

(19)



österreichisches
patentamt

(10)

AT 505 863 A2 2009-04-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: **A 1581/2007**

(51) Int. Cl.⁸: **H01M 10/48** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **05.10.2007**

(43) Veröffentlicht am: **15.04.2009**

(73) Patentinhaber:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ
A-8010 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:

STERNARD MICHAEL DIPL.ING.
GRAZ (AT)

(54) IN SITU-DRUCKMESSUNG FÜR ELEKTROCHEMISCHE SYSTEME

(57) Vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Charakterisierung von Lithium Ionen Zellen und deren Gasungsverhalten dar. Unter Vorgabe einer konstanten Zellumgebungstemperatur wird entweder die Zellspannung oder der Zellstrom vorgegeben und der strombedingte Energieeintrag in das elektrochemische System abgeführt. Der Zellinnendruck und die Zellinnentemperatur des elektrochemischen Systems werden bestimmt und in der Folge die temperaturbedingten Druckschwankungen in der Zelle ermittelt und kompensiert. Mit Hilfe dieses korrigierten Zelleninnendrucks wird die Zelle charakterisiert und eine Aussage über deren Gasungsverhalten getroffen.

AT 505 863 A2 2009-04-15

010650

Zusammenfassung

Vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Charakterisierung von Lithium Ionen Zellen und deren Gasungsverhalten dar. Unter Vorgabe einer konstanten Zellumgebungstemperatur wird entweder die Zellspannung oder der Zellstrom vorgegeben und der strombedingte Energieeintrag in das elektrochemische System abgeführt. Der Zellinnendruck und die Zellinnentemperatur des elektrochemischen Systems werden bestimmt und in der Folge die temperaturbedingten Druckschwankungen in der Zelle ermittelt und kompensiert. Mit Hilfe dieses korrigierten Zelleninnendrucks wird die Zelle charakterisiert und eine Aussage über deren Gasungsverhalten getroffen.

NACHGEREICHT

Temperaturkontrollierte in-situ Gasdruckmessung für elektrochemische Systeme

Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung umfasst ein Verfahren zur *in-situ* (d.h. „während des Betriebes“) Bestimmung des Gasdruckes innerhalb geschlossener, elektrochemischer Systeme unter temperaturkontrollierten Messbedingungen.

Systeme mit wässrigen Elektrolyten (z.B. Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- oder Bleibatterien) entwickeln aufgrund der Limitierung durch das schmale Stabilitätsfenster des Wassers ($\Delta E = 1,23 \text{ V} - \text{pH}$) bei vollständig geladener Batterie auch im normalen Betrieb teilweise beträchtliche Mengen an Gas (z.B. Wasserstoff, Sauerstoff).

Systeme mit nichtwässrigen Elektrolyten (z.B. Lithium-Ionen-Batterien) arbeiten innerhalb des Stabilitätsfensters des organischen Elektrolyten ($\Delta E \sim 4,3 \text{ V}$). Da es im Idealfall nur zu minimalen chemischen Reaktion mit den Elektrolytkomponenten kommt, entwickelt eine Lithium-Ionen-Batterie im regulären Betrieb kein oder nur äußerst wenig Gas.

Bei Störungen im Betrieb (Versagen des Separators, innerer Kurzschluß, Überladung oder Überentladung, mechanische Spannungen und Risse im Aktivmaterial, hohe Temperaturen) kommt es jedoch zum Auftreten von Gasentwicklung, welche sich als langsamer Druckanstieg oder auch als spontanes Umsetzen („Durchgehen“) der Batterie äußern kann.

Die Größe und Veränderung des Gasdruckes kann als Summenparameter betrachtet werden, der eng mit der ordnungsgemäßen Funktion einer Lithium-Ionen-Batterie im Zusammenhang steht. In Forschung und Entwicklung erlaubt die Beobachtung des Gasdruckes direkte Rückschlüsse auf die mögliche Verwendbarkeit von neuen Materialien als Elektrodenaktivmaterial, Elektrolytkomponente oder Separator.

Als Schlüsselfaktor bedeutet das Fehlen von Gasentwicklung (d.h. keine Elektrolytzersetzung) eine funktionale Anodenpassivschicht („Solid Electrolyte Interphase“, SEI). Die besonderen Eigenschaften der SEI (durchgängig für Lithium-Ionen, elektrisch isolierend) schützen in kausalem Zusammenhang die geladene Anode (z.B. Lithium-Metall oder Lithium-Graphit Intercalationsverbindungen) vor Korrosion und den Elektrolyt vor anhaltender Zersetzung.

Einfache Vorrichtungen zur Messungen des Innendruckes von Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyten sind bekannt. So beschreibt beispielsweise JP2002289265 eine Vorrichtung zur Zustandskontrolle von Lithium-Ionen-Batterien, bei der Druck und Temperatur gemessen werden. Die Erfassung dieser Parameter erfolgt mit dem Zweck, das bevorstehende „Durchgehen“ von Batterien dieser Art vorauszusagen, was sich üblicherweise durch kurzfristige Druck- und Temperaturerhöhung ankündigt. Da der Anwendungsbereich von JP2002289265 den der industriell gefertigten Zellen umfasst, ist hierbei die Bestimmung einer repräsentativen Zellinnentemperatur aufgrund von natürlichen Temperaturunterschieden in z.B. gewickelten, zylindrischen Zellen nicht möglich. Darüber hinaus besitzt die Vorrichtung kein System zur Beeinflussung der Zellumgebungstemperatur oder einen Prozeßschritt zur mathematischen Kompensation von temperaturinduzierten Druckschwankungen.

Vorrichtungen zur Abschätzung des Ladezustandes („State-of-Charge“, SOC) von Batterien durch Messung des Zellinnendruckes werden in US6094033, US4564798 und JP2005285647 beschrieben. Während US6094033 und US4564798 wäßrige Batteriesysteme betrifft, beschreibt JP2005285647 eine Vorrichtung zur Messung des Drucks in einer Lithium-Ionen-Batterie. Alle drei Vorrichtungen stimmen insofern überein, dass sie kein System zur Beeinflussung der Zellumgebungstemperatur, kein System zur Erfassung einer Zellinnentemperatur und demnach auch keinen Prozessschritt zur mathematischen Kompensation von temperaturinduzierten Druckschwankungen beinhalten.

Eine Vorrichtung zur Warnung vor „Batterieabnormitäten“ beschreibt JP2000123887. Hierbei soll Mithilfe einer Messung des Zelldruckes, Zelltemperatur, eines Leitfähigkeitssensors, eines „Geruchssensors“ und/oder eines „Sensors für organische Substanzen“ in einem Gehäuse der Zustand einer Reihe von Lithium-Ionen-Batterie überwacht werden. Durch einfache Erfassung der Gehäuseaußentemperatur der einzelnen Zellen kann hierbei keine für eine mathematische Temperaturkompensation repräsentative Zellinnentemperatur bestimmt werden. Zudem besitzt die Vorrichtung kein System zur Beeinflussung der Zellumgebungstemperatur und keinen Prozessschritt zur mathematischen Kompensation von temperaturinduzierten Druckschwankungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die durch Gasentwicklung innerhalb einer geschlossenen, elektrochemischen Zelle induzierten Druckveränderungen zu bestimmen. Druckveränderungen, welche auf Schwankungen der Zelltemperatur bzw. der des internen Gasraumes zurückzuführen sind, sollen minimiert bzw. nahezu ausgeschlossen werden.

Das im Rahmen der gegenständlichen Erfindung beschriebene Verfahren löst die gestellten Aufgaben in zwei Stufen: Erstens durch Ausführung der Messung des Zellinnendruckes des elektrochemischen Systems in temperaturkontrollierter Zellumgebung in Verbindung mit einem System zur Regelung der Zellumgebungstemperatur. Zweitens durch Erfassung des Zellinnendruckes in Verbindung mit einer Messung der Zellinnentemperatur und anschließender mathematischer Kompensation von temperaturinduzierten Druckschwankungen.

Eine detaillierte Beschreibung der Erfindung wird anhand von Figuren gegeben. In diesen zeigt Figur 1 das Fließschema des beschriebenen Verfahrens. Figur 2-4 stellen Experimente zur Druckcharakterisierung neuartiger Elektrolytadditive für Lithium-Ionen-Batterien dar.

Das in Figur 1 beschriebene Verfahrensfliesschema umfasst die Bereitstellung eines geschlossenen, elektrochemischen Systems (Zelle) (2), welches mit seiner Umgebung (Zellumgebung) thermisch in Interaktion steht (Wärmefluß). Zur Stabilisierung der Zellumgebungstemperatur T_{ZU} und infolge der Zelltemperatur T_{Zelle} wird die Zellumgebungstemperatur T_{ZU} gemessen und mit zwei Solltemperaturen ($T_{\text{untere Grenze}}$ und $T_{\text{obere Grenze}}$) verglichen. Unterschreitet T_{ZU} die untere Solltemperatur $T_{\text{untere Grenze}}$ wird durch ein System zur Beeinflussung der Zellumgebungstemperatur der Zellumgebung Wärme zugeführt (heizen). Im Falle der Überschreitung der Zellumgebungstemperatur von $T_{\text{obere Grenze}}$ wird aus der Zellumgebung Wärme abgeführt (kühlen).

Zur Druckcharakterisierung des elektrochemischen Systems wird eine Zellspannung U oder ein Zellstrom I vorgegeben. Der dadurch resultierende Energieeintrag in das elektrochemische System (Wärmeentwicklung) führt in der Folge zu einer Temperaturerhöhung von Zelle und Zellumgebung, welche durch den Regelkreis in (3) und (4) kompensiert wird.

Als Wirkung der Lade/Entladevorgänge des elektrochemischen Systems (Veränderung der Zellspannung U) und der sich verändernden Anoden- und Kathodenpotentiale kommt es durch Gasentwicklung an den Elektrodenoberflächen zu einer Veränderung, in der Regel zu einem Druckanstieg, im Zellinneren. Durch Erfassen des Zellinnendruckes p_{Zelle} (6) und der Zellinnentemperatur T_{Zelle} (5) und einer mathematischen Kompensation (7) von temperaturbasierten Druckschwankungen können in (8) neben p_{Zelle} und T_{Zelle} auch der temperaturkompensierte Zellinnendruck $p_{Zelle \text{ korrigiert}}$ aufgezeichnet werden.

Figur 2 zeigt ein Experiment zur Druckcharakterisierung einer Lithium-Ionen-Batterie mit einem Ethylencarbonat (EC) : Diethylcarbonat (DEC) 3:7, 1M LiPF_6 -Elektrolyt („Standardelektrolyt“) ohne Additivzusatz über die Dauer von 10 Zyklen bei 20°C. Nach anfänglichem, leichtem Druckanstieg stabilisiert sich der Zellinnendruck nach Zyklus 10 im

anschließenden Ruhezyklus („Rest-Schritt“, d.h. kein Stromfluß in der Batterie) auf höherem Niveau.

Das Experiment in Figur 3 stellt anders als Figur 2 den Druckverlauf einer Lithium-Ionen-Batterie unter Verwendung eines Standardelektrolyten (EC:DEC 3:7, 1M LiPF₆) mit einem Additivzusatz von 5 % Fluoroethylencarbonat (FEC) bei 20°C dar. Im Unterschied zu Figur 2 kommt es nach relativ starkem, treppenartigem Druckanstieg (Zersetzung des Additivs) während des Ruhezyklus zu keiner Abnahme des Zellinnendruckes. Dieser Unterschied ist auf die FEC-induzierte Bildung von Kohlendioxid (CO₂) zurückzuführen, welches im Unterschied zu Wasserstoff aufgrund seiner Molekülgröße keine nennenswerte Fähigkeit zur Diffusion durch z.B. Dichtungsmaterialien besitzt.

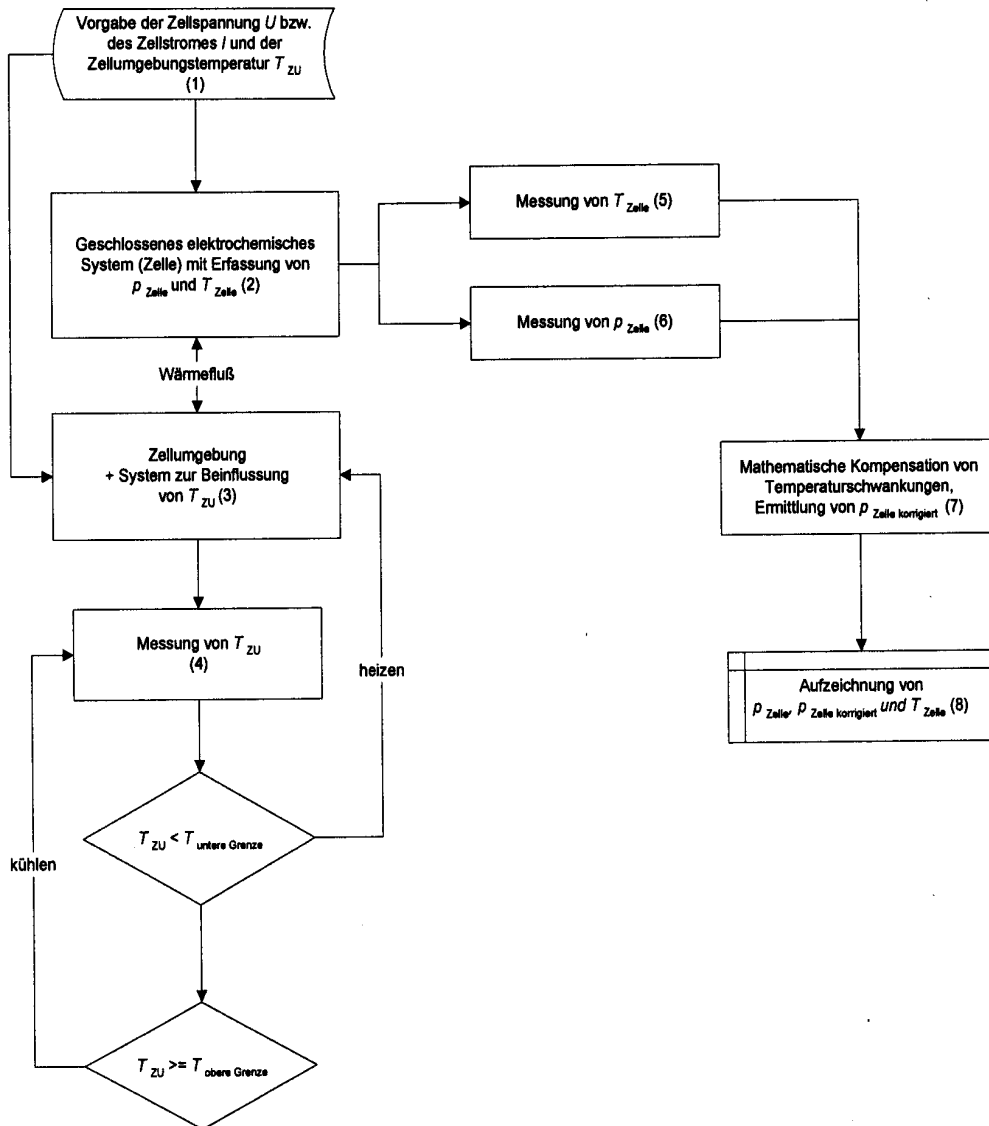
Figur 4 zeigt ein Experiment zur Gasentwicklung in einer Lithium-Ionen-Batterie unter Verwendung eines Standardelektrolyten (EC:DEC 3:7, 1M LiPF₆) mit einem Additivzusatz von 5 % Vinylencarbonat (VC). Ähnlich zu Figur 3 kommt es während der Lade/Entlade-Zyklen bei 20°C zu einem treppenartigen Anstieg des Zellinnendruckes hauptsächlich durch Zersetzung des Elektrolytadditivs und der damit verbundenen Entwicklung von CO₂. Nach Abschluß der 48 h dauernden Ruhephase (nahezu konstanter Zellinnendruck), führt eine absichtlich herbeigeführte Erhöhung der Zelltemperatur (Regelung der Zellumgebungstemperatur T_{zu}) auf 30°C zu einem Versagen der Anodendeckschicht („Solid Electrolyte Interphase“, SEI). Obwohl an der Zelle kein externer Zellstrom I anliegt („Open Circuit Voltage“) führt die fehlende Passivschicht an der Anode zu einer fortschreitenden, reduktiven Zersetzung des Elektrolyten und damit zu starker Gasentwicklung (Abszissenabschnitt zwischen Tag 10 und 12).

Der Vergleich der Ergebnisse kennzeichnet den Elektrolyt aus Figur 2 als einen im praktischen Einsatz anwendbaren. Elektrolyte aus Experimenten in Figur 3 und Figur 4 (Elektrolyte mit 5 % FEC und VC in Kombination mit den verwendeten Elektrodenmaterialien) sind praktisch nicht einsetzbar. Das Verfahren aus Figur 1 stellt somit eine aussagekräftige Methode zur Prüfung von Elektroden/Elektrolytkombinationen zur möglichen Verwendung z.B. in Lithium-Ionen-Batterien dar.

NACHGEREICHT

Figuren

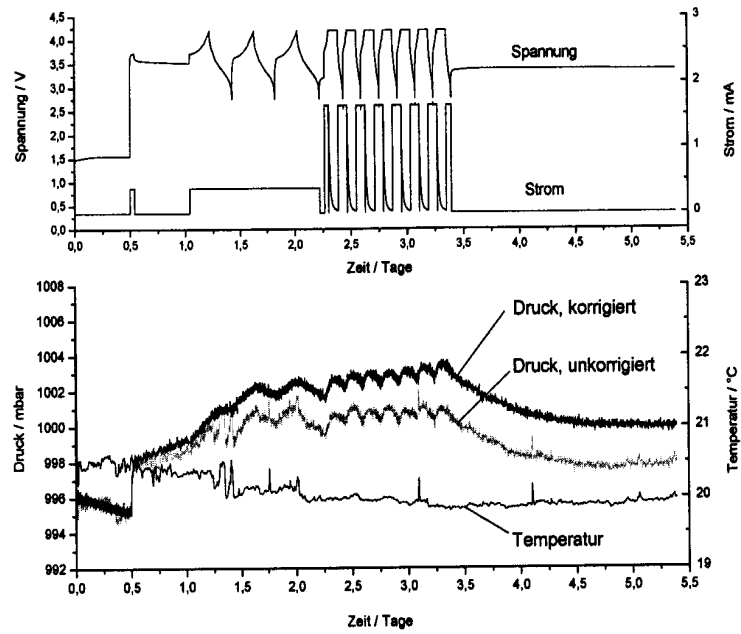
Figur 1:



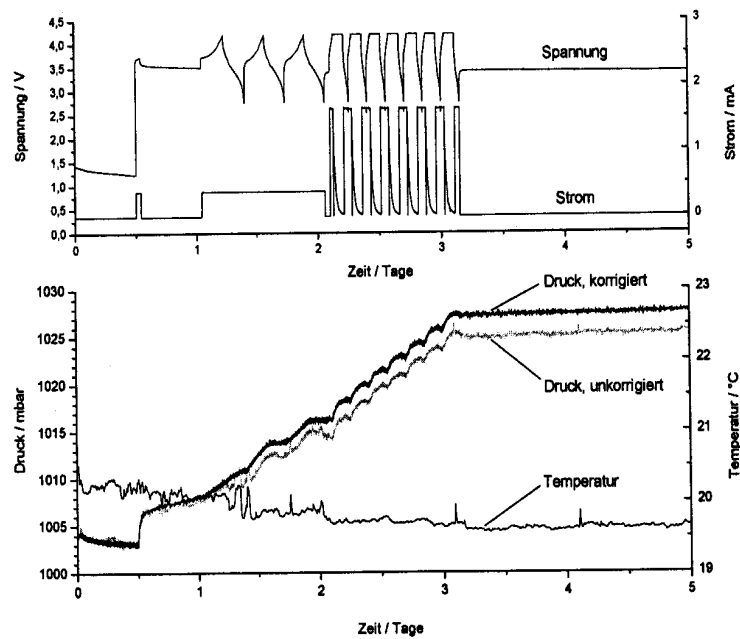
NACHGEREICHT

010652

Figur 2:



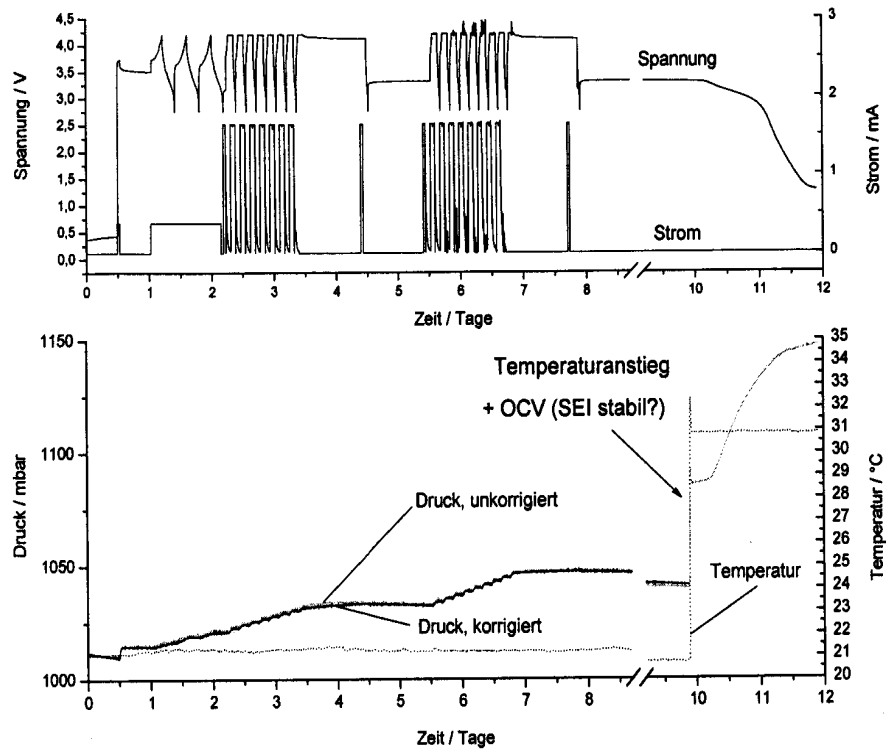
Figur 3:



NACHGEREICHT

010852

Figur 4:



NACHGEREICHT

Patentansprüche

1. Verfahren zur Charakterisierung und zur Bestimmung des Gasungsverhaltens von Lithium Ionen Zellen mit Hilfe von Druck- und Temperaturmessung,

dadurch gekennzeichnet, dass

in einer ersten Phase eine konstante Zellumgebungstemperatur durch Heizen oder Kühlen vorgegeben wird und

in einer zweiten Phase entweder die Zellspannung oder der Zellstrom vorgegeben wird, wobei der strombedingte Energieeintrag in das elektrochemische System abgeführt wird und der Zellinnendruck und die Zellinnentemperatur des elektrochemischen Systems bestimmt werden

und durch Kompensation der temperaturbedingten Druckschwankungen in der Zelle mit Hilfe dieses korrigierten Zelleninnendrucks eine Aussage über das Gasungsverhalten der Zelle getroffen wird.

NACHGEREICHT