Methoden der Ladezustandsbestimmung - mit Blick auf LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂-Systeme

Jonny Dambrowski

Abstract

Safety, reliablity, long-life persistence and the fast charging ability, in particular a high rate charge acceptance, are the main requirements in an electrochemical storage in renewable energy systems. Conventional Lithium-Ion systems are showing signs of weakness which will be possible to overcome by the lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂, LTO) and lithium iron phosphate (LiFePO₄, LFP) system. The topic of the present paper is to discuss common methods to detect the state-of-charge (SOC) in lead-acid batteries and conventional Lithium-Ion systems and how they could fit in the needs of the LTO-LFP system. Especially those methods which are *not* transferable are picked out as a central theme. First approaches for monitoring the state of charge in an LTO-LFP battery system are given.

Zusammenfassung

Sicherheit, Zuverlässigkeit, Langlebigkeit und Schnelladefähigkeit, insbesondere eine hohe Ladeakzeptanz, sind wesentliche Anforderungen an elektrochemische Energiespeicher für den Einsatz in erneuerbaren Energiesystemen. Während die Standard-Lithium-Ionen-Systeme hier Schwächen zeigen, weisen Lithium-Eisenphosphat (LiFePO₄, LFP)/-Lithium-Titanat(Li₄Ti₅O₁₂, LTO)-Systeme in dieser Hinsicht erheblich bessere Eigenschaften auf. Der vorliegende Beitrag behandelt die Fragestellung, in wie weit sich die gängigen Methoden zur Ladezustandsbestimmung, wie sie sich vor allem bei Blei- und den Standard-Lithium-Ionen-Zellen etabliert haben, auf LTO-LFP-Systeme übertragen lassen. Das beinhaltet insbesondere, welche Methoden nicht auf LTO-LFP-Systeme übertragbar sind. Erstmals werden zwei konkrete Ansätze zur SOC-Bestimmung an LTO-LFP-Systemen angegeben.

1 EINLEITUNG

Die meist verwendeten Methoden zur Ladezustandsbestimmung an Blei- und Lithium-Ionen Batterien basieren auf:

- 1. Ah-Bilanzierung
- 2. Schätzung der Ruhespannung U_0
- 3. Impedanzmessung, z.B. anhand der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) oder der Innenwiderstandsbestimmung an Stromstufen
- 4. Soft Computing (z.B. künstliche Neuro-Fuzzy-Inferenz Systeme)

Jede Methode hat ihre Vor- aber auch ihre Nachteile, die man durch Hybridisierung mit verschiedene Verfahren zu beheben versucht. Im Folgenden werden oben genannte Verfahren zur Ladezustandsbestimmung der Reihe nach in ihren Funktionsprinzipien, Vor- und Nachteilen nicht nur allgemein vorgestellt, sondern auch auf die Übertragbarkeit auf LTO-LFP Systeme eingegangen.

2 AH-BILANZIERUNG

Prinzip: Das am meisten eingesetzte Verfahren zur Ladezustandsbestimmung ist die Amperestundenbilanzierung, auch Ah-Zähler genannt. Hierbei handelt es sich um eine vorzeichentreue Messung der auf die Nennkapazität C_N eingelagerten und entnommenen Ladungsmenge. Genauer: ist in t=0 der Ladezustand SOC_0 bekannt, so gilt

$$SOC := SOC(t) := SOC_0 + \frac{1}{C_N} \int_0^t i_{HR}(\tau) d\tau, \tag{1}$$

mit dem Hauptreaktionsstrom $i_{\text{HR}} := i_{\text{bat}} - i_{\text{NR}}$, also der Differenz aus Batteriestrom i_{bat} und Strom in die Nebenreaktionen i_{NR} . Der Wertebereich der SOC-Funktion liegt in der Regel zwischen 0 und 1 an, d.h. $SOC(t) \in [0,1] \subset \mathbb{R}$, kann aber auch sowohl > 1 als auch < 0 sein. Alternativ lässt sich der Ladezustand durch Skalierung auch in % angeben. Soll die im Laufe des Betriebs des Speichers unvermeidbare Alterung nicht in die SOC-Berechnung eingehen, so normiert man auf die aktuelle Kapazität C_a , also der Ladungsmenge, die ein vollgeladener Speicher unter Nennbedingungen zu einem Zeitpunkt nach Erstinbetriebnahme hat. Der auf C_a normierte Ladezustand heißt relativer Ladezustand und wird mit SOC_r bezeichnet.

Vorteile: Ah-Bilanzierung ist prinzipiell für jedes Speichersystem anwendbar, algorithmisch sehr leicht in der Anwendung umsetzbar und daher online-fähig.

Nachteile: Aufgrund der unvermeidlichen Fehler bei der Stromintegration und der Verluste beim Laden ist in bestimmten Zuständen der Batterie eine Rekalibrierung des Ah-Zählers notwendig. Der Strom in die Nebenreaktionen $i_{\rm NR}:=i_{\rm bat}-i_{\rm HR}$ ist nicht direkt messbar, und bedingt im Besonderen bei Blei- und NiMH Batterien nach wenigen Zyklen ein divergentes Verhalten zwischen berechneten und tatsächlichen SOC [OY06]. Daher wird zur Berechnung des Ladezustandes z.B. der Ladefaktor oder ein komplexeres Verlustmodell herangezogen. Ein guter Referenzpunkt zur Rekalibirerung des Ah-Zählers zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- 1. Der Referenzpunkt repräsentiert genau einen spezifischen Ladezustand SOC_0
- 2. Im regulären Betrieb des Speichers gibt es eine ausreichende Anzahl von Ereignissen, um den Referenzpunkt zu erreichen, ohne dabei die eigentliche Funktion der Anwendung zu kompromittieren.
- 3. Die Herstellung des Referenzpunktes ist effizient und belastet(altert) den Speicher nicht.
- 4. Der Referenzpunkt ist möglichst robust gegenüber der Art und Weise wie (z.B. höhe des Ent-/Ladestromes, Abbruchkriterium, etc.) er in der Anwendung eingenommen wird.

Der Voll- oder der Leerzustand ($SOC_0 = 1$ bzw. $SOC_0 = 0$) sind naheliegende Rekalibrierungspunkte des Ah-Zählers. Wir konzentrieren uns im weiteren Verlauf auf den in der Praxis relevanteren Volladezustand, da SOC = 0 in der Regel den vier Bedingungen noch schlechter genügt. Im Gegensatz zu Bleibatterien lässt sich SOC = 1 bei Lithium Ionen Systemen erheblich leichter, und insbesondere schneller herstellen. Aufgrund der vernachlässigbaren Ladeverluste werden weniger Volladeereignisse zur Rekalibirierung notwendig. Auch sind die Punkte 3. und 4. deutlich weniger problematisch (aber dennoch vorhanden) als bei Bleibatterien. Den Volladepunkt an Blei-Systemen zu erreichen, ist in der Regel sehr zeitaufwändig, stets verbunden mit nicht unerheblichen Ladeverlusten, und schließlich mit einer signifikanter Belastung (Alterung) der Batterie¹ In high-power Anwendungen ist nicht nur eine genaue, sondern auch eine sehr schnelle Strommesssensorik erforderlich, was sich negativ in den Kosten niederschlägt.

¹auf der anderen Seite ist Volladung aufgrund gewisser egalisierende Alterungsphänomene lebensnotwendig für Bleibatterien. Daher ist eine durchdachte Betriebsstrategie notwendig.

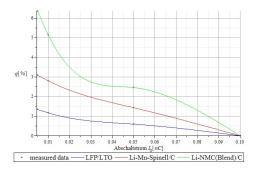


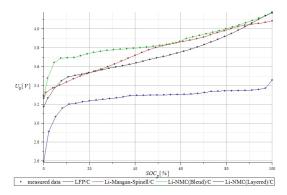
Abbildung 1: Je kleiner I_0 , desto größer die Kapazität q relativ zu der mit $I_0 = 0.1C$, aber der Effekt ist bei LTO-LFO erheblich kleiner, was einen stabileren Volladepunkt impliziert. Während die Ladeverluste im Falle der LTO-LFP und Mn-Spinell Zellen vernachlässigbar sind, können sie bei NMC-Systemen, je nach I_0 , größer als 1% werden.

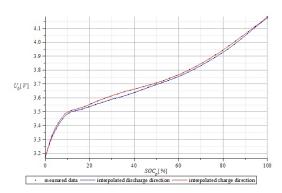
Resumee: Die Ah-Bilanzierung ist prinzipiell, und nach den bisherigen Analysen besonders gut, zur SOC-Bestimmung an LTO-LFP-Systemen geeignet. Der Volladezustand wird als Referenzpunkt zur Rekalibrierung des Ah-Zählers verwendet. Es verbleiben sodann die letzten drei der vier Eigenschaften eines guten Referenzpunktes im Kontext des Anwendungsbereiches nachzuweisen. Die Ladeverluste sind, wie bei vielen Standard Lithium-Ionen Technologien, unter Nennbedingungen vernachlässigbar (< 1%). Im Falle der LTO-LFP Zellen hängen sie aucht nicht von der Höhe des Ladestroms² ab. Wie aus Abb.1 hervorgeht, ist der Volladepunkt bei LTO-LFP Zellen weniger sensibel gegenüber dem Abschaltstrom I_0 , einem Ladeparameter, der die vom Hersteller spezifizierte IU-Kennlinie beendet. Die Zeit für eine Volladung aus SOC = 0 von LTO-LFP Zellen fällt, je nach betrachteten LiIonen System, bei gleicher Ladekennlinie, gleichen Ladeparametern und vergleichbaren Zelldaten, zwischen 30%und 60% niedriger aus. Damit erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit den Volladepunkt in der Anwendung hinreichend oft zu erreichen. Insbesondere trägt die allen anderen Lithium-Ionen Systemen weit überlegene Schnelladefähigkeit der LTO-LFP Zellen, sogar verbessernd, dazu bei. Weitere Untersuchungen werden die Abhängigkeit des Referenzpunktes von der Zelltemperatur und Alterung eruieren.

3 Ruhespannungsmethode

Prinzip: Bei der Ruhespannungsmethode nutzt man die Tatsache aus, dass für Bleibatterien und die meisten Lithium-Ionen Systeme die Zuordnung $f:U_0\mapsto SOC(U_0)$ in guter Näherung injektiv (also streng monoton) ist (Abb.2). Für die Aufnahme der Ruhespannungskennlinie wird ausgehend von einem Referenzpunkt (z.B. der vollgeladene Zustand SOC=1) die Batterie schrittweise um eine vorgegebene Ladungsmenge Δq entladen. Dabei ist nach jedem Entladeschritt Δq eine geeignete Wartezeit im Leerlauf einzuhalten, damit sich die Ruhespannung U_0 an der Batterie einstellen kann. Nach Erreichen von U_0 befindet sich das elektrochemische System im sogenannten dynamischen Gleichgewicht, auch relaxierter Zustand genannt. In diesem insbesondere stromlosen Zustand haben sich alle durch eine vorangegangene (Ent-)Ladung herrührenden Überspannungen abgebaut. Die schrittweise Entladung mit den entsprechenden Relaxationszeiten führt man solange aus, bis der Speicher vollständig entladen ist (SOC=0). Sodann beginnt das gleiche Spiel in (die entgegengesetzte) Laderichtung, wiederum so lange, bis der Speicher vollständig aufgeladen ist (SOC=1). Das Resultat einer solchen Messung ist die in den Abb. 2(b) und 3 dargestellte sogenannte Ruhepannungshysterese.

 $^{^2}$ Messungen im Bereich von 0.1C-10C ergaben keine nennenswerten (< 1‰) Abhängigkeiten

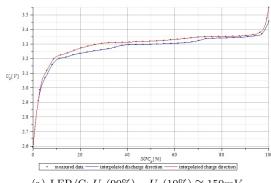


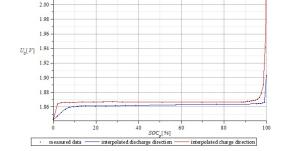


- (a) Ruhespannungsverlauf verschiedener kommerziell erhältlicher LiIonen Systeme in Entladerichtung
- (b) Ruhespannungshysterese LiNMC(layered)/C: $U_0(100\%) - U_0(10\%) \cong 600mV$

Abbildung 2: Ruhespannungskurven U_0 in Abhängigkeit vom praktischen Ladezustand SOC_p unterschiedlicher Lithium-Ionen-Zelltechnologien; aufgenommen bei $25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$,(Ent-) ladung in $\Delta q = 3\% C_a$ -Schritten und je 6 – 12h Pause. Letztere ist so dimensioniert, dass sich für $3\% \leq SOC_p \leq 97\%$ die Klemmspanung der Zelle nach min. 6h nur noch um höchstens $\frac{2.5mV}{h}$ verändert, was der Messauflösung des Messystems entspricht.

Vorteile: Die Ruhespannungskennlinie $U_0(SOC)$ ist im Labor relativ einfach zu gewinnen, als Look-up Tabelle hinterlegbar und damit in Batteriemanagementsystemen leicht zu implementieren, also online-fähig³. Bei Bleibatterien kann die Temperaturabhängigkeit $\frac{dU_0}{dT}$ mit ca. $2 \cdot 10^{-4} \frac{V}{K}$ vernachlässigt werden. In einigen Anwendungen (z.B. HEV) ist eine lineare Approximation der Ruhespanungskennlinie aufgrund des eingeschränkten SOC-Bereiches von ca. (30-70)%[Ne00] ausreichend.





(a) LFP/C: $U_0(90\%) - U_0(10\%) \cong 150mV$

(b) LFP/LTO-System: $T_{\rm Bat} = 25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$, (Ent-)ladung mit I=0.5C in variablen ΔQ -Schritten und je 12h Pause; $U_0(95\%) - U_0(5\%) \cong 5mV$

Abbildung 3: Ruhespannungshysterese U_0 in Abhängigkeit von SOC_p zweier Lithium-Ionen-Zellsysteme: (a) eingeschränkte Genauigkeit der SOC-Bestimmung, (b) U₀-Methode nicht anwandbar;

Nachteile: Die Aufnahme einer präzisen Ruhspannungskennlinie ist in der Regel langwierig und erfordert ein oft in der Praxis unterschätztes experimentelles Geschick. Das resultiert aus der Tatsache, dass das System eine gewisse Zeit braucht, um in den relaxierten Zustand zu gelangen, und dies auch noch von SOC und Temperatur abhängig ist. Die Ruhespan-

³d.h. auf einem Batteriemanagementsystem einer konkrete Anwendung implementierbar

nung U_0 stellt sich je nach Lithium-Ionen System nach 2h-24h ein, bei Bleibatterien kann es mehrere Tage dauern. So kommt es, dass die Aufnahme einer vollständigen Ruhespannungshysterese (=Lade-& Entladeast der $U_0(SOC)$ -Kurve) bis zu 6-8 Wochen in Anspruch nimmt. Eine direkte Anwendung der Ruhespannungsmethode ist in den seltensten Fällen möglich, da sich die notwendigen Relexationszeiten im regulären Betrieb nicht herstellen lassen. In Konsequenz sind zur U_0 -Schätzung andere Verfahren, beispielsweise modellbasierten Methoden (Abb.5), heranzuziehen. Plateaus in $U_0(SOC)$ -Graphen begrenzen die Genauigkeit der SOC-Bestimmung, was aus Abb.3(a) ersichtlich ist. Insbesondere ist die Ruhespannungsmethode ist nicht anwendbar bei Systemen mit

- flacher $U_0(SOC)$ -Kennlinie.
- ausgeprägeter Hysterese(z.B. NiMH, LFP (Abb. 2(a)))

Auch hier muss auf gänzlich andere bzw. ergänzende Methoden zurückgegriffen werden. Eine häufig in der Literatur anzutreffende implizite Annahme ist, dass die Ruhespannungskennlinie invariant unter der Alterung des Speichers ist. Dies trifft jedoch weder für Blei-, und wie in [Da12] gezeigt wurde, auch nicht für Lithium- Ionen Batterien zu.

Resumee: Die $U_0(SOC_p)$ -Kennlinie einer LTO-LFP Zelle kann als flach bezeichnet werden Abb. 3(b). da sich die Ruhespannung bis auf Rand-SOCs nur wenige mV ändert. Je nach Hersteller variiert der Verlauf aber in den Details. Bei dem in Abb. 3(b) dargestellten Graphen des Herstellers A liegt die Schwankung $\Delta U_0 \cong 5mV$ für $5\% \leq SOC_p \leq 95\%$; beim Hersteller B sind es ca 20mV. Mithin ist eine auf der Ruhespannung U_0 basierende Ladezustandsbestimmung bei LTO-LFP-Systemen nicht geeignet.

4 Innenwiderstandsmessung

Prinzip: Seien $t_1 \in \mathbb{R}_0^+$ und $I_1 \neq I_2 \in \mathbb{R}$ fixiert. Unter einer Stromstufe von I_1 auf I_2 zum Zeitpunkt t_1 versteht man eine Abbildung $I : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ mit

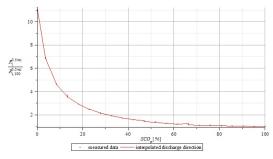
$$I(t) := \begin{cases} I_2, & t_1 < t < \infty \\ I_1, & \text{sonst.} \end{cases}$$

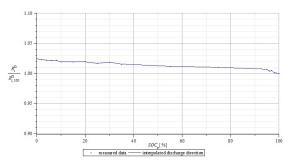
Sei nun $t_2 > t_1$. Der Gleichstrominnenwiderstand $R_{\rm DC}^{\Delta t}$ einer Batterie zum Zeitintervall $\Delta t := t_2 - t_1$ ist definiert als

$$R_i := R_{\mathrm{DC}}^{\Delta t} := \left| \frac{U_{\mathrm{Bat}}(t_1) - U_{\mathrm{Bat}}(t_2)}{I_{\mathrm{Bat}}(t_1) - I_{\mathrm{Bat}}(t_2)} \right|,$$

wobei $I_{\mathrm{Bat}}(t)$ die Stromstufe von $I_{\mathrm{Bat}}(t_1)$ auf $I_{\mathrm{Bat}}(t_2)$ zum Zeitpunkt t_1 ist. Der R_i berechnet sich demnach aus der Differenz der Spannungsantwort auf eine Stromstufe der Betrachtungslänge Δt . Typisch sind dabei Zeitintervalle im ms- oder s-Bereich. Der *ohmsche* Innenwiderstand ergibt sich aus dem Grenzprozess $R_i^{\Omega} = \lim_{\Delta t \to 0} R_{\mathrm{DC}}^{\Delta t} := \lim_{t_2 \to t_1} R_{\mathrm{DC}}^{\Delta t}$. Wie bei der U_0 -Methode sucht man hier auch nach einen nicht-trivialen Zusammenhang $R_i \mapsto SOC(R_i)$, wie dies z.B. bei Bleibatterien in Abb.4(a) zu sehen ist.

Vorteile: Die Bestimmung von R_i ist algorithmisch trivial und also online-fähig. Eine gute Approximation des ohmschen Innenwiderstandes für Blei- und viele Lithium-Ionen-Systeme ist mit einem $\Delta t \cong 0.2-1ms$ erzielbar, was für die heutigen Mikrokontrollern in Punkto Geschwindigkeit keine Herausforderung ist. Bei Bleibatterien und einigen Lithium-Ionen Systemen kann der ohmsche Innenwiderstand als Maß für die Alterung mit herangezogen werden. Wie aus Abb. 4(a) hervorgeht, ist der Innenwiderstand von Bleibatterien für kleine bis mittlere Ladezustände ein guter SOC-Indikator.





(a) Blei-AGM: rel. Zuwachs des auf $SOC_p=100\%$ normierten ohmschen Innenwiderstandes $\frac{R_1^{0.5\rm ms}}{R_{1.100}^{0.5\rm ms}}$

(b) LTO-LFP: ohmscher R_i bei 25°C nahezu konstant über gesamten SOC_p -Bereich, genauer $\frac{R_i^\Omega}{R_{i,100}^\Omega} \leq 2.5\%$

Abbildung 4: Ohmscher Innenwiderstand in Abhängigkeit vom praktischen Ladezustand SOC_p bei Bleiund LTO-LFP System, gemessen nach jeweils 12h Pause bei Raumtemperatur.

Nachteile: Die gleichsam asymptotische Entwicklung in der $SOC - R_i^{\Omega}$ -Charakteristik für $SOC \rightarrow 100\%$ ist der Grund, warum der ohmsche Innenwiderstand einer Bleibatterie kein guter SOC-Indikator im Bereich mittlerer bis hoher Ladezustände ist. Für die gängigen Lithium-Ionen Batterien ist R_i^{Ω} wenig SOC-sensitiv. Die relative R_i -Änderung bezogen auf SOC = 100% beträgt beispielsweise bei der Hochenergie-Lithium-Ionen Zelle aus Abb.2(b) über den gesamten SOC-Bereich weniger als 6%.

Resumee: Aus Abb. 4(b) entnimmt man eine Zunahme des auf SOC=100% normierten R_i^{Ω} von weniger als 2.5%. Damit ist der ohmsche Innenwiderstand R_i^{Ω} nicht geeinget zur SOC-Bestimmung an LTO-LFP Systemen.

5 IMPEDANZ-BASIERENDE METHODEN

Prinzip: Unter der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) versteht man ein Messverfahren zur Bestimmung der komplexen (frequenzabhängigen) Impedanz

$$Z(\omega) = \Re\{Z\}(\omega) + i \cdot \Im\{Z\}(\omega) = |Z|(\omega)e^{i\varphi(\omega)} \in \mathbb{C}$$

eines elektrochemischen Systems, wie zum Beispiel einer Batterie. Dabei bezeichnen $\Re\{Z\}$, $\Im\{Z\}$, |Z|, φ Real-, Imaginärteil, Betrag und Phasenverschiebung von Z, die allsamt Funktionen der Frequenz ω sind. Diese Art der Darstellung im Frequenzbereich führt auf die wohlbekannten Bode- $(|Z|(\omega), \varphi(\omega))$ und Nyquistdiagramme $(\Im\{Z\}, \Re\{Z\})$. Bei der EIS unterscheidet man zwischen galvanostatischer und potentiostatischer Anregung. Im ersten Fall (in der Batterieforschung meistens verwendet) wird der Batterie ein Stromsignal eingeprägt und die Spannungsantwort gemessen, im zweiten Fall wird der Batterie ein Spannungssignal auferlegt und die Stromantwort gemessen. Systemtheoretisch ist die Impedanz nichts anderes als die Übertragungsfunktion des Systems "Batterie", d.h. der Quotient der Fouriertransformierten $I(\omega) := \mathcal{F}\{i(t)\}$ des Eingangsstromsignals i(t) und der Fouriertransformierten $U(\omega) := \mathcal{F}\{u(t)\}$ der Spannungsantwort u(t) der Batterie, d.h.

$$Z(\omega) := \frac{U(\omega)}{I(\omega)}.$$

In der Regel prägt man der Batterie einen sinusförmigen Strom $i(t) = \hat{i}\sin(\omega t)$ mit vorgegebener Frequenz $\omega \in \{\omega_{\min}, ..., \omega_{\max}\}$ auf, und betrachtet die Spannungsantwort $u(t) = i\sin(\omega t)$

 $\hat{u}(\omega)\sin(\omega t + \varphi(\omega))$. Dann berechnet sich die Impedanz wie folgt

$$Z(\omega) = |Z|(\omega)e^{i\varphi(\omega)} = \frac{\hat{u}}{\hat{i}}(\omega)e^{i\varphi(\omega)}.$$

Das Grundprinzip impedanz-basierender Methoden zur SOC-Bestimmung ist, eine ω_0 (oder auch mehrere) Frequenz(en) $(\omega_k)_{k=0,....,n}$ zu finden, bei der ein Impedanzparameter p_Z , also $|Z|, \Re\{Z\}, \Im\{Z\}$, oder φ , SOC-sensitiv und damit die Abbildung $SOC \mapsto p_Z$ injektiv ist.

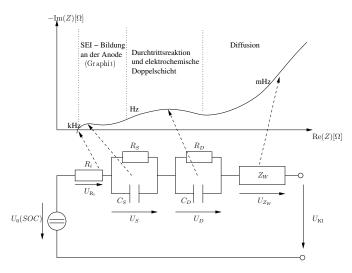
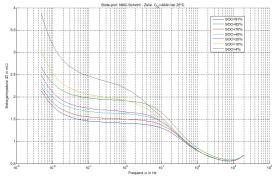
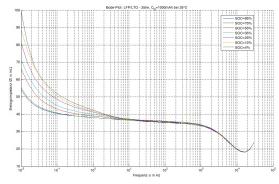


Abbildung 5: Typisches auf ESB basierendes Modell einer Lithium-Ionen Zelle bestehend aus: idealer SOC-abhängiger Spannungsquelle $U_0(SOC)$, ohmschen Innenwiderstand R_i , zwei RC-Gliedern, eines für die Passivierungsschicht an der Anode (SEI) und eines für Durchtritts- R_D bzw. Doppelschichtkapazität C_D , sowie dem Warbug-Element Z_W , welches Diffusionseffekte beschreibt

Vorteile: Aufgrund verschiedener Zeitkonstanten innerhalb der Zelle ablaufenden chemischen und elektrochemischen Reaktionen, können spezifische ω -Bereiche im EI-Spektrum spezifischen internen Prozessen der Zelle zugeordnet werden Abb.5 oben. Dies ermöglicht nicht nur eine Charakterisierung von Batterien durch ihr EI-Spektrum, sondern auch die Entwicklung von auf Ersatzschaltbildern (ESB) basierenden Batteriemodellen, mit deren Hilfe das elektrische Verhalten der Batterie nachgebildet werden kann. Ein Beispiel für ein solches ESB ist in Abb.5 dargestellt. Durch nicht-lineare Optimierungsverfahren, wie dem Levenberg-Marquardt Algorithmus, lassen sich die Parameter des Batteriemodells bestimmen, womit insbesondere die Extraktion der Ruhespannung U_0 möglich wird, oder man untersucht direkt die SOC-Abhängigkeit der ESB-Parameter. Ferner lassen sich mit Hilfe der EIS Degradationsmechanismen (Alterung), wie die Bildung von Passivierungschichten innerhalb der Batterie detektieren, was für die Entwicklung von Algorithmen zur Schätzung des alterungsinvarianten relativen Ladezustandes SOC_r dienlich ist.

Nachteile: Die Anwendung der EIS setzt voraus, dass das zu untersuchende System, d.h. die Batterie, sich wie ein im Sinne der Systemtheorie lineares, zeitinvariantes (also LTI), kausales und stabiles System verhält [DaDo13]. Es ist jedoch nicht ganz einfach, eine EIS-Messung so zu gestalten, dass die genannten Voraussetzungen erfüllt werden, und damit gültige Messdaten entstehen. Eine Basis für einen auf mathematischen Methoden basierenden Prüfautomatismus ist in [DaDo13] gelegt worden. Beispielsweise ist die Strom-Spannungskennlinie von Batterien nicht-linear, wodurch die Anwendung der EIS nur lokal auf den Kleinsignalbereich beschränkt ist. Zeitinvarianz, vor allem bei niedrigen Frequenzen ist praktisch nicht herstellbar, weil sich





- (a) NMC Zelle: Verletzung der Injektivität ↔ nicht geeignet zur SOC-Bestimmung
- (b) LTO-LFP Zelle: injektiv+SOC-sensitiv \leadsto geeignet zur SOC-Bestimmung

Abbildung 6: (a) einer Hochenergiezelle in NMC-Technologie: Bei kleinen Frequenzen ist |Z| zwar SOC-sensitiv, aber die Injektivität an mehreren Stellen verletzt; bei hohen Frequenzen hängt bei beiden Systemen |Z| nur noch marginal vom Ladezustand ab; (b) LTO-LFP Zelle: injektiv über nahezu den gesamten SOC_p -Bereich.

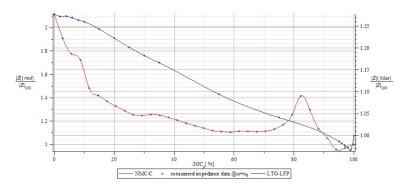


Abbildung 7: Verleich der normierten Betragsimpedanzen aus Abb.6 an einer festen repräsentativen Frequenz bei $25^{\circ}C$.

z.B. der Ladezustand der Batterie innerhalb der Messung verändert. Um diesen Effekt zu egalisieren, müssen die Messdaten einer Transformation unterworfen werden, einer sogenannten Driftkompensation. Da Messungen im niedrigen Frequenzbereich von ca. $\omega < 0.1 {\rm Hz}$, bei dem vornehmlich Diffusionseffekte präsent sind, sehr zeitaufwändig werden können, sind sie in vielen Anwendungen nicht durchführbar. Das EI-Spektrum ist sehr sensibel gegenüber der Batterietemperatur sowie der unmittelbaren Vorgeschichte, was die Reproduzierbarkeit der Messung mitunter erheblich erschwert, im Besonderen bei Messungen weit ab des Gleichgewichtszustandes der Batterie. Darüberhinaus ist die zur Aufnahme des EI-Spektrums notwendige Messapparatur sehr komplex, stellt hohe Anforderungen an die Präzision und ist daher typischerweise für den Laboreinsatz konzipiert. Damit ist die EIS nicht ohne Weiteres online-fähig. Gleichwohl eine deutlich erkennbare SOC-Abhängigkeit des EI-Spektrums bei Blei- und Lithium-Ionen Batterien a priori vorliegt (vgl.Abb.6), ist bei genauerer Analyse entweder die Injektivität verletzt (Bereich niedriger Frequenzen in Abb.6(a), bzw. ein Repräsentant daraus die rote Kurve in Abb.7), oder keine ausreichende SOC-Sensitivität gegeben (Bereich hoher Frequenzen in Abb.6).

Resumee: Aus dem Bode-Plot einer LTO-LFP Zelle, dargestellt in Abb.6(b), ist zu entnehmen: Je kleiner die Frequenz desto höher ist die SOC-Sensitivität der Impedanz. In diesem Bereich ist die Zuordnung $SOC_p \mapsto |Z|(\omega)$ in guter Näherung injektiv. Eine repräsentative Frequenz aus

diesem Bereich ist in Gestalt der blauen Kurve in Abb.7 abgebildet. Die auf $SOC_p = 100\%$ normierte Impedanz $|Z|/|Z|_{100}$ steigt nahezu linear, und damit insbesondere streng monoton, um ca. 30% über den gesamten SOC-Bereich⁴. Zwar ändert sich die normierte Impedanz im Falle der NMC-Zellen (rote Kurve in Abb.7) um Faktor 2 (gute SOC-Sensitivität), verletzt aber mehrfach die Injektivität, so dass eine SOC-Bestimmung via |Z|-Betrachtung allein, nicht möglich ist. Die Möglichkeiten der EIS als Grundlage für eine SOC-Schätzung sind jedoch noch lange nicht erschöpft. Die hier vorgestellten Resultate sind nur ein Anfang uns müssen wissenschaftlich weiter intensiviert werden.

6 METHODEN DES SOFT COMPUTING

Prinzip: Soft Computing Methoden arbeiten vielfach als selbstlernende - durch Training mit verschiedenen Entladekennlinien und Regeln - Funktionsapproximatoren. Als Eingangsdaten können Klemmspannung U_{KL} , Entladeschlusspannung U_{cutoff} , der Klemmstrom I_{KL} , die Impedanz R_i , die Batterie-oder Umgebungstemperatur T_{Bat} bzw. T_{U} dienen. Der Ladezustand SOC ist die Ausgangsgröße. In rekursiv implementierten Verfahren dient der Ladezustand des vorhergehenden Zeitschrittes als Eingangsgröße, wie das in Abb. 8 der Fall ist.

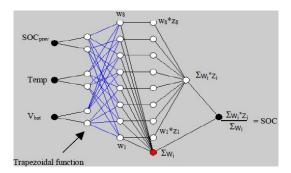


Abbildung 8: SOC-Bestimmung mit Hilfe von Neuro-Fuzzy-Inferenz-Methode aus [V06]

Vorteile: Soft Computing Methoden sind universelle Verfahren, insbesondere unabhängig von der Speichertechnologie. Sie sind robust gegenüber Störungen in den Eingangsdaten, und benötigen nur wenig bis gar kein Wissen über die Internas des System. Von wesentlicher Bedeutung ist jedoch die intrinsische Anwendbarkeit auf nicht-lineare dynamische Systeme. Darüberhinaus sind sie online-fähig und also in Batteriemanagementsystemen implementierbar.

Nachteile: Man benötigt eine große Menge an Trainingsdaten oder Expertenwissen, für alle in der Anwendung auftauchenden Betriebszustände. Eine Extrapolation außerhalb des trainierten Betriebszustandsbereiches ist nicht möglich, weshalb für einen erfolgreichen Einsatz dieser Verfahren langwierige, und aufwendige Trainingszyklen durchlaufen werden müssen. Eines der größten und in den meisten Fällen (mathematisch) ungeklärten Probleme ist die Sicherstellung der Konvergenz an sich, und im Falle der Konvergenz auf den Trainingsdaten, ihre Geschwindigkeit. Die wenigen Beweise, die hierzu existieren, formulieren sehr einschränkende Voraussetzungen, die in der Praxis sehr schwierig bzw. aufwändig sind nachzuweisen. Durch Hybridisierung von Verfahren, die Wissen aus dem System extrahieren, (z.B. Systemtheorie, oder Fuzzy-Expertenwissen) lassen sich die Trainingszeiten erheblich reduzieren.

Resumee: Methoden des Soft Computing sind prinzipiell für die SOC-Bestimmung an LTO-LFP-Systemen geeignet. Hierzu sind jedoch vertiefende Arbeiten notwendig.

⁴Dieser Zusammenhang konnte herstellerübergreifend nachgewiesen werden.

7 Zusammenfassung

Der vorliegende Beitrag behandelte im Stil eines "Überblicks" einige bei Blei- und Lithium- Ionenbatterien etablierte Verfahren zu Ladezustandsbestimmung, um sie hinsichtlich der Anwendbarkeit auf LTO-LFP Systeme zu analysieren. Dabei hat sich herausgestellt, dass die sehr häufig eingesetzte Ruhespannungsmethode nicht zur SOC-Bestimmung in LTO-LFP Systemen geeignet ist; ebensowenig und nicht überraschend der ohmsche Innenwiderstand. Auch eine Hybridisierung der U_0 -Methode SOC_V mit Ah-Bilanzierung SOC_{Ah} und der anschließenden Affin-Kombination $SOC = (1-w)SOC_{Ah} + wSOC_V$ und Gewichtsfaktor $w \in [0,1]$, wie sie vielfach in den Publikationen [VT04], [HLK10] u.v.a. anzutreffen ist, fällt damit weg. Ebenso der bei Bleibatterien eingesetzte Hybridalgorithmus aus Innenwiderstandsmessung SOC_R zusammen mit einer Ah-Bilanzierung SOC_{Ah} und einem Kalmanfilter, der den Gewichtungsfaktor w in der Affin-Kombination $SOC = (1-w)SOC_{Ah} + wSOC_R$ in jedem Zeitschritt justiert [OY06]. Gleichwohl konkrete Ansätze zur Ladezustandsbestimmung in Gestalt der Ah-Bilanzierung und der EIS angegeben wurden, ist jedoch zu betonen, dass diese noch in weiterer Forschungsarbeit vertieft werden müssen.

Literatur

- [Da12] JONNY DAMBROWSKI Aging-invariance of the open-circuit-voltage of NMC-lithium-ion-cells, Conference 4. International Advanced Battery Power, March 2012
- [DaDo13] JONNY DAMBROWSKI, BORIS DOTZ On Systemtheoretical Characterization of Electrochemical Systems for Analyzing Impedance Data, accepted in Conference 5. International Advanced Battery Power, Februar 2013
- [HLK10] Yongsheng He, Wie Liu, Brain J. Koch, Journal of Power Sources 195 (2010) 2969-2974
- [Ne00] ROBERT F. NELSON, Journal of Power Sources 91 (2000) 2-26
- [OY06] Tetsuro Okoshi, Keizo Yamada, Tokiyoshi Hirasawa , Akihiko Emori, Journal of Power Sources 158 (2006) 874-878
- [V06] MIGUEL A. CRISTIN VALDEZ ET. AL., International Joint Conference o Neural Networks (July 16-21, 2006) 2713-2719
- [VT04] MARK VERBRUGGE, EDWARD TATE, Journal of Power Sources 126 (2004) 236-249