden, um Kurzschlüsse (entweder durch Berührung oder auch durch Dendritenwachstum) zu verhindern.

In Li-Polymerbatterien übernimmt der feste Elektrolyt aus Polymermaterial gleichzeitig die Funktion des Separators. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Feststoffes, vor allem bei tiefen Temperaturen, ist dieser jedoch in der Regel zusätzlich mit flüssigem Elektrolyten getränkt.

Zwischen diesen einzelnen Bestandteilen bildet sich jeweils eine Grenzschicht aus, die oft deutliche Auswirkungen auf den Betrieb des Akkus haben kann. Teilweise besitzt diese

Grenzschicht sogar endliche räumliche Ausdehnung (z. B. die Korrosionsschicht zwischen Gitter und Aktivmasse in einer Bleibatterie), so dass die Grenzschicht ihrerseits wieder eine Grenzschicht haben kann.

In Tabelle 1 finden sich die in gebräuchlichen Akkumulatoren verwendeten Materialien wieder:

Tabelle 1: Aufbau gebräuchlicher Akkumulatoren

	NiCd	NiMeH	Li-Ion
Pos. Ableiter	Vernickelter Stahl	Vernickelter Stahl	Aluminium
Pos. AM (geladen)	NiOOH	NiOOH	Interkalationsmaterial mit Nickel, Kobalt oder Mangan
Pos. AM (entladen)	Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂	
Elektrolyt	Kalilauge	Kalilauge	Organisches Lösungsmittel mit Lithiumsalz
Separator	PE	PE	Polymer
Neg. AM (geladen)	Cd	Metallhydrid (Wasserstoff-Interkalationselekt.)	Kohle oder Graphit Interkalationsmaterial
Neg. AM (entladen)	Cd(OH) ₂		
Neg. Ableiter	Vernickelter Stahl	Vernickelter Stahl	Kupfer

Bei den Elektrodenmaterialien (AM, Aktivmassen) ist zwischen Interkalationselektroden und gewöhnlichen Elektroden zu unterscheiden. Die Zusammensetzung gewöhnlicher Elektroden ändert sich beim Laden bzw. Entladen. Je nach elektronischer bzw. ionischer Leitfähigkeit für die beteiligten Reaktionspartner werden dabei einzelne Partikel, die komplett aus dem einen bzw. anderen Material bestehen, auf- bzw. abgebaut, oder es läuft eine Reaktionsfront durch das gesamte Material, die sich je nach Ladezustand verschiebt – was auch innerhalb einzelner Partikel der Aktivmasse so sein kann.

Interkalationselektroden bestehen aus einem kristallinen Gerüst, das durch die Lade/Entladereaktionen nicht verändert wird. Die für die Lade/Entladereaktion benötigten Reaktionspartner werden jedoch aus diesem Gerüst entnommen bzw. die Reaktionsprodukte eingelagert. Obwohl das Gerüst nicht aktiv an der Reaktion teilnimmt, ändert es durch unterschiedlichen Belegungsgrad sein Volumen bzw. tendiert bei geringem Belegungsgrad zum Zusammenbrechen, so dass es geschädigt werden kann.

Ein Nachteil von Interkalationselektroden besteht darin, dass der Ladungstransport innerhalb der Elektrode (die Reaktionsfront der Lade/Entladereaktion ist bei diesen Elektroden immer ortsfest am Interface zum Elektrolyten) nahezu ausschließlich durch Diffusionsvorgänge gesteuert wird und sich daher bei tiefen Temperaturen stark verlangsamt, ohne dass dies durch ein höheres Potential beschleunigt werden könnte.

2.4 Klemmenstrom und Klemmenspannung

Die Klemmenspannung setzt sich aus der Summe aller Teilspannungen über den einzelnen Bestandteilen des Akkumulators sowie den dazwischenliegenden Grenzschichten zusammen. Im quasi-stationären Fall fließt durch alle in Serie liegenden Komponenten der selbe Strom, wobei allerdings die räumliche Potential- und damit Stromverteilung auf diesen Komponenten verschieden sein kann. Ein Akkumulator kann daher lokal bereits tiefentladen sein, obwohl er insgesamt noch fast voll ist.

Zudem können kapazitive Komponenten (Doppelschichtkapazitäten) höherfrequente Anteile des Stroms puffern, so dass nicht alle in Serie liegenden Komponenten des Akkus einen höherfrequenten Stromanteil „sehen“. Dies spielt sowohl bei Betrachtungen zur Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems bei derartigen Strömen als auch bei der Frage, welche Komponenten überhaupt durch die Untersuchung durch ein höherfrequentes Messverfahren zugänglich sind, eine Rolle. Als höherfrequent sind dabei, je nach Akkumulatortyp, Frequenzen oberhalb von 10-1000Hz zu werten.

2.5 Zugangspunkte

Jedem Test einer Batterie, der sich auf die zerstörungsfreie und damit in der Praxis rein elektrische Messung beschränkt, stehen Strom- und Spannungsverlauf der Zelle oder auch nur des gesamten Akkupacks für die Analyse zur Verfügung. In der Regel wird der Stromverlauf als gegeben betrachtet und die Spannungsantwort des Prüflings analysiert.

Damit betrachtet man eine Vielzahl von Komponenten gleichzeitig, die elektrisch gesehen sowohl in Reihe als auch in Serie geschaltet sein können. Die Abbildung des Messergebnisses auf einen bestimmten inneren Zustand des Akkumulators ist daher höchst mehrdeutig und deswegen so gut wie unmöglich, die Zuordnung bestimmter Daten der Messung zu einem gesuchten Parameter des Akkumulators nur mit Glück und ohne Gewissheit möglich.

Zudem gibt es Änderungen im inneren Zustand des Akkumulators, die sich nicht auf das einzig vorhandene Summenmessergebnis niederschlagen oder von anderen Effekten verdeckt, kompensiert oder sogar überkompensiert werden können (vergleiche hierzu auch Abbildung 10). Diese eigentlich im Schnelltest gesuchten Daten können der Messung daher nicht zugänglich sein.

3 Ladezustand

Der Ladezustand (SOC, State of Charge) eines Akkumulators wird durch das Verhältnis zwischen noch verfügbarer Kapazität und aktueller Betriebskapazität definiert und wird in der Regel in % angegeben:

$$SOC = \frac{Q_{Rest}}{Q_{akt}} * 100 \quad (6)$$

Der Ladezustand ist somit nicht nur von der bisher entnommenen (und ev. wieder eingeladenen) Kapazität, sondern zusätzlich vom aktuellen Alterungszustand (der die Betriebskapazität bestimmt) sowie der durch Selbstentladung „verlorenen“ Kapazität abhängig. Daher ist der aktuelle Ladezustand umso schwieriger über eine einfache Bilanzierung der entnommenen und wieder eingeladenen Kapazitäten zu bestimmen, je länger der letzte Zeitpunkt der Vollladung sowie der Messung der aktuellen Betriebskapazität in der Vergangenheit liegt. Je höher die Selbstentladung und je seltener der Akkumulator vollständig wieder aufgeladen wird, desto schwieriger wird die Bestimmung des Ladezustands.

Oft wird auch mit dem Entladezustand des Akkumulators (DoD, depth of discharge) gearbeitet, sich mit dem Ladezustand zu 100 % summiert.

3.1 Ruhespannung

Bei Bleibatterien ist die Ruhespannung ein guter Anhaltspunkt für den aktuellen Ladezustand der Batterie. Ein einfaches Spannungsmessgerät gibt somit ein relativ gutes Maß für selbigen. Allerdings haben Ausgleichsvorgänge (Diffusionsvorgänge) nach Belastung bzw. Ladung einen langanhaltenden Einfluss auf die Klemmenspannung, so dass die Ruhespannung mit ausreichender Genauigkeit nur nach ausreichend langer Pause gemessen werden kann. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen Ruhespannung und Ladezustand von der Bauart des Akkumulators (genauer: der Menge des zur Verfügung stehenden Elektrolyten im Verhältnis zur Kapazität) bestimmt, so dass hier Referenzdaten notwendig sind.

Bei Lithiumakkumulatoren ist diese Methode ebenfalls anwendbar, allerdings ist der Zusammenhang im Gegensatz zur Bleibatterie nichtlinear. Bei Nickelsystemen ist die Ruhespannung im interessanten Ladezustandsbereich nahezu konstant.

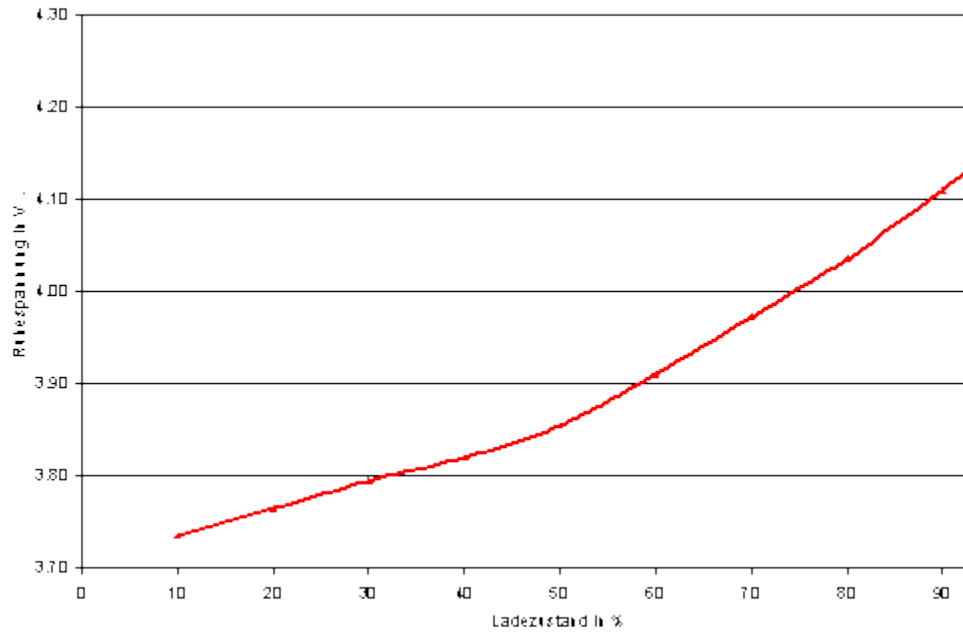


Abbildung 5: Typischer Ruhespannungsverlauf einer Li-Ionenzelle in Abhängigkeit von SOC

3.2 Innenwiderstand

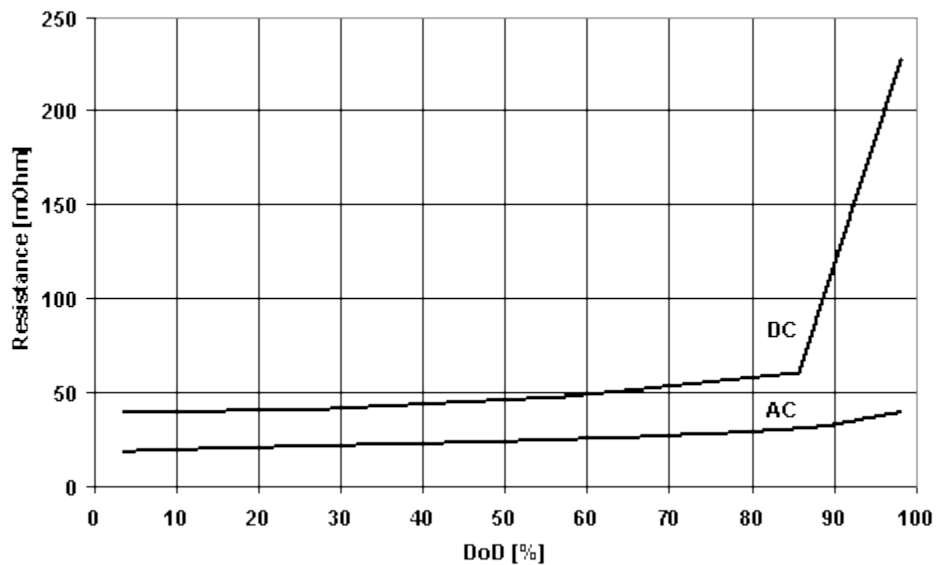


Abbildung 6: Innenwiderstand eines NiCd-Akkus über DoD

Auch der Innenwiderstand eines Akkumulators ändert sich mit dem Ladezustand und kann daher als Maß für diesen verwendet werden. Der DC-Innenwiderstand wird dabei

normgerecht über die Spannungsänderung bis zum Ende eines 3s langen Entladepulses errechnet.

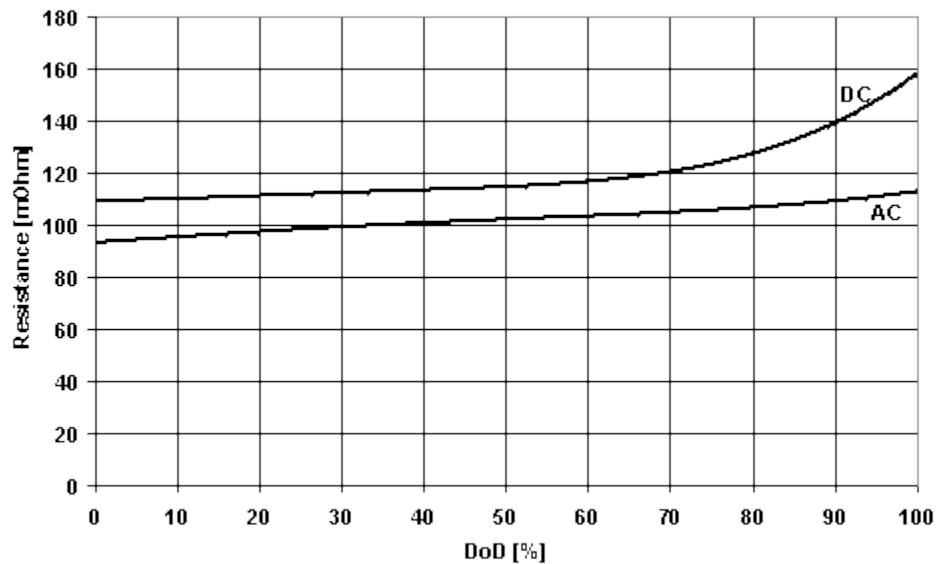


Abbildung 7: Innenwiderstand eines Li-Ionen-Akkus über DoD

Allerdings ist die Änderung des Innenwiderstands über SOC so gering, dass der Einfluss der Alterung überwiegt und der Innenwiderstand kaum daher kaum zur Bestimmung von SOC verwendet werden kann.

4 Alterung

Als Alterung ist die Verschlechterung der Performance eines Akkumulators während Betrieb und Lagerung zu verstehen. Unter Performance fällt dabei

- Betriebskapazität
- Strombelastbarkeit und dabei erzielbare Betriebskapazität
- Ladungsakzeptanz, d. h. Ladbarkeit
- Selbstentladerate
- Temperaturverhalten

Der Alterungszustand ist daher differenziert zu betrachten und sehr stark vom Einsatzzweck des Akkumulators abhängig. Während zum Beispiel ein mit der Zeit erhöhter Innenwiderstand sich in Anwendungen mit niederem Entladestrom kaum auf die Betriebskapazität und damit die Performance auswirkt, kann er bei Hochstromanwendungen oder Anwendungen mit hohen Pulsbelastungen zum sofortigen Ausfall des Systems führen.

Daher ist es nicht möglich, einen speziellen Alterungszustand in einer einzigen Zahl zu quantifizieren, da hierbei die Anwendung nicht berücksichtigt werden kann.

Zudem sind deshalb Lebensdauertests oft schwierig auf die eigene Anwendung zu übertragen, da sich nicht nur die Betriebsweise auf die Alterung des Akkus auswirkt, sondern auch die Beurteilung des Zustands des Akkus sehr stark von der Applikation abhängig ist.

4.1 Ausfallursachen

Es gibt sehr viele Gründe, weshalb ein Akkumulator ausfallen kann. Selbstverständlich sind diese außer von der Betriebsweise auch durch die Konstruktion des Akkumulators beeinflusst.

Der Hersteller des Akkus ist hierbei bemüht, den Akkumulator ausgewogen zu konstruieren, da unnötiger Ingenieurs- oder Materialaufwand unnötigerweise Kosten, Gewichts- und Volumenzunahme bedeutet. Eine Verbesserung einer bestimmten Komponente durch den Hersteller kann daher bedeuten, dass der Akkumulator künftig aus anderen Gründen ausfällt, da das schwächste Glied in der Kette ein anderes geworden ist. Prinzipiell kann jede Komponente eines Akkumulators für dessen Ausfall verantwortlich sein, auch ist die tatsächliche Ausfallursache sehr stark von der Betriebsweise des Akkus abhängig.

Ganz allgemein ist für die Alterung eines Akkumulators der Verlust einer Komponente oder die Verschlechterung einer Übergangsschicht verantwortlich.

Aktivmasse kann entweder durch Transformation in eine dem Betrieb des Akkus nicht zugängliche Phase oder durch Verlust des Kontakts zum restlichen Akku für dessen Betrieb verloren gehen. Ersteres kann z. B. durch Umkristallisation oder auch durch Reaktion mit dafür nicht vorgesehenen Partnern (z. B. Li mit dem Elektrolyten in einer Li-Ionen-Batterie, eingedrungenem Sauerstoff/Feuchte) geschehen. Zweiteres kann durch Ablättern, Rekristallisation an einer ungünstigen Stelle oder auch durch das Verlassen des Akkumulators entweder durch Diffusion durch das Gehäusematerial, einen Riss oder durch das Sicherheitsventil bei unsachgemäßer Betriebsweise erfolgen.

Bei Interkalationsmaterialien ist zu unterscheiden, ob das Gitter (z. B. durch Zusammenbrechen) oder die eingelagerte Komponente (Li-Ionen bei Li-Ionen-Akkus) oder beide fehlen.

In einer Übergangsschicht kann nicht nur die verfügbare Oberfläche durch Ablösung oder durch Vergrößerung der Partikel, die die Aktivmasse darstellen sich mit der Zeit zusammenschließen, verkleinern, Es können auch Isolationsschichten wachsen oder Dendriten einen Kurzschluss verursachen, die eine erhöhte Selbstentladung bis zur Zerstörung des Akkus durch Tiefentladung bewirken können.

4.1.1 NiCd und NiMeH

Wie bei allen wässrigen Akkumulatorsystemen ist Wasserverbrauch eine der Hauptausfallursachen von NiCd und NiMeH Batterien. Dies kann verschiedene Gründe haben:

- Hydrolyse des Separators
- Korrosion der Metallhydridlegierung (nur bei NiMeH)
- Bildung von γ -NiOOH in der positiven Elektrode (Überladung)
- Überladung und damit verbundene Wasseraufspaltung

Ladung bei tiefen Temperaturen führt aufgrund der geringeren Rekombinationsrate zu erhöhter Gasung, bei hohen Temperaturen führt der höhere in die Gasung fließende Anteil des Ladestroms zum erhöhten Elektrolytverlust. Beides ist sehr stark vom Ladeverfahren abhängig.

Wasserverlust führt zum Anstieg des ohmschen Innenwiderstands. Bei einem durch Wasserverlust gealterten Akku steigt der Innenwiderstand um einen Faktor 3-5 an.

Bei NiMeH Batterien ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, da wasser verzehrende Korrosion des Metallhydrids zu einem Ungleichgewicht zwischen den Elektroden führt und somit Überlade- und Überentladereserven immer kleiner werden.

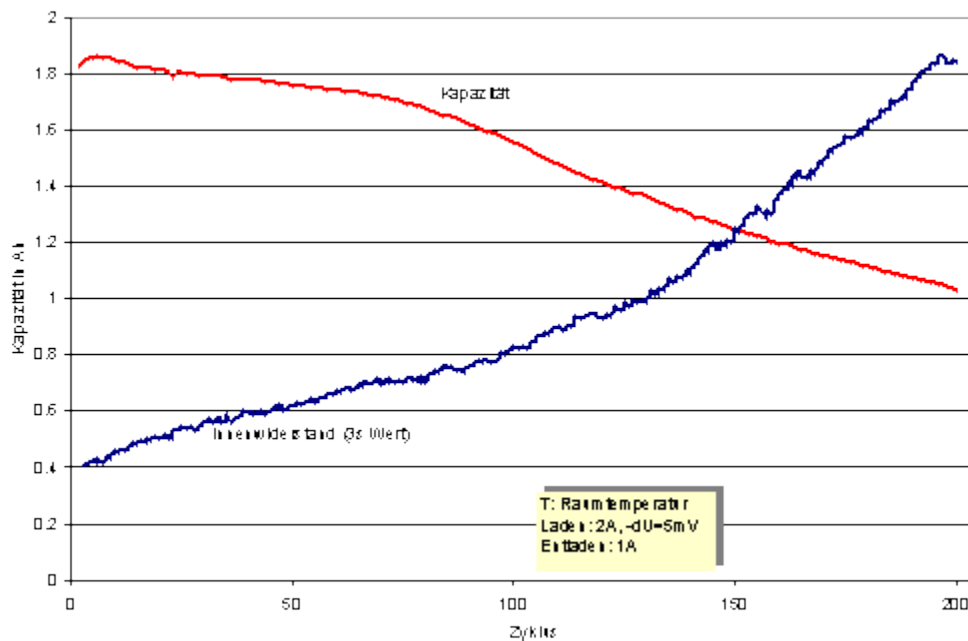


Abbildung 8: DC-Innenwiderstand und Kapazität über der Lebensdauer einer NiMeH-Zelle

Eine weitere Ausfallursache bei NiCd Batterien ist Dendritenwachstum durch den Separator, was zum internen Kurzschluss der Zelle führt. Dendritenwachstum wird stark vom Ladeverfahren sowie dem verwendeten Separator beeinflusst. Nahezu alle NiCd Zellen, die mit kleinen Ladeströmen betrieben werden, fallen aufgrund eines inneren Kurzschlusses aus. Die gebildeten Dendriten führen anfänglich nicht zu niederohmigen Kurzschlüssen, sondern erhöhen lediglich die Selbstentladung., die dann zunehmend ansteigt. Derart gealterte Zellen zeigen aber oft noch eine hohe Kapazität und einen geringen Innenwiderstand, wenn zwischen Ladung und Entladung keine längere Pause liegt.

4.1.2 Li-Ionen

Die Alterungsmechanismen in Li-Ionen Batterien sind noch nicht vollständig erforscht. Aktuelle Arbeiten zeigen, dass die auftretenden Mechanismen sehr stark von den gewählten Elektrodenmaterialien, von Verunreinigungen sowie vom Zelldesign abhängen. Im wesentlichen gibt es aber folgende Effekte:

- Der an der negativen Elektrode vorhandene Passivationsfilm (SEI: solid electrolyte interface) wird im Laufe der Zeit dicker. Hierbei wird Lithium und Elektrolyt verbraucht. Als Folge ergibt sich ein Kapazitätsverlust sowie ein größerer Polarisationswiderstand. Dieser Effekt ist weitgehend unabhängig von der Zellspannung.
- An der positiven Elektrode bildet sich in Abhängigkeit von der Spannung und der Temperatur ein Passivationsfilm. Dieser Passivationsfilm führt zu einem erhöhten Polarisationswiderstand.
- Ein weiteres durch Zyklisierung hervorgerufenen Alterungsphänomen ist das Anschwellen der negativen Elektrode, was wesentlich vom Design der Zelle abhängt. Da bei runden Zellen größere Kompressionskräfte auf die Elektroden wirken als bei prismatischen Zellen, ist die Schwellung bei prismatischen Zellen in der Regel größer. Durch das Schwellen erhöht sich der Übergangswiderstand zwischen den Graphitpartikeln und somit der ohmsche Innenwiderstand.
- Durch die Zyklisierung sowie vor allem durch (auch lokale durch zu hohen Entladestrom) Tiefentladung können die Interkalationselektroden zusammenbrechen, womit sie nicht mehr für die Zyklisierung zur Verfügung stehen.

Die unterschiedlichen Alterungsmechanismen führen dazu, dass sich die Impedanz einer Li-Zelle mit zunehmendem Alter deutlich verändert, wobei der rein ohmsche Anteil allerdings nicht merklich betroffen sein muss.

4.2 Messung des Alterungszustands

Den Benutzer interessiert nicht der genaue Zustand des Akkumulators, sondern eigentlich nur, wie lange er in der vorliegenden Applikation wahrscheinlich noch seinen Dienst versehen wird, bevor er ausgetauscht werden muss. Der genaue Zustand des Akkumulators kann nur durch zerstörende chemische Analyse festgestellt werden, was allenfalls für die Produktverbesserung des Akkus von Interesse ist.

4.2.1 Vorhersage der Restlebenszeit

Daher ist die Vorhersage der Restlebenszeit von großem Interesse, vor allem hinsichtlich der Frage, wie lange der Akku noch zuverlässig seinen Dienst versehen wird. Vor allem bei festen Serviceintervallen und drohenden zusätzlichen Kosten bei unerwartetem Ausfall ist dies ein wichtiger Punkt.

Bei der Vorhersage der Restlebenszeit stellt sich die Frage, wie sich die beschriebenen Ausfallsmechanismen auf die von außen zugänglichen, also in der Regel die elektrischen Parameter des Akkus auswirken. Es wurde bereits erwähnt, dass sich das Austrocknen des Akkus im ohmschen Innenwiderstand der Zellen zeigt.

Schwieriger zu fassen sind Defizite in den Grenzschichten (z. B. zwischen der Aktivmasse und dem Elektrolyten in Li-Ionenzellen), da deren Einfluss bezogen auf die gesamte Zelle relativ gering ist und daher oft erst dann messbar, wenn es bereits zu spät ist.

Verluste in den Aktivmassen können mit Glück in den Relaxationskurven nach Anlegen eines Strompulses diagnostiziert werden: Bei doppeltem Strompuls einer gesunden Batterie sollte sich ein ähnliches Spannungsverhalten ergeben wie bei einfachem Strompuls in einer Batterie, in welcher nur noch 50% der Aktivmasse zur Verfügung stehen.

Allerdings sind all diese Parameter auch sehr stark von weiteren Umständen (Ladezustand, Temperatur) abhängig, die beim Test nicht unbedingt bekannt sind.

Auch wird bei all diesen Schätzungen vorausgesetzt, dass die wahrscheinliche Ausfallursache des Akkus bekannt ist, und die Zeit bis dahin abgeschätzt. Sollte der Akkumulator in der Praxis jedoch aufgrund irgendwelcher Umstände durch andere Gründe ausfallen, so kann die vorgenommene Schätzung hier nicht greifen.

Zudem ist die voraussichtliche Restlebenszeit auch stark von den Betriebsbedingungen des Akkus abhängig, also vom Lade- und Entladeregime. Ein schon relativ trockener Akku, der bei schonender Ladung noch für einige Zyklen gut wäre, kann bei (weiterhin?) ungünstiger Ladung schon sehr bald ausfallen.

5 Spezielle Messverfahren

5.1 Impedanzmesstechnik

Bei der Impedanzmesstechnik muss man zwischen einfachen Geräten unterscheiden, die bei in der Regel relativ hohen Frequenzen (üblich ist 1kHz) bei einer Frequenz eine reelle Impedanz des Akkus aufnehmen, und aufwendigeren Systemen, die über einen breiteren Frequenzbereich die komplexe Impedanz des Akkumulators messen.

Unter Impedanz ist hierbei die komplexe Übertragungsfunktion eines Zweipols, also der komplexe Zusammenhang zwischen I und U der Batterie zu sehen:

$$Z = \frac{U}{I} \quad (7)$$

Die Definition entspricht damit der des elektrischen Widerstands, außer dass für U und I die komplexen Größen zu nehmen sind.

In der Praxis wird mit sinusförmigem Strom variabler Frequenz angeregt und die Spannungsantwort (Amplitude und Phase) aufgezeichnet. Bei sehr niederen Frequenzen sind jedoch die Anforderungen an die Stabilität des Meßequipments sowie die allein aus den Periodendauern resultierenden Messzeiten sehr hoch, so dass nur sehr wenige Systeme unterhalb von 1Hz messen.

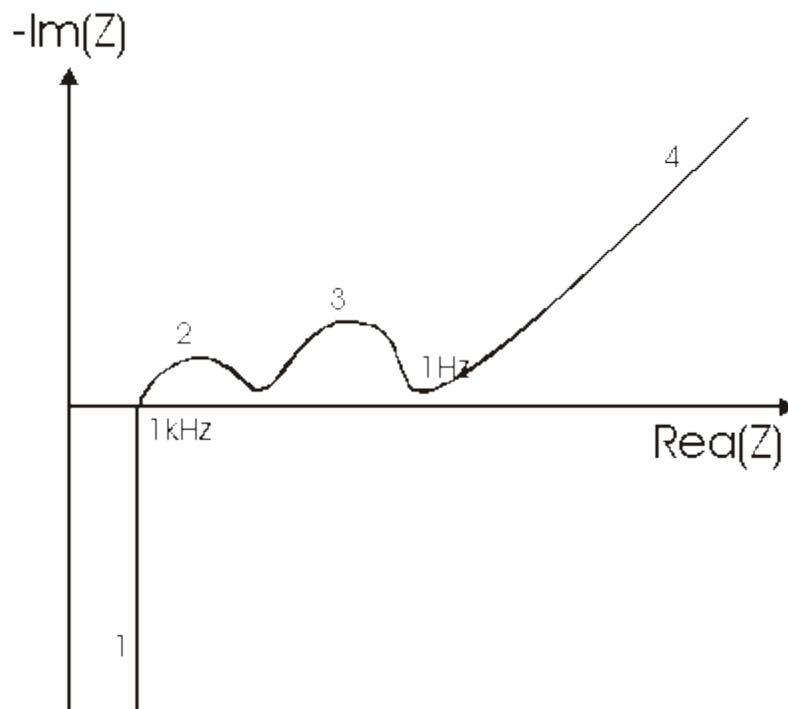


Abbildung 9: Typischer Verlauf der komplexen Impedanz eines Akkus

Abbildung 9 zeigt den typischen Verlauf der komplexen Impedanz eines Akkumulators. Üblicherweise wird der negative imaginäre Anteil der Impedanz über dem Realteil dargestellt, da sich der interessante Bereich der Impedanz eines Akkus im kapazitiven Bereich (also mit negativem imaginären Anteil der Impedanz) bewegt.

Im Bereich 1 bei hohen Frequenzen zeigt der Akkumulator ein rein induktives Verhalten. Im Bereich 2 und 3 sind ein oder mehrere Halbkreise zu finden, die sich aus den Doppelschichtkapazitäten ergeben. Diese sind oft nur angedeutet und können auch oft

miteinander verschmelzen, so dass die Interpretation sehr schwierig wird. Eigentlich wäre für jedes in der Zelle zu findende RC-Glied ein solcher Halbkreis zu erwarten, deren Frequenzen und Amplituden liegen jedoch meist so, dass sie einander überdecken.

Der Durchmesser dieser Halbkreise sollte R_1 entsprechen (siehe Abbildung 2), die Frequenz im höchsten Punkt

$$f = \frac{1}{2\pi R_1 C} \quad (8)$$

betragen. Damit könnte man theoretische die Größenänderung der aktiven Oberfläche mit der Alterung direkt verfolgen – wenn man in der Praxis solch ideale und leicht zu interpretierende Impedanzen erhielte und sicher sein könnte, dass der beobachtete Effekt durch den relevanten (d. h. den Ausfall verursachenden) Alterungseffekt verursacht ist.

Der (nach der Theorie mit 45° ansteigende) Bereich 4 wird durch Diffusionsvorgänge verursacht.

Die Interpretation dieser Kurven ist nicht trivial, allerdings eignen sie sich sehr gut zum visuellen Vergleich (oder z. B. mittels Fuzzy-Logik) mit Referenzdaten. Damit können Messungen dieser Art benutzt werden, um z. B. in einer Eingangskontrolle ein gleichbleibendes Produkt sicherzustellen.

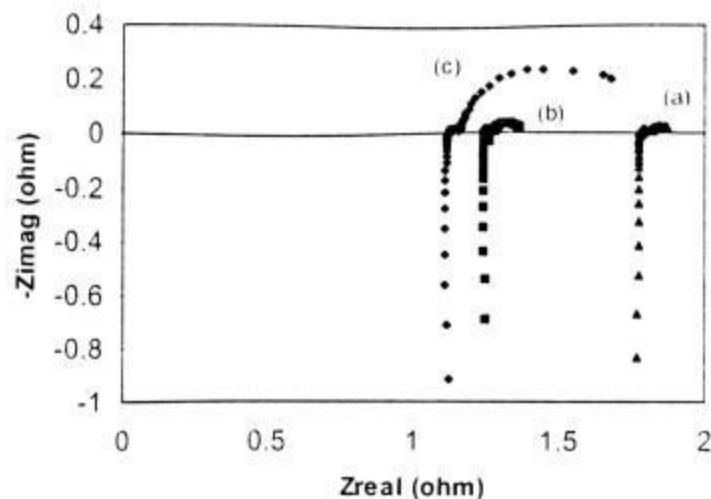


Abbildung 10: Impedanzspektrum einer Li-Ionenzelle (a: neu/100% Kapazität, b: nach 40 Zyklen/97% Kapazität, c: nach 286 Zyklen/70% Kapazität) [2]

Abbildung 10 zeigt, dass sich die Praxis der Impedanzmessung oft von dem in Abbildung 9 gezeigten Idealbild entfernt. Der größer werdende Halbkreis in Kurve c ist zwar zu erwarten, aber eigentlich nicht in diesem Umfang – in den anderen Kurven ist der Kreis nur mit sehr viel gutem Willen zu erahnen. Sehr interessant ist auch die Tatsache, dass

der AC-Innenwiderstand der Zelle mit zunehmendem Alter deutlich sinkt, während eher ein Anstieg zu erwarten wäre. Wahrscheinlich wird der sicher vorhandene Anstieg des Innenwiderstands verschiedener Komponenten des Akkumulators durch Aktivierungseffekte oder geringere Abstände durch Dendriten oder auch durch Messfehler verdeckt. Deswegen wird die Impedanzmesstechnik in der Literatur überwiegend an Einzelelektroden (In der Forschung und Entwicklung werden die im Akkumulator verwendeten Materialien nach Möglichkeit einzeln untersucht) durchgeführt, um solche Seiteneffekte so weit als möglich zu vermeiden.

Eine Beurteilung der Zelle anhand dieser Daten in einem Schnelltest ohne weitere Absicherung der Schlussfolgerungen wäre für die Applikation fatal. Diese Gefahr besteht leider bei allen Schnelltests.

Da die Theorie der Impedanzmessung auf einem linearen System basiert, der Akkumulator jedoch ein höchst nichtlineares System darstellt, führen zu hohe Messamplituden zu Fehlern – die sich wieder kompensieren, wenn auch die Referenzdaten so aufgenommen worden sind.

5.2 Transientenmessung

Die Transientenmessung ist vom Prinzip her der Impedanzmessung sehr ähnlich: auch hier wird die Übertragungsfunktion des Systems Akkumulator bestimmt. Hierzu wird nach einem Sprung im Batteriestrom die Spannungsantwort des Akkumulators aufgezeichnet und interpretiert (siehe auch Abbildung 3). Manche kommerzielle Systeme nutzen auch mehrere Sprünge, um dem Akkumulator noch mehr Informationen zu „entlocken“. Die Interpretation erfolgt dann durch Vergleich (z. B. Fuzzy, neuronale Netze) mit Referenzdaten. Womit die Relevanz der gewonnenen Aussagen davon abhängig ist, ob

- Die Referenzdaten mit der eigenen Anwendung kompatibel sind
- Die in den Referenzdaten angenommene Ausfallursache sich mit der eigenen voraussichtlichen Ausfallursache deckt
- Die Aussage sicher ist, d. h. der gewonnene Befund sich mit ausreichender Messgenauigkeit in den gemessenen Daten findet und nicht durch zufällige Effekte (Rauschen) verursacht war
- Referenzdaten zur Verfügung stehen.

Da Transientenmessungen in der Regel einfacher und schneller durchzuführen sind als die Aufnahme der komplexen Impedanz, sind diese in praxisorientierter Messtechnik häufiger anzutreffen.

6 Schlussfolgerungen

Sowohl die möglichst schnelle, einfache und zuverlässige Bestimmung des Lade- als auch des Alterungszustandes eines Akkumulators sind für den zuverlässigen und kostenoptimierten Betrieb eines Akkumulators von hoher Bedeutung.

Der Ladezustand lässt sich noch verhältnismäßig einfach feststellen, oft bietet eine einfache Ladungsbilanzierung oder Spannungsmessung ausreichende Genauigkeit.

Die Bestimmung des Alterungszustandes eines Akkumulators ist leider nicht so trivial, da ein Akkumulator ein hochkomplexes System mit einer Vielzahl von Ausfallursachen darstellt. Mit verschiedenen Testmethoden lassen sich einige gängige Ausfallursachen bei üblicher Betriebsweise oft erkennen, für sicherheitskritische Anwendungen können diese Schnelltests jedoch nicht genügen, aber: Besser als nichts. Für die praktische Anwendung wird eine Kombination aus Lebensdauertests (auch zum Sammeln von Referenzdaten) und eventuell späteren Schnelltests mit vereinzelt Stichproben, die einen kompletten Kapazitäts- oder Rest-Lebensdauertest durchlaufen (zur Absicherung und zum Nacheichen der Schnelltests), die vernünftigste Wahl sein. Für die Eingangskontrolle ist der Schnelltest ein durchaus taugliches Mittel, um festzustellen, ob der Lieferant nach wie vor das ursprünglich vereinbarte Produkt liefert – so das Testsystem die hierfür benötigten (ev. leicht aufbereiteten) Rohdaten der Messung preisgibt. Ein Schnelltest alleine ohne weitere Absicherung der aus diesem Test gezogenen Schlussfolgerungen kann nicht nur zu schlechten, sondern auch zu falschen Ergebnissen führen. Die Übernahme fremder Referenzdaten in einen Schnelltest ohne Kenntnis der Herkunft und damit in der Regel der Randbedingungen, unter denen die Daten erstellt wurden und für welche sie gültig sind, ist sträflicher Leichtsin.

7 Literatur

[1] D. Linden: "Handbook of Batteries Third Edition", McGraw-Hill, New York, 2002

[2] J. Li, E. Murphy, J. Winnick, P.A. Kohl, "Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling", Journal of power sources 102(2001) S. 294

8 Verwendete Formelzeichen

α	Durchtrittsfaktor (dimensionslos, kennzeichnet die Symmetrie der Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion)
a	Chemische Aktivität, kann oft durch die Konzentration genähert werden [mol/l]
C	Kapazität [F, Farad]
F	Faradaykonstante, etwa 26.8 Ah/mol

I	Strom [A]
I_0	Austauschstrom
R	Allgemeine Gaskonstante, etwa 8.3 J/(K mol)
R	Elektrischer Widerstand [Ω , Ohm]
T	Temperatur [Grad Kelvin]
t	Zeit [s]
U	Elektrische Spannung [V]
U_0	Ruhespannung
z	Elektrische Ladungszahl
Z	Komplexe Impedanz