



PLAIMER Martin, BSc.

Untersuchung mechanischer und elektrochemischer Eigenschaften zur Evaluierung verschiedenartiger Separatoren

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Maschinenbau

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Steffan

Institut für Fahrzeugsicherheit

Mitbetreuer: Dipl.-Ing. Christoph Breitfuß

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

09. 02. 2015

Datum / Date



Unterschrift / Signature

DANKSAGUNG

Besonderer Dank im Zusammenhang mit dieser Masterarbeit gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Christoph Breitfuß, welcher mich während meiner Arbeit tatkräftig unterstützte und mir mit technischem Wissen sowie großer Hilfsbereitschaft zur Seite stand.

Besonders danken möchte ich auch Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Steffan, dass ich die Masterarbeit am Institut für Fahrzeugsicherheit verfassen durfte. Weiters bedanken möchte ich mich bei Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfgang Sinz, Dipl.-Ing. Christian Ellersdorfer, Dipl.-Ing. Simon Heindl, sowie bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes.

Besonderer Dank gebührt Univ.-Prof. Dr. Martin Wilkening vom Institut für Chemische Technologie von Materialien für die Unterstützung und Hilfestellung bei chemischen Fragen. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.sc.ETH Stefan Freunberger für die Hilfe bei chemischen Versuchen bedanken.

Ebenfalls danken möchte ich meiner Familie für die Möglichkeit ein Studium absolvieren zu dürfen, sowie all meinen Freunden und Wegbegleitern meines bisherigen Lebensweges.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

3d	dreidimensional
ASTM	American Society for Testing and Materials
bzw.	beziehungsweise
C	Kapazität
CNC	Computerized Numerical Control
DEC	Diethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
FEM	Finite Elemente Methode
ICTM	Institute for Chemistry and Technology of Materials
L	Induktivität
MD	machine direction
N/A	not available
NaNO ₃ EtOH (gesättigt)	Ethanol gesättigt mit Natriumnitrat
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
R	Widerstand
TD	transverse direction
u. a.	unter anderem
v. l. n. r.	von links nach rechts
VSI	Vehicle Safety Institute
z. B.	zum Beispiel
ZPM	Zugprüfmaschine

VERWENDETE EINHEITEN

°	Grad
°C	Grad Celsius
A	Amper
C	Farad
h	Stunde
H	Henry
Hz	Hertz
J	Joule
mm	Millimeter
mm/min	Geschwindigkeit
ms	Millisekunden
mV	Millivolt
N	Newton
kg	Kilogramm
kHz	Kilohertz
kN	Kilonewton
µm	Mikrometer
V	Volt
Ω	Ohmscher Widerstand

VARIABLENDEKLARATION

C	[F]	Kapazität
E_{ext}	[J]	externe Energie
E_{int}	[J]	interne Energie
E_{kin}	[J]	kinetische Energie
E_{tot}	[J]	totale Energie
E_{WE}	[V]	Potential Arbeitselektrode
f	[Hz]	Frequenz
$i(t), I$	[A]	Stromstärke
l_0	[mm]	Probenlänge
L	[H]	Induktivität
R	[Ω]	Widerstand
t	[ms]	Zeit
$u(t), U$	[V]	Spannung
v_0	[mm/min]	Prüfgeschwindigkeit
$Z(t)$	[Ω]	komplexer Widerstand

ABSTRACT

Lithium-ion batteries for mobile applications in electric and hybrid vehicles getting even more important. In order to fulfil the high requirements for safety and performance of the battery system, high demands on battery internal components are given.

The separator is a safety component in batteries, which prevents direct contact between anode and cathode. For a good battery performance a high ionic permeability is required, whereby the separator should be thin and highly porous. In order to withstand the mechanical stress during cell assembly or crash, the separator should be thick enough. This thesis investigates the mechanical-electrochemical performance trade-off, to find the best suited separator.

In a literature research appropriate tests for separator evaluation have been found. At the same time different separator manufacturers were contacted to get different separator types for evaluation.

For evaluation of the mechanical properties, a tensile test and puncture penetration test were chosen. To investigate electrochemical properties an impedance measurement has been made.

Based on the measured test data, a mechanical - vs. electrochemical performance diagram could be created, which supports the user to find the best suited separator.

The mechanical tests have been simulated with a finite element method and the results have been compared with the experiments. In a last step the existing validated material card has been adapted to approximate the behaviour of the experiments.

In addition to this written work, a paper was published which contains all important information about the experimental procedure and results in a compact form.

KURZFASSUNG

Lithium Ionen Batterien sind für mobile Anwendungen in Elektrofahrzeugen bzw. Hybridfahrzeugen von großer Bedeutung. Um die hohen Ansprüche an Sicherheit und Performance an das Batteriesystem erfüllen zu können, ergeben sich hohe Anforderungen an batterieinterne Komponenten.

Der Separator ist ein zentrales Sicherheitsbauteil in Batterien, welcher direkten Kontakt von Anode und Kathode vermeidet. Für eine gute Performance der Batterie ist eine hohe Ionendurchlässigkeit gefordert, weshalb der Separator möglichst dünn und hochporös ausgeführt sein sollte. Um den mechanischen Belastungen während des Zellzusammenbaus bzw. im Falle eines Crashes standzuhalten, muss der Separator eine ausreichende Festigkeit bzw. Dicke aufweisen.

Diese Masterarbeit befasst sich mit der Untersuchung des vorliegenden Zielwertkonflikts und soll durch Versuche bei der Entscheidungsfindung des am besten geeigneten Separators helfen.

In einem ersten Schritt wurde daher, basierend auf einer ausführlichen Literaturrecherche, nach geeigneten Versuchen zur Evaluierung von Separatoren gesucht. Parallel dazu wurde mit Separatorherstellern Kontakt aufgenommen, wodurch in Summe zehn Separatoren unterschiedlicher Typen beschaffen werden konnten.

Zur Beurteilung der mechanischen Eigenschaften wurde ein Zugversuch bzw. Puncture Penetration Test gewählt, für die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurde eine Impedanzmessung festgelegt.

Basierend auf den gemessenen Versuchsdaten kann ein Diagramm mechanische – vs. elektrochemische Performance erstellt werden, was die Auswahl des am besten geeigneten Separators erleichtert bzw. bei der Entscheidungsfindung unterstützt.

Für die durchgeführten mechanischen Versuche wurden Simulationen erstellt, mit vorhandenen Ergebnissen aus Versuchen verglichen und ein bereits vorhandenes validiertes Materialmodell adaptiert.

Neben der vorliegenden schriftlichen Arbeit wurde eine Veröffentlichung verfasst, die alle wichtigen Informationen zur Versuchsdurchführung bzw. Ergebnisse in kompakter Form beinhaltet und wiedergibt.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	AUFGABENSTELLUNG	4
3	AUFBAU DER ARBEIT.....	6
4	VERÖFFENTLICHUNG.....	7
4.1	ABSTRACT	7
4.2	INTRODUCTION.....	7
4.3	STATE-OF-THE-ART.....	8
4.4	DESCRIPTION OF THE EVALUATION METHOD FOR MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	9
4.4.1	<i>Mechanical Tests.....</i>	9
4.4.2	<i>Electrochemical Tests.....</i>	12
4.5	RESULTS OF THE MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT SEPARATORS	16
4.5.1	<i>Results of tensile tests – Separator A</i>	17
4.5.2	<i>Results of tensile tests – Separator A to J.....</i>	19
4.5.3	<i>Results of the puncture penetration tests – Separator A.....</i>	23
4.5.4	<i>Results of the puncture penetration tests – Separator A to J.....</i>	24
4.5.5	<i>Results of the Impedance Spectroscopy – Separator A to J.....</i>	25
4.6	TRADE-OFF BETWEEN THE MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT SEPARATORS	26
4.6.1	<i>Analysis of the trade-off based on the tensile tests and impedance spectroscopy of different separators</i>	26
4.6.2	<i>Analysis of the trade-off based on the puncture penetration tests and impedance spectroscopy of different separators</i>	31
4.7	CONCLUSION	32
4.8	ACKNOWLEDGEMENTS	32
4.9	GLOSSARY	33
4.10	REFERENCES.....	34
5	ERSTELLUNG EINES FE-MODELLS DES SEPARATORS.....	36
5.1	NETZERSTELLUNG	36
5.1.1	<i>Zugversuch MD.....</i>	36
5.1.2	<i>Zugversuch TD</i>	37
5.1.3	<i>Zugversuch 45°.....</i>	37
5.1.4	<i>Puncture Penetration Test.....</i>	37
5.2	MODELLAUFBAU IN ESI PAMCRASH.....	38
5.2.1	<i>Randbedingungen Zugversuche.....</i>	38
5.2.2	<i>Randbedingungen Puncture Penetration Test</i>	39
5.3	SIMULATIONSERGEBNISSE	39
5.3.1	<i>Prüfen der Simulationsergebnisse.....</i>	39
5.3.2	<i>Aus Versuchen gemittelte Verläufe</i>	40
5.3.3	<i>Vergleich Messung und Simulation</i>	42
5.4	MODELLAUFBAU IN LS-OPT	45
5.4.1	<i>Vorgegebene Verläufe.....</i>	45
5.4.2	<i>Definierte Parameter.....</i>	45
5.4.3	<i>LS-Opt Optimierungsprozess</i>	47
5.4.4	<i>Optimierungsergebnis.....</i>	48
6	FAZIT	52

7	AUSBLICK	53
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	54
9	TABELLEN- FORMEL- UND DIAGRAMMVERZEICHNIS	55
9.1	TABELLENVERZEICHNIS	55
9.2	FORMELVERZEICHNIS	55
9.3	DIAGRAMMVERZEICHNIS	55
10	LITERATURVERZEICHNIS	56
11	ANHANG	59
11.1	SEPARATORTYPEN	59
11.1.1	<i>Mikroporöse Polymermembrane:</i>	59
11.1.2	<i>Vliesstoffe:</i>	61
11.1.3	<i>Kompositmaterialien:</i>	61
11.2	SEPARATORHERSTELLER	62
11.3	SEPARATOR PRÜFVERFAHREN	63
11.3.1	<i>Untersuchung - mechanische Eigenschaften:</i>	63
11.3.2	<i>Untersuchung - elektrochemische Eigenschaften:</i>	65
11.3.3	<i>Untersuchung - thermische Eigenschaften</i>	66
11.4	DURCHGEFÜHRTE VERSUCHE	67
11.4.1	<i>Tensile Test</i>	67
11.4.2	<i>Puncture Penetration Test</i>	69
11.4.3	<i>Impedanzmessung</i>	72
11.5	ERGEBNISSE AUS DEN VERSUCHEN	77
11.6	NORDIC KRAFTMESSDOSE TCTN-9110-100	79
11.7	FERTIGUNGSZEICHNUNGEN	81

1 EINLEITUNG

Die vorliegende Arbeit wurde vom Forschungsstipendium „Clever&Smart“ der Fakultät für Maschinenbau an der TU Graz unterstützt und beschäftigt sich mit der Untersuchung verschiedenartiger, in Lithium-Ionen Zellen eingesetzter Separatoren.

Lithium-Ionen Zellen sind zu einem wichtigen Energiespeicher in der Elektromobilität, aber auch für eine Vielzahl weiterer mobiler Anwendungen, wie z. B.: Laptops, Tablets, etc., geworden. Sie besitzen neben hoher Energiedichte viele weitere positive Eigenschaften, wie etwa geringe Neigung zur Selbstentladung, kein Memoryeffekt, langer Lebenszyklus usw. [22]

Die Hauptbestandteile von Lithium-Ionen Zellen sind die beiden mit Aktivmaterial versehenen Elektroden (Anode und Kathode), der Elektrolyt sowie der Separator, welcher direkten Kontakt zwischen den Elektroden vermeiden muss und als Elektrolytreservoir dient (Abbildung 1). [6], [22]

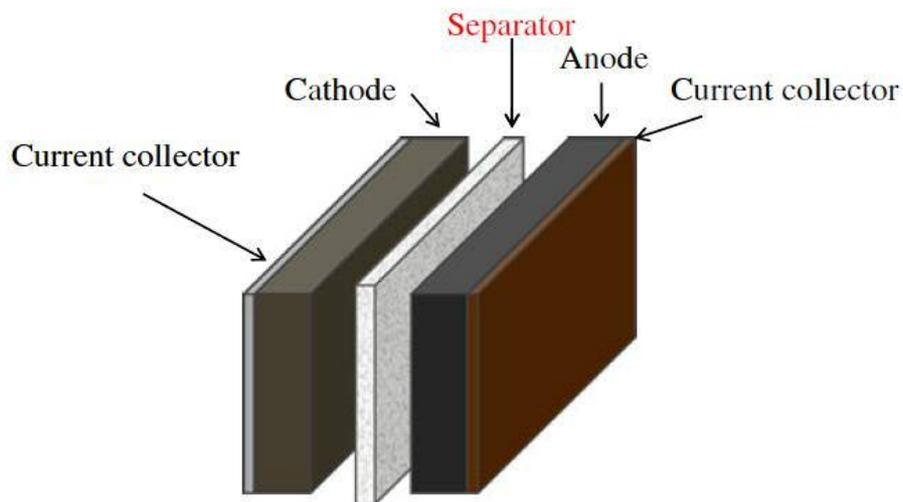


Abbildung 1 Aufbau Lithium-Ionen Zelle [6]

Während des Entladevorganges bewegen sich die Elektronen von Anode (negative Elektrode) über einen äußeren Strompfad zur Kathode (positive Elektrode) und geben somit elektrische Energie ab. Durch Anschließen einer Energiequelle kehrt sich die Elektronenbewegung um und die Elektronen wandern von Kathode (positive Elektrode) zur Anode (negative Elektrode), wodurch die Zelle geladen wird (Abbildung 2). [19], [22]

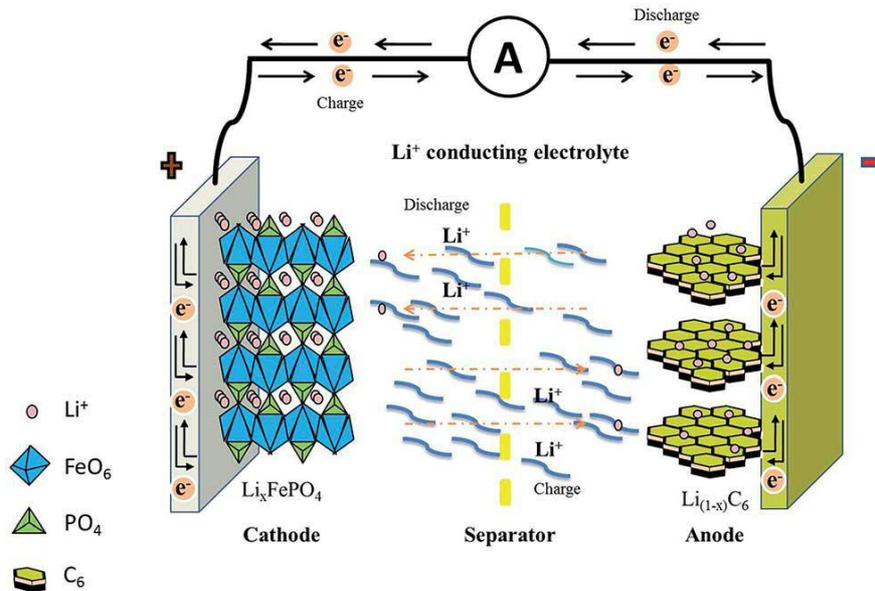


Abbildung 2 Lithium-Ionen Zelle Lade- bzw. Entladevorgang [22]

Der Separator liefert, neben der physischen Trennung der Elektroden, einen wichtigen Beitrag zur Sicherheit und Performance der Zelle, wodurch sich ein Zielwertkonflikt Sicherheit vs. Performance nicht vermeiden lässt. Neben hohen mechanischen und elektrischen Anforderungen müssen Separatoren während ihrer Einsatzzeit chemisch stabil sein und dürfen durch Reaktionen während der Lade- bzw. Entladevorgänge nicht angegriffen werden. [22]

Zur Sicherstellung einer guten elektrischen Performance ist neben dem verwendeten Aktivmaterial und dem Elektrolyten auch die Ionendurchlässigkeit des Separators entscheidend. Für einen möglichst ungehinderten Ionentransport zwischen Anode und Kathode, soll der Separator möglichst dünn und hoch porös ausgeführt sein. [22]

Zur Vermeidung von direktem Elektrodenkontakt, hervorgerufen durch eine mechanische Beschädigung der Separatoroberfläche, ist eine ausreichende mechanische Festigkeit des Separatormaterials von Nöten. Mechanische Beschädigungen können zum Beispiel durch Zugbeanspruchungen während des Zellzusammenbaus, hohe Beschleunigungskräfte oder durch Penetration mit spitzen Gegenständen hervorgerufen werden. Durchgehende Löcher in der Separatoroberfläche, hervorgerufen durch zu hohe Temperaturen, müssen ebenfalls zur Vermeidung des damit verbundenen direkten Kontaktes von Anode und Kathode unter allen Umständen vermieden werden. [6]

Im schlimmsten Fall tritt durch direkten Elektrodenkontakt und dem damit verbundenen internen Kurzschluss Thermal Runaway ein, was zu einem unkontrollierten Ansteigen der Temperatur bis zum Schmelzen des Separators und im schlimmsten Fall zur Explosion der Zelle/Batterie führen kann. [3], [7], [14]

Durch die geforderte mechanische Festigkeit ergibt sich eine Begrenzung in maximaler Porosität und minimaler Dicke des Separators. Die Dicke des Separators beeinflusst auch den für das Aktivmaterial verfügbaren Bauraum und hat somit auch Einfluss auf die Performance der Zelle/Batterie. Es gilt daher den optimalen Separator im gegebenen Sicherheits- und Performance Trade Offs zu finden, weshalb geeignete Methoden für eine objektive Beurteilung gefunden werden müssen. [4]

Daher wurde nach Möglichkeiten gesucht diesen Trade-Off zu untersuchen und aus mehreren Separatoren den am besten geeigneten Separator aus den vorliegenden Zusammenhängen zu ermitteln. Dabei wurde die mechanische bzw. elektrochemische Performance untersucht, wirtschaftliche Aspekte wie Verarbeitungsfreundlichkeit, Produktionskosten, Rohmaterialpreis etc. wurden dabei nicht berücksichtigt.

Diese Arbeit ist Teil des Forschungsprojekts EinBliC und liefert dabei einen wichtigen Input zur Untersuchung der Eigenschaften von Separatoren bzw. einen weiteren Beitrag zur Steigerung der Simulationsgenauigkeit. Das Forschungsprojekt EinBliC untersucht das Verhalten von Lithium-Ionen Zellen beim und nach dem Crash, mit dem Ziel Prognosen über Folgereaktionen z. B.: Ausgasen, Feuer, Explosion etc. geben zu können. Dadurch ergibt sich eventuell in Zukunft die Möglichkeit, das ansonsten bestens geschützt verbaute Batteriesystem in den Lastpfad zu integrieren und zur gezielten Deformation bzw. Energieabsorption im Falle eines Unfalls zu nutzen. Zur Simulation der Vorgänge wird dabei ein mechanischer, mikroskopischer Modellaufbau verwendet, d. h. die Zelle wird zur Simulation in ihrem mechanischen Aufbau exakt nachgebildet und dieser mit einem multiphysikalischen Modell kombiniert. [33]

2 AUFGABENSTELLUNG

In einem ersten Schritt wurde, basierend auf einer Literaturrecherche, nach in Lithium-Ionen Zellen verwendeten Separatormaterialien gesucht und mit den jeweiligen Separatorherstellern Kontakt aufgenommen um Probematerialien zu erhalten.

Insgesamt konnten 10 verschiedene Separatoren beschaffen werden. Es wurde darauf geachtet die Separatordicke in einem Bereich zwischen 20 und 25µm zu halten, um eine gewisse Vergleichbarkeit zu ermöglichen (Tabelle 1).

Tabelle 1 Erhaltenes Separatorprobenmaterial

Separator	Separatorotyp	Dicke [µm]
A	mikroporöser Polymerseparator	25
B	mikroporöser Polymerseparator	20
C	Kompositseparator	28
D	mikroporöser Polymerseparator	25
E	Vliesstoff	25
F	mikroporöser Polymerseparator	25
G	mikroporöser Polymerseparator	20
H	mikroporöser Polymerseparator	25
I	Vliesstoff	23
J	mikroporöser Polymerseparator	25

Parallel dazu wurde auch nach üblichen Prüfverfahren bzw. Prüfmethode zur Separatoruntersuchung recherchiert, um eine einfache und rasche Evaluierung verschiedenartiger Separatorotypen zu ermöglichen.

Zur Evaluierung der mechanischen Eigenschaften wurde ein Zugversuch bzw. ein Puncture Penetration Test festgelegt. Der Zugversuch wird zusätzlich zu den beiden Richtungen längs und quer, auch unter 45° durchgeführt. Beim Puncture Penetration Test wird mit einem Test das Materialverhalten in alle Richtungen gleichzeitig mit einem Wert, dem Kraftlevel beim Versagen, evaluiert, wodurch er sich zur Evaluierung der mechanischen Performance von Separatoren eignet. Um das Verhalten von Separatoren bei höheren Geschwindigkeiten zu untersuchen wurden diese beiden Versuche neben der genormten Prüfgeschwindigkeit auch mit 250mm/min Prüfgeschwindigkeit durchgeführt.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurde eine Impedanzmessung unter Absprache mit dem Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM) der TU Graz festgelegt. Dabei wird die Ionendurchlässigkeit durch den Separator bewertet, was einen Rückschluss auf die elektrische Performance des Separators ermöglicht. Neben Unterstützung seitens chemischen Wissens, erfolgte auch die Versuchsdurchführung am ICTM.

Wie aus den in der Einleitung genannten Zusammenhängen ersichtlich ergibt sich ein Trade-Off zwischen elektrischer bzw. mechanischer Performance und somit ein Zielwertkonflikt. Ein zu dünner Separator kann den mechanischen Belastungen nicht standhalten, hingegen behindert ein zu dick ausgeführter Separator den effizienten Ionenaustausch. Durch eine Kombination der Ergebnisse des Puncture Penetration Tests mit den Ergebnissen der Impedanzmessung, lässt sich ein einfaches und aussagekräftiges Diagramm mechanische vs. elektrochemische Performance

erstellen. Dieses Diagramm kann die Entscheidungsfindung erleichtern bzw. einen guten Überblick über eine Vielzahl von Separatoren ermöglichen.

Zur Steigerung der Simulationsgenauigkeit des im Forschungsprojekt EinBliC verwendeten Separatormaterialmodells wurden im Anschluss an die durchgeführten Versuche Finite Elemente Simulationen erstellt. Dazu wurden die Versuchsergebnisse der Zugversuche bzw. Puncture Penetration Tests, des in der AMP-20 Zelle von A123 Systems verbauten Separators, aus der Arbeit von Hasenberger J. verwendet und mit den Simulationsergebnissen gegenüber gestellt [9], [10]. Zur Simulation wurde dazu das bereits an Versuchen validierte Materialmodell von Lipp S. verwendet [24].

3 AUFBAU DER ARBEIT

Neben der vorliegenden Arbeit wurde auch eine Veröffentlichung verfasst, welche die mechanische bzw. elektrochemische Untersuchung der zehn erhaltenen Separatormaterialien enthält.

Die vorliegende Arbeit dient als Ergänzung dieser Veröffentlichung und beinhaltet wichtige Zusatzinformationen um die in der Veröffentlichung angeführten Versuche reproduzieren zu können. Im Anschluss an dieses Kapitel ist die Veröffentlichung mit allen durchgeführten Versuchen, Ergebnissen und Schlussfolgerung enthalten. Auf Verlangen einiger Hersteller wurden die Bezeichnungen der Separatoren nicht veröffentlicht, somit sind die Prüflinge keinem Hersteller zugeordnet und die Versuchsergebnisse anonymisiert. Für die Veröffentlichung wurde hier ebenfalls die Formatierung der Arbeit übernommen und anschließend eingegliedert, inhaltlich ist sie jedoch ident mit der vor dem Reviewprozess eingereichten Arbeit.

Im Anschluss an die eingegliederte Veröffentlichung sind Angaben zu den durchgeführten Finite Elemente Simulationen zu finden. Weitere Informationen bezüglich Separatortypen bzw. Hersteller sind dem Anhang Kapitel 11.1 bzw. Kapitel 11.2 zu entnehmen, zusätzliche Informationen über mögliche Prüfverfahren bzw. Zusatzinformationen zu den durchgeführten Versuchen sind im Anhang Kapitel 11.3 bzw. Kapitel 11.4 zu finden.

4 VERÖFFENTLICHUNG

4.1 Abstract

Lithium-ion batteries are in common use in electro vehicles and hybrid vehicles. Beside high energy density, low production costs, a long lifetime and reusability, the safety of the battery system is of great interest. All of these requirements influence the separator selection. This paper investigates the resulting trade-off between the mechanical and electrochemical properties for a possible selection criteria. Mechanical properties were investigated using tensile and puncture penetration tests at two different speeds. The electrochemical performance was evaluated using an impedance spectroscopy. Finally, after the evaluation of 10 different commonly used separators, a trade-off mechanical versus electrochemical performance was created. Based on the results, and in combination with other factors, this approach can provide an important input for separator selection for automotive applications.

4.2 Introduction

One function of a battery separator is to avoid direct electrode contact over battery lifetime and retain stable conditions even in the event of a crash. Thus, the separator assumes an important safety function [7]. Direct contact of the electrodes (anode and cathode) can result in unwanted thermal runaway and because of this, rupture or leaks in the separator caused by the penetration of a conductive object, for example, have to be avoided under all circumstances [1], [2], [5], [9], [19], [25]. Thus, one of the separator properties should be high mechanical resistance.

Besides avoiding electron flow through the separator and direct contact between anode and cathode, the separator should be thin and highly porous to facilitate good ion exchange for good electrochemical performance [8], [26]. Due to this fact, it is evident that it would be useful to make the separator as thin as possible. This also leads to a minimum build-up of the lithium-ion cell.

One recognizes a trade-off in the selection process of a separator with respect to the mechanical and electrochemical requirements. Thus, an optimum for the particular application must be found. [1], [2], [5], [6].

For finding this optimum currently different separator types are available worldwide. Three main separator types, characterized by the manufacturing technology, are commonly used in lithium-ion cells [2], [4], [6]:

- Microporous polymer separators
- Nonwoven separators
- Composite separators

Hence it would be desirable to find characteristic electrochemical and mechanical parameters for available separators and proof a possible trade-off.

4.3 State-of-the-art

Some characteristic parameters that describe the separator behaviour in general are known from literature. About 10 parameters, which are listed in table 1, can be identified. These parameters describe in principle the mechanical, electrochemical and other properties of the separator.

Table 1: Important parameters for separator materials in modern batteries [2] (if no other specified)

parameter ^a	description, goal value ^b	property
thickness	separator thickness < 25 μ m	mechanical
tensile strength	\approx 95MPa [22]	
puncture strength	>300g/25,4 μ m	
Gurley	air permeability \approx 25/mil s [2]	electrochemical
MacMullin number	resistance ratio \leq 11	
wettability	fast and complete wet out in electrolytes	
chemical stability	long term stability in batteries \approx 10years	
pore size	small pores that direct electrode contact is avoided < 1 μ m	
porosity	volumetric separator ratio with and without pores \approx 40% [2]	
dimensional stability	<5% shrinkage at 200°C	

^{a,b}more values with corresponding ASTM standard can be found in [2], [4] and [22].

Tensile and puncture penetration tests are often used to examine mechanical properties, see [1], [3], [6], [11]. These tests are often executed to their corresponding ASTM standard with fixed standardized test parameters.

No experience regarding the separator's behaviour in case of higher strain rates can be found in literature [12], [13].

In order to classify electrochemical properties, a range of coefficients, which are partly difficult to measure such as the MacMullin number, are known from literature [16], [23]. The MacMullin number describes the resistance ratio of the separator in liquid electrolyte to the electrolyte alone and is proportional to air permeability expressed through the Gurley value [4], [22]. The Gurley value describes how easily a gas can pass the separator as an analogy to the ion flow through the separator in the battery [5], [14], [15].

Other important electrochemical values for a good ion exchange are pore size, porosity and wettability. [4], [5], [26]

Based on publicly available data sheets, it is often difficult to compare the separators in order to find a suitable one for automotive applications and their specific requirements.

Thus, it makes sense to define easily feasible tests and analysis methods to evaluate in principle the trade of between the mechanical and electrochemical requirements of currently available separators. Such a method is described with the following 10 commonly used separators.

4.4 Description of the evaluation method for mechanical and electrochemical characterization

The evaluation method is described separately for the mechanical and electrochemical characterization starting from the preparation of the specimens via the experimental test setup to the analysis methods. Aim of the evaluation tests is to obtain a quick overview about the behaviour in these two main categories.

4.4.1 Mechanical Tests

Tensile and puncture penetration tests are chosen for the mechanical characterization. The tensile tests were executed in accordance with the ASTM D882 “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting” [13] and the puncture penetration tests according to ASTM F1306 “Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates” [12].

▪ Specimen generation

For mechanical testing, well-defined separator specimens have to be prepared from the raw material. Thus, all material specimens were cut with the help of a ceramic scalpel and a ruler to obtain straight edges and avoid wrinkles [17].

In order to consider the often strong anisotropic mechanical behaviour caused by the production process, three specific rectangular specimens are created. Specimens are cut in the main direction in machine direction (MD), transverse direction (TD) and with an angle of 45° to the machine direction (figure 1).

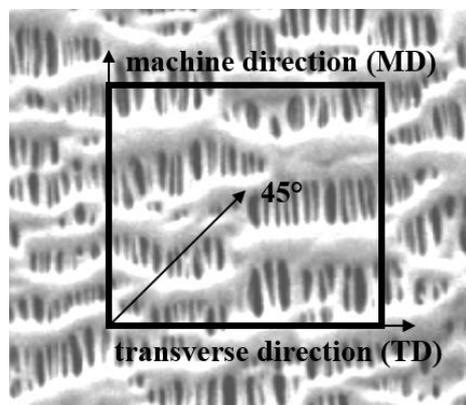


Figure 1: Orientation of the specimen in relation to the machine direction for mechanical characterization method [4]

The decision for these three different specimen orientations is based on the fact that in several explicit FEM solvers it is possible, to describe the material behaviour in machine direction, transverse direction and at 45° [20].

▪ Test conditions

In most battery cells the separator is surrounded by a liquid electrolyte. Therefore a test setup was chosen that would allow the mechanical behaviour to be tested under nearly real conditions.

To this end, the specimens were inlaid into a mixture of Diethylcarbonate (DEC) and Ethylencarbonate (EC) for 40 hours at 25°C. This mixture with mass ratio 7:3 of DEC and EC is one possible mixture for electrolyte production and shows the mechanical behaviour of the separator under working environment. [18], [19], [27]

After leaving the electrolyte bath, the specimens were immediately put into experimental setup and tested.

▪ Tensile Test

The tensile tests were executed in accordance to ASTM D882 “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting” [13]. For the study, a Testmatic Z3-X500 test facility was used. This machine has a limited traversing distance of 400mm. Due to fact that the elongation of microporous polymer separators is very large, the specimen dimensions of this type of material have to be adapted. Different specimen lengths/with ratios were tested to obtain material failure in the specimen middle, with respect to limited traversing distance. The specimen dimensions and specimen orientations finally used in respect to the machine direction of the tensile tests are shown in table 2.

Table 2 Parameters and specimen dimensions for tensile test

tensile direction	initial grip separation [mm]	rectangular specimen dimension [mm]	grip separating speed [mm/min]
MD	70	100x15	25 ^a
			250
TD (nonwovens and composite materials)	70	100x15	25 ^a
			250
TD (microporous)	30	100x5	25 ^a
			250
45°	70	100x15	25 ^a
			250

^aASTM D882

The test specimens were clamped with pneumatic clampers, the beginning of the test also triggered data recording. For each test, grip separation and tensile force were stored in the computer and at the end data was analysed and evaluated.

The zero point of the stress-strain curves was defined accordingly to ASTM D882, as can be seen in figure 2. In every measured stress-strain curve a (small) linear section can be observed, so the correct zero-strain point B can be defined as described in figure 2. [13]

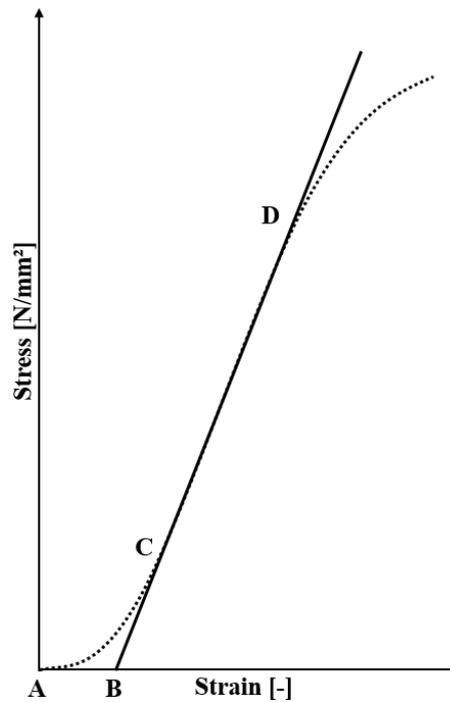


Figure 2: Correct zero-strain point for materials with linear gradient (idea from [13])

- Puncture Penetration Test

Puncture penetration tests with separators were made to investigate separator resistance against sharp surfaces such as dendrites [3], [6], [19]. One commonly used test is the puncture penetration test according to ASTM F1306 “Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates” [12].

The specimen preparation was quite similar to tensile test, but specimen dimensions have to be changed as defined in ASTM F1306 (table 3). ASTM F1306 also includes all dimensions of cone testing impactor which can be seen in figure 3.

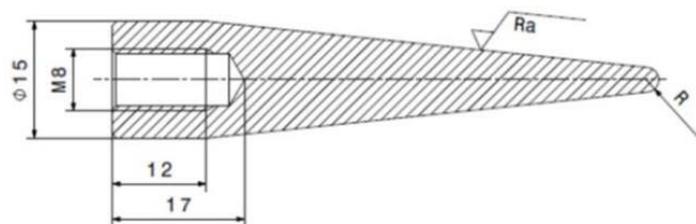


Figure 3: Specimen dimension impactor (ASTM F1306)

Due to the fact that the impactor is symmetrical, the orthotropic material behaviour does not need to be considered in the specimen preparation. Thus, the number of experiments is lower compared to the tensile tests.

Table 3 Parameters and specimen dimensions for puncture penetration test

tensile direction	initial separator – impactor distance [mm]	square specimen dimension [mm]	testing speed [mm/min]
-	1	76x76 ^a	25 ^a
			250

^aASTM F1306

After experiments with standardized testing speed, tests with a higher speed of 250mm/min were executed to investigate material behaviour at higher speeds, in order to get closer to speeds that occur in the event of a car crash. The maximum speed was limited by the test facility.

4.4.2 Electrochemical Tests

Characterization of the electrochemical behaviour was conducted using the impedance spectroscopy method. In principle, the ionic resistance of different separators is determined. The chosen test setup and the separator specimen generation will be explained in the following.

▪ Specimen generation

Analogous to mechanical tests, the specimens were obtained by stamping on a soft plastic base to avoid wrinkles. The specimen shape was a circle with 10mm diameter and is shown in figure 4.

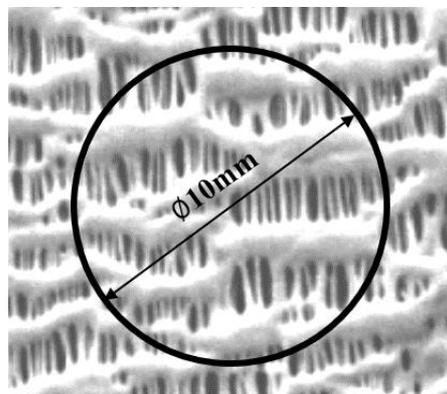


Figure 4: Specimen dimensions for puncture penetration test [4]

Similar to the puncture penetration test the often strong anisotropic structure is not relevant for the electrochemical test due to the symmetrical specimen shape.

▪ Impedance Spectroscopy

Figure 5 shows the principle test setup of the employed impedance spectroscopy. As mentioned above, the main idea is to measure the ionic resistance of an electrolyte when soaked in the separator compared with the resistance of the free volume. The measured resistance of the electrolyte solvent is an indicator for the ionic flow in the electrolyte through the separator [10].

Due to the fact that the resistance of one separator is very low, a separator stack between 80 and 100 separators with 10mm diameter is taken. This separator stack is placed in the middle of two transparent plastic housings made from PMMA and stacked between two porous glass frits surrounded by two seals. The PMMA blocks are machined in such a way as to ensure a constant known spacing between the glass frits when the blocks are pressed together.

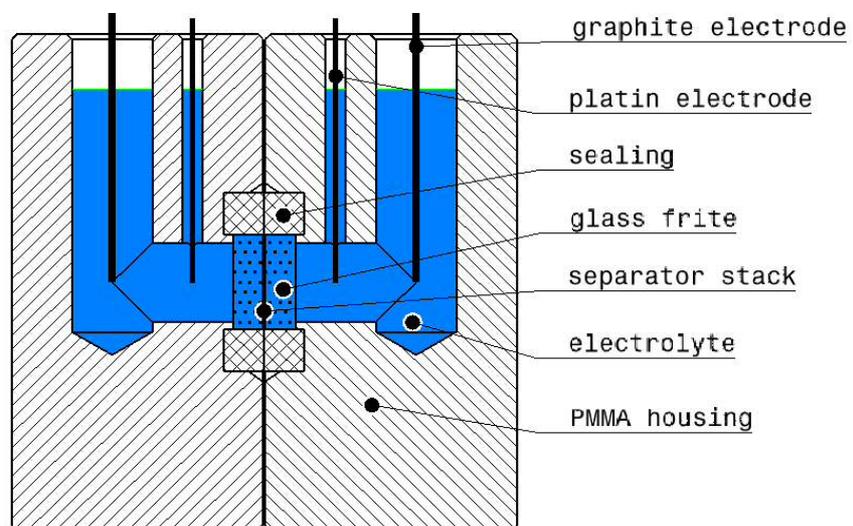


Figure 5: Overview of the experimental test setup of the impedance spectroscopy

After the separator stack had been positioned, the housings were pressed together with a clamping fixture and finally filled up with electrolyte; ethanol saturated with sodium nitrate at 25° Celsius. This electrolyte was chosen because of wettability with all the used separators, which would not have prevailed with aqueous solutions for all specimens. All characteristic values of the used electrolyte are summarized in table 4.

Table 4: Important parameters for the electrolyte for the impedance spectroscopy

parameter	value
electrolyte	ethanol saturated with sodium nitrate (NaNO_3 EtOH saturated)
electrolyte temperature	25°C
electrolyte filling level	5mm under housing top edge

To avoid measurement errors, all bubbles in the electrolyte, which can be seen very easily through the transparent housing, must be removed by evacuation and repeatedly pressing the electrolyte between the two volumes.

As can be seen in figure 6, a 4-point measurement with an AC voltage supplied by two graphite electrodes to the electrolyte was used. A frequency spectrum from 10 kHz to 1 Hz with a sine amplitude between 0 and 5V was used. The ionic resistance is measured by two platinum electrodes.

An equivalent circuit diagram of the experimental test setup can be derived to determine the searched ionic resistance of the separator stack. In principle, the experimental test setup can be divided into two main areas. One area (Area 1 in figure 6) between the two frits, which contains electrolyte and the separator specimen stack. The other area (Area 2 in figure 6) contains the two housings, the glass frits and electrolyte.

The equivalent circuit diagram can be described as series of ohmic resistances as shown in figure 6 [21]. In this equivalent circuit diagram, the resistance of Area 1 can be split up in the ohmic resistance of the separator stack R_{sep_st} and the ohmic resistance of the electrolyte quantity R_{el} between the two glass frits. The ohmic resistance of Area 2 is summarized in R_{Area_2} .

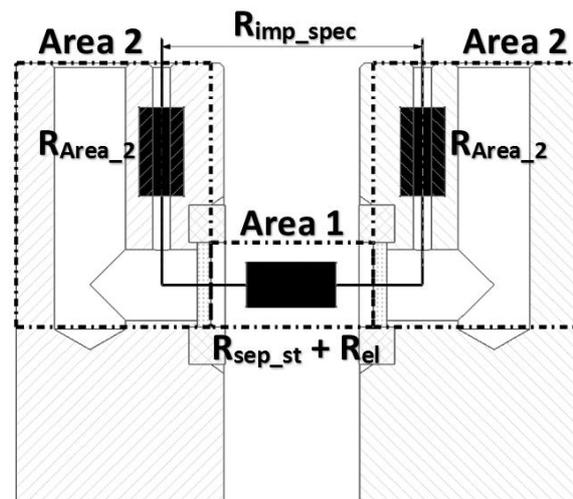


Figure 6: Overview of the equivalent circuit diagram of the experimental test setup. R_{Area_2} contains the ohmic resistance of the frits and electrolyte. R_{sep_st} is the ohmic resistance of the inlaid separator stack, R_{el} is the ohmic resistance of the electrolyte quantity in Area 1

The whole resistance of Area 1 ($R_{sep_st} + R_{el}$) can be calculated from the measured ionic resistance R_{imp_spec} using impedance spectroscopy, if the ohmic resistance R_{Area_2} is known (next page). For the calculation, only the ionic resistance (real part) is required, the small inductive/capacitive quantity (imaginary part) is not relevant (figure 15).

$$R_{sep_st} + R_{el} = R_{imp_spec} - 2 * R_{Area_2} \text{ [}\Omega\text{]}$$

R_{sep_st} ionic resistance through separator stack in Area 1

R_{el} resistance of the electrolyte quantity in Area 1

R_{imp_spec}measured ionic resistance by impedance spectroscopy of the whole experimental setup (values and more information chapter 4.6.5)

R_{Area_2} ohmic resistance of Area 2

To calculate the ohmic resistance of R_{Area_2} and R_{el} , a conductivity measurement of the used electrolyte is necessary. Starting from the measured specific electrolyte conductivity, the resistance of Area 1 filled with electrolyte without a separator stack ($R_{Area_1_el}$) and R_{Area_2} can be calculated [24].

$$R_{Area_1_el} = \frac{l_{Area_1}}{\sigma_{el} * A_{Area_1}} [\Omega]$$

$$R_{Area_2} = \frac{R_{imp_spec_empty} - R_{Area_1_el}}{2} [\Omega]$$

$R_{Area_1_el}$ resistance of the only with electrolyte filled Area 1

$R_{imp_spec_empty}$ measured ionic resistance by impedance spectroscopy of the only electrolyte filled experimental setup (no separator stack inlaid)

l_{Area_1} length of Area 1 (distance between the glass frits)

σ_{el} specific conductivity of used electrolyte

A_{Area_1} cross-section area of Area 1

With the help of the effective amount of electrolyte in Area 1 the resistance of the separator stack and one separator can be calculated.

$$R_{el} = \frac{l_{Area_1} - l_{st}}{\sigma_{el} * A_{Area_1}} [\Omega]$$

$$R_{sep_st} = R_{sep_st+el} - R_{el} [\Omega]$$

$$R_{sep} = \frac{R_{sep_st}}{n_{separators}} [\Omega]$$

R_{sep_st}resistance of the separator stack

R_{sep} resistance of one separator

l_{st}length/high of the inlaid separator stack

$n_{separators}$ numbers of separators in the stack

For good reproducibility it is very important that the PMMA housing is always filled up with electrolyte to the same level. To avoid shorts and measuring errors, no electrolyte should be on the outer surface of the housings.

4.5 Results of the mechanical and electrochemical characterization of different separators

Based on the described methods in the last chapter, it is possible to characterize the mechanical and electrochemical behaviour of different separators. To this end, 10 different separator materials were organized from relevant manufacturers worldwide. These microporous, nonwovens and composite separators permitted the creation of a meaningful benchmark. The 10 analysed separators, including their thickness and internal structure, are listed in table 5.

Table 5: List of analysed separator materials with internal structure and thickness.

Separator	internal structure	thickness [μm]
A	microporous polymer separator (=MPS)	25
B	MPS	20
C	composite separator (=CPS)	28
D	MPS	25
E	nonwoven separator (=NWS)	25
F	MPS	25
G	MPS	20
H	MPS	25
I	NWS	23
J	MPS	25

All measured data was analysed and good reproducibility was achieved. This chapter shows the results of all tests for one microporous multilayer separator (=MPS) in detail as an example (table 5 *separator A*). Beside the detailed results, comparisons of all tested separators for both mechanical tests are also shown.

4.5.1 Results of tensile tests – Separator A

As already mentioned in chapter 4.4, tests were made in MD, TD and 45° direction. The tested microporous multilayer separator displays an anisotropic material behaviour.

▪ Stress-Strain Diagram - MD

Tensile tests in MD were done with two different grip separating speeds (table 2). These two test speeds, shown in figure 7, display a significant difference in the stress levels. As for many other materials and also for *separator A*, higher test speeds result in higher stress levels. Based on the characteristics of the curves, five typical areas can be identified: 1-elastic behaviour; 2-yielding; 3-cold drawing with strain softening by higher speed; 4-strain hardening; 5-final rupture [1]. These areas can also be observed in stress-strain diagrams of hard elastic polymers [1]. A significant difference of *separator A* at lower speed in comparison to hard elastic polymers is that no strain softening after the yield strength can be observed [1].

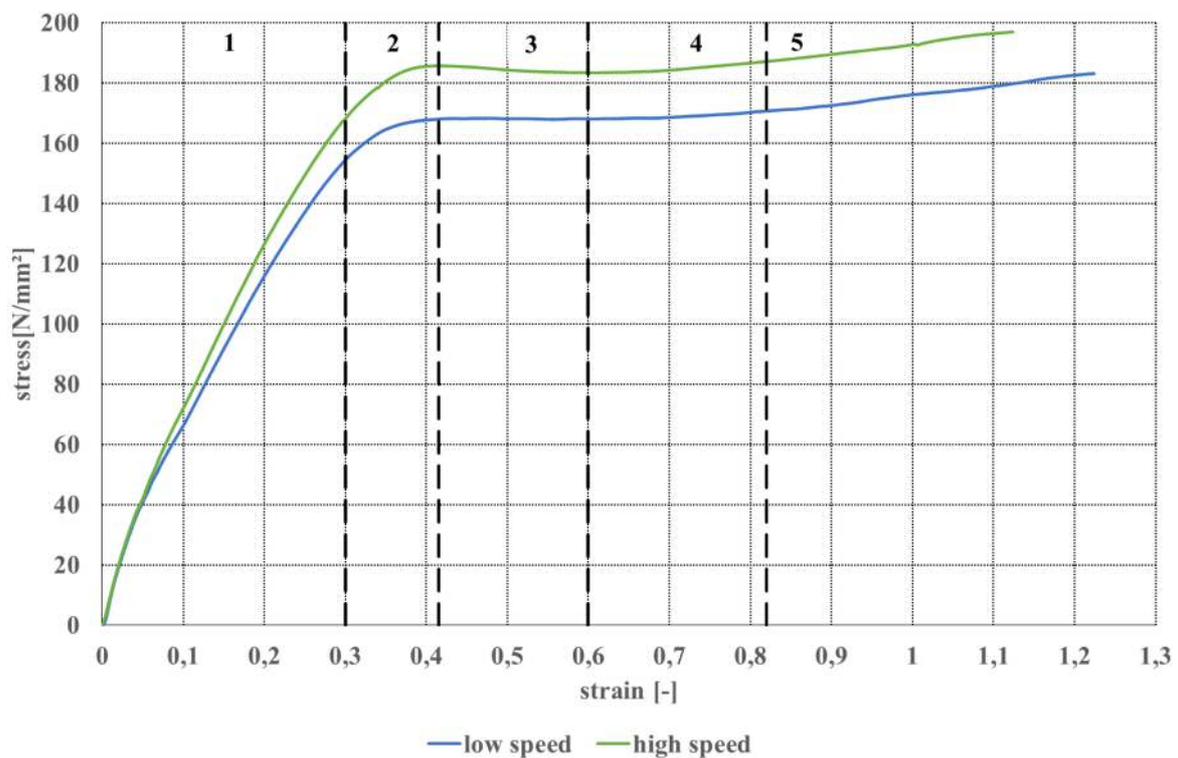


Figure 7: Stress-Strain diagram for *separator A* in MD with high and low grip separating speed

▪ Stress-Strain Diagram - TD

The behaviour in TD for *separator A* is different compared to MD and can be seen in the measured stress-strain curves in figure 8. Six typical domains can be identified in figure 8: 1-elastic behaviour; 2-yielding; 3-strain softening; 4-cold drawing; 5-strain hardening; 6-final rupture [1]. It has to be mentioned that the reachable stress level in TD is about a factor 10 smaller compared to the MD. On the other hand, the reachable strain is about a factor 10 higher.

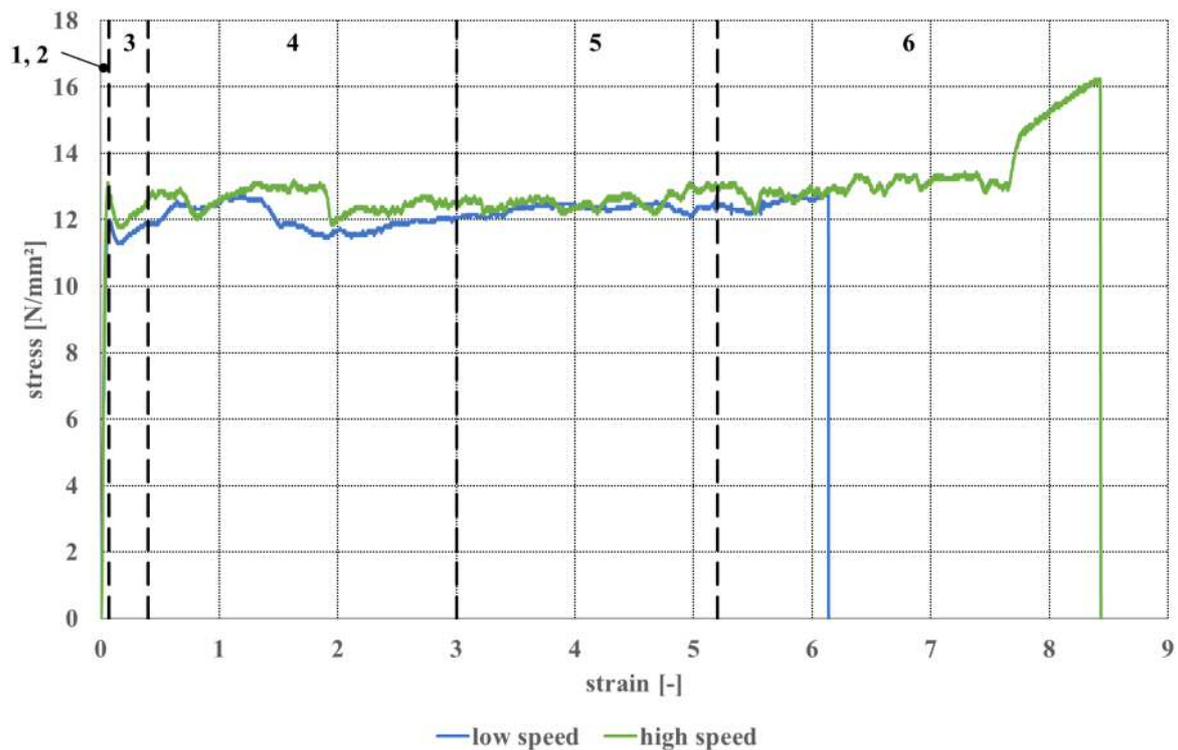


Figure 8: Stress-Strain diagram for *separator A* in TD with high and low grip separating speed

▪ Stress-Strain Diagram - 45°

The stress-strain curves for the tensile test with 45° orientation have the same stress-strain level as in test in TD (see figure 8). In the first 20% of strain, a nearly linear increase can be identified with a sharp peak at the end. Beyond the yield point, a quasi-ideal plasticity behaviour, similar to the TD (figures 8 and 9), can be observed.

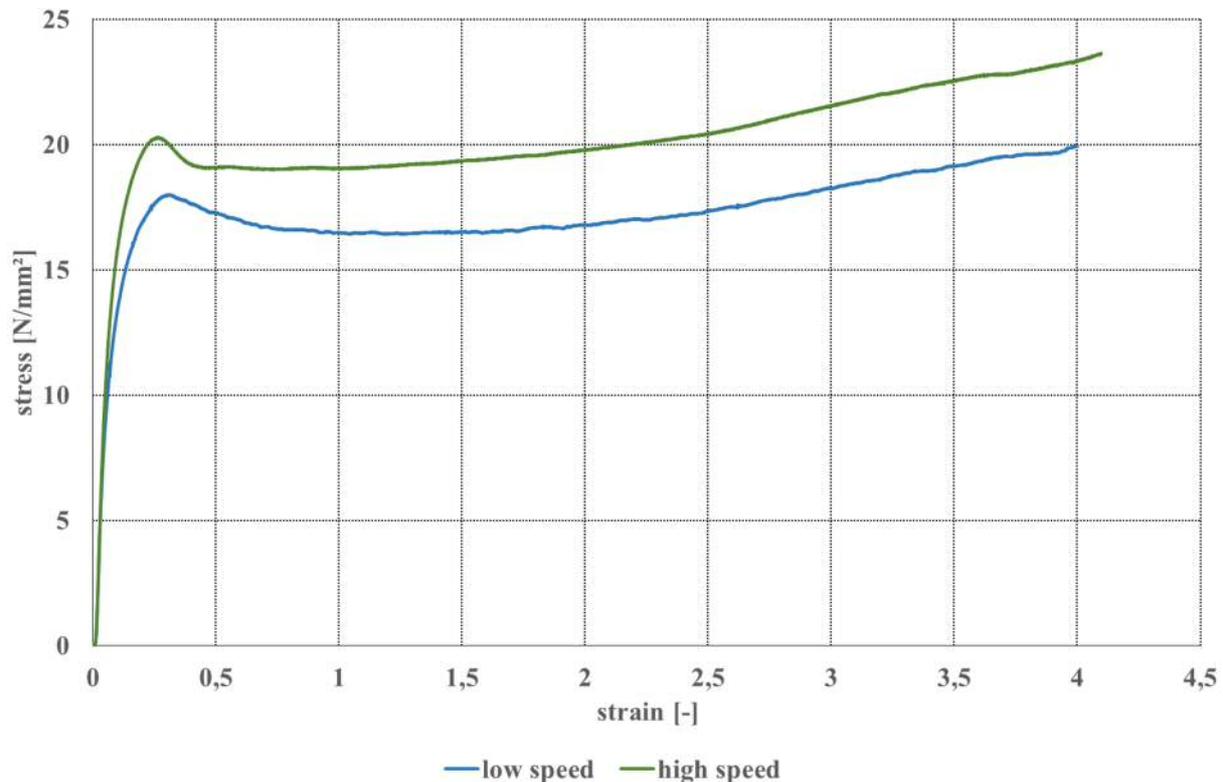


Figure 9: Stress-Strain diagram for separator A in 45° direction with high and low grip separating speed

Similar to the MD and TD, higher stress levels at the same strain can also occur at higher strain rates.

4.5.2 Results of tensile tests – Separator A to J

In the following, tensile tests in MD, TD and 45° for all separator specimens (table 5) are compared in one diagram. In general, big differences at the stress-strain levels can be observed, which depend on the different manufacturing processes of the different test specimens (7 microporous polymer separators, 2 nonwoven separators, 1 composite separator).

▪ Stress-Strain Diagram - MD

The lowest mechanical strength in MD can be identified for nonwoven separators (E, I) (shaded lines figure 10). The maximum value of the attained stress level for nonwoven separators is quite similar to the tested composite separator (C). Due to the manufacturing process, at low strains the composite separator is one the stiffest. As can be seen in figure 10, microporous polymer separators fail at the highest strains and highest stresses.

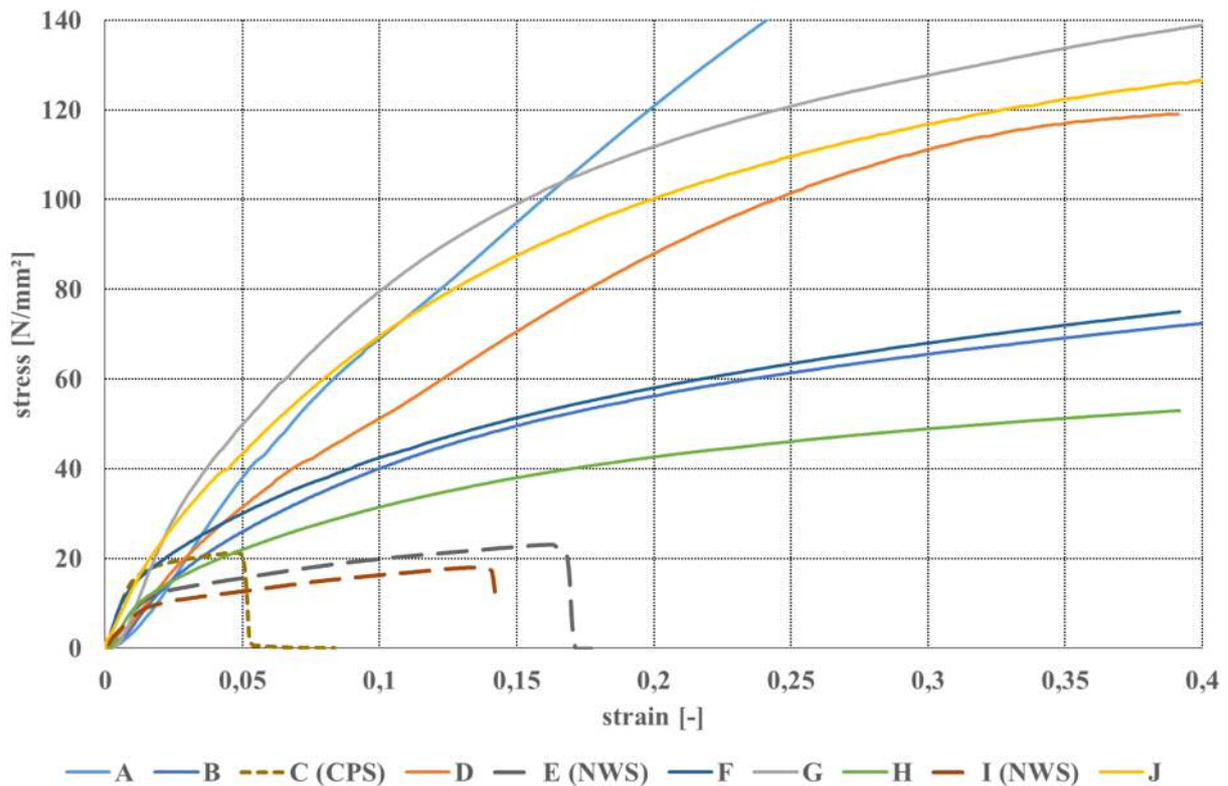


Figure 10: Stress-Strain diagram for separator A to J in MD direction with 250mm/min grip separating speed

Derived from figure 10, microporous polymer separators have the highest resistance against the risk of internal short circuit triggered by mechanical failure of the separator.

▪ Stress-Strain Diagram - TD

Basically, the trend of the separator behaviour in TD is quite similar to MD, as can be seen in figure 10 and 11. In figure 11, it is conspicuous that the composite separator (C) and the nonwoven separators (E, I) again show quite similar material behaviour. Microporous separators generally have nearly the same stress levels in MD and TD, with exception of the multilayer (A) and single layer (D) separators, which have strong anisotropic material behaviour. A possible reason for that could be that the separators A and D have been manufactured using a dry process, such separators typically have anisotropic material properties [1]. In TD the stress levels reached for multilayer (A) and single layer (D) separator are about ten times smaller than in MD.

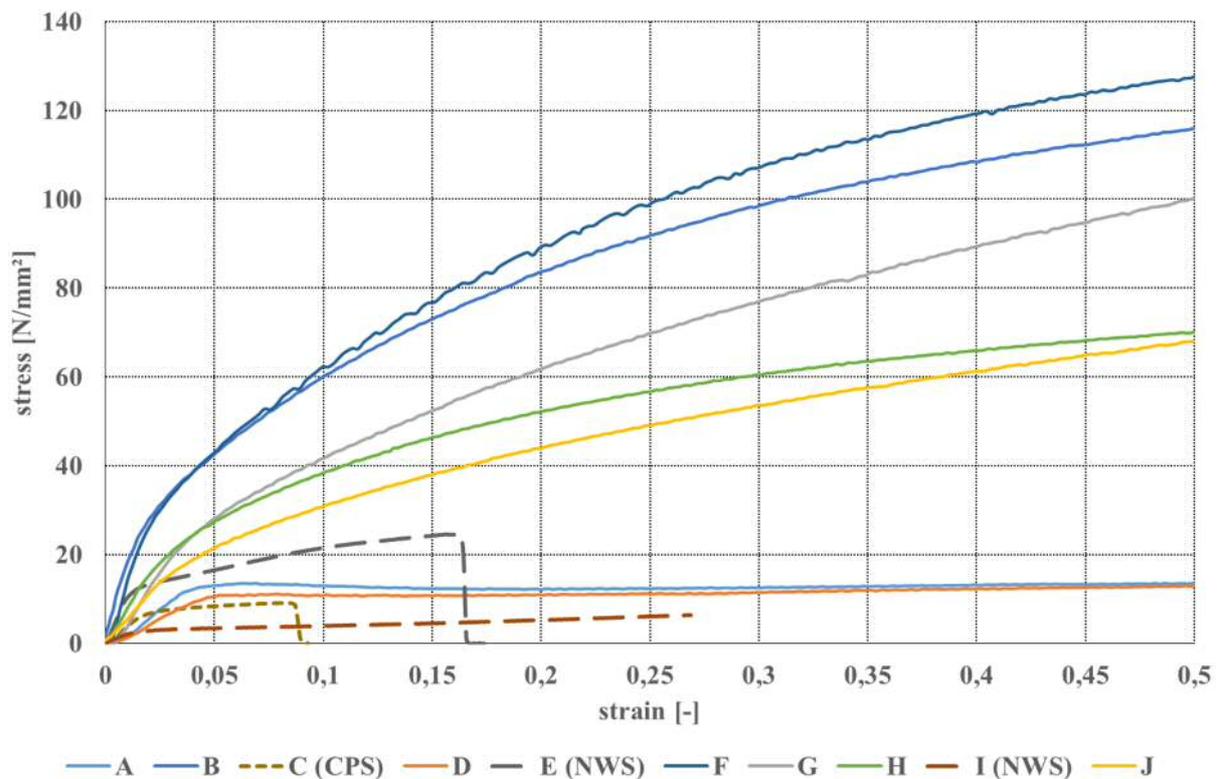


Figure 11: Stress-Strain diagram for separator A to J in TD direction with 250mm/min grip separating speed

Based on the performed tensile tests in TD, the microporous polymer separators have the best mechanical performance, with exception of the multilayer and single layer separators A and D.

▪ Stress-Strain Diagram – 45°

The mechanical behaviour of the tensile tests in MD and TD is reflected in the tensile test in 45°. The values are generally between the respective curves of the tensile tests of MD and TD (figure 12).

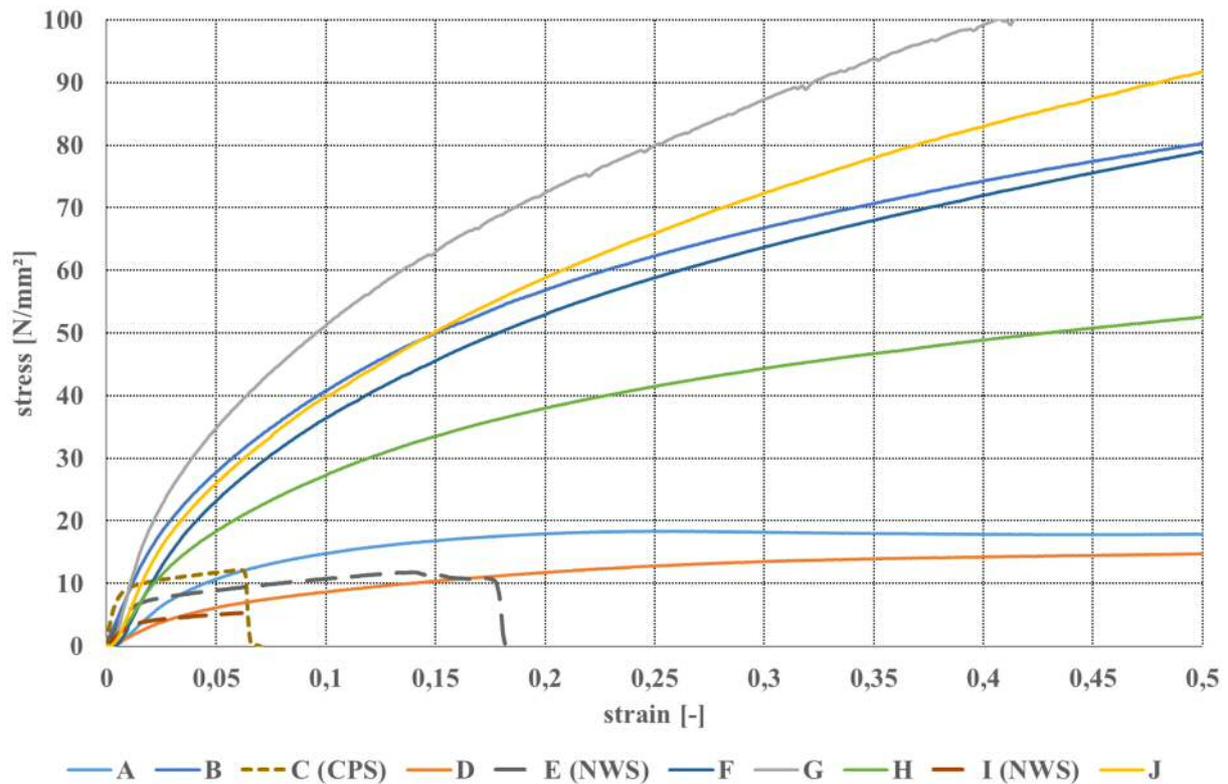


Figure 12: Stress-Strain diagram for separator A to J in 45° direction with 250mm/min grip separating speed

Based on the tensile tests, the best mechanical performance in MD, TD and 45° can be observed for the separators B, F, G and J. Separators A and D have strong anisotropic material behaviour, separator H has nearly isotropic material properties. The separators C, E and I have the lowest tolerable mechanical stress levels.

4.5.3 Results of the puncture penetration tests – Separator A

The test was also executed at two different test speeds (25 mm/min; 250 mm/min). Basically the trends of the two measured curves with different impactor speeds are quite similar. However, a steeper stress increase for puncture penetration tests at higher test speed can be observed in figure 13. Thus *separator A* has little strain-rate dependent material properties. By puncture penetration test mechanical material properties are evaluated in all directions at the same time during one test. Because of the symmetric test impactor and experimental test setup, anisotropic material behaviour is not relevant. The separator specimen always fails in the direction of the lowest mechanical performance.

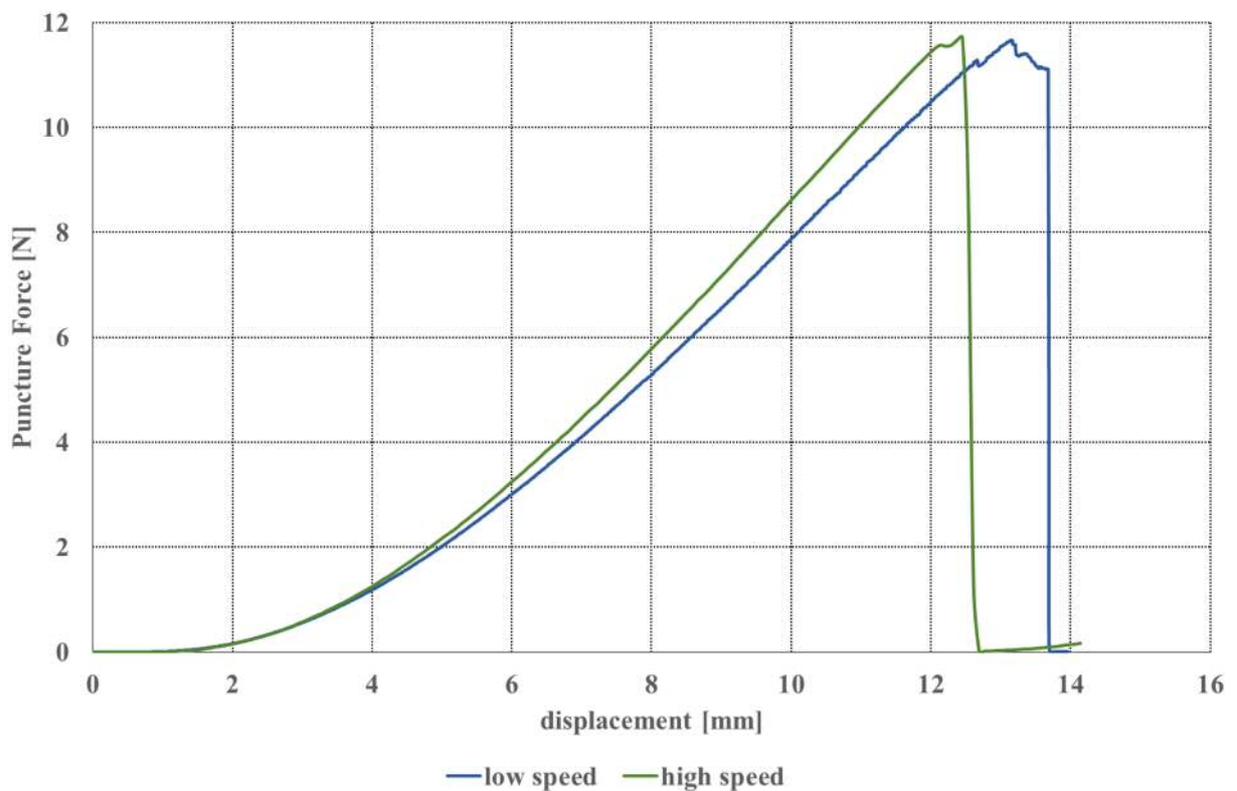


Figure 13. Force-displacement characteristic for *separator A* for puncture penetration test with high and low grip separating speed

4.5.4 Results of the puncture penetration tests – Separator A to J

The conclusion at the end of chapter 4.5.2 of the performed tensile tests is completely reflected in the results of the puncture penetration tests in figure 14. The best mechanical performance can be observed for the separators B, F, G and J, which also performed very well in the tensile tests. Due to the strong anisotropic material properties of separators A and D, the puncture force is lower compared to separators B, F, G and J, as was also shown by the tensile tests. Nearly isotropic material behaviour can be observed for separator H in the tensile tests, thus this separator can be found between the separators with high mechanical performance (B, F, G and J) and separators with strong anisotropic material behaviour (A and D). The low mechanical performance of the separators C, E and I can also be shown by the puncture penetration test.

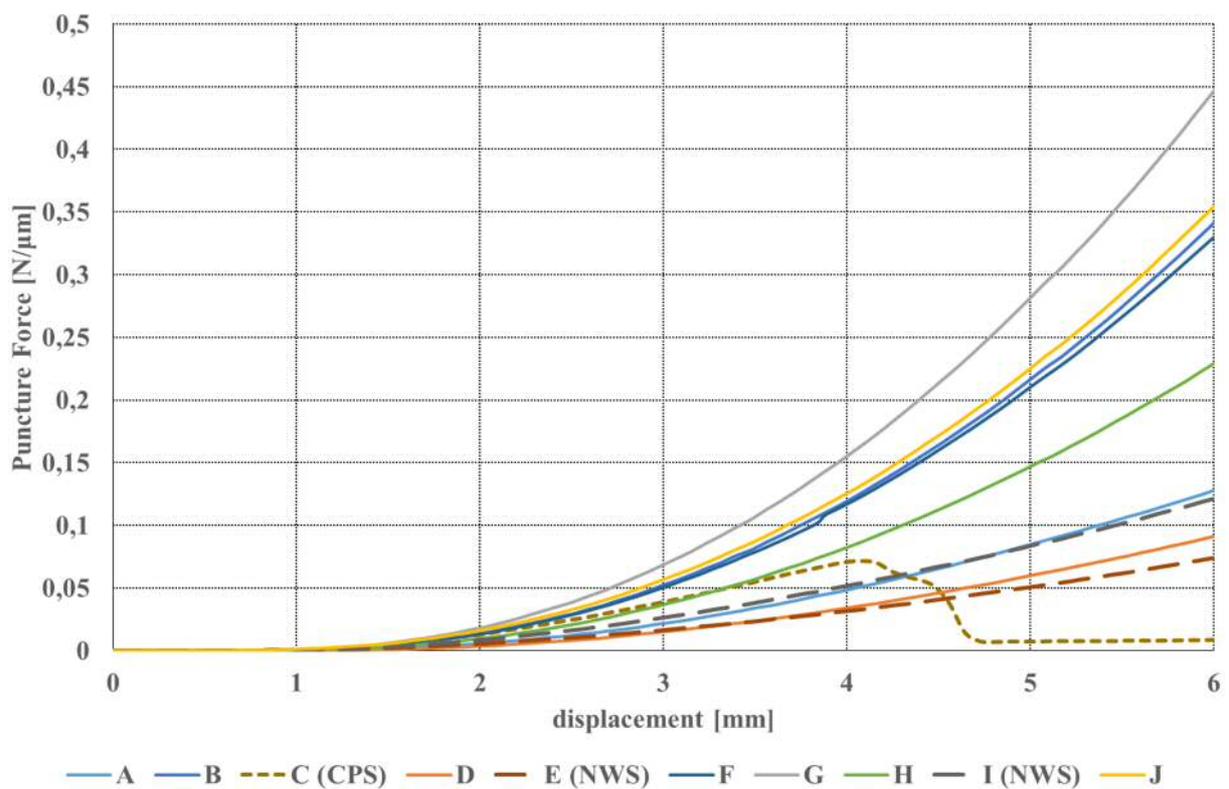


Figure 14: Force-displacement characteristic for separator A to J for puncture penetration test with 250mm/min grip separating speed

4.5.5 Results of the Impedance Spectroscopy – Separator A to J

The results of the impedance spectroscopy for all 10 different separators can be seen in the Nyquist plot in figure 15. On the left the resistance ($R_{\text{imp_spec_empty}}$) of the empty, only with electrolyte (ethanol saturated with sodium nitrate) filled, experimental setup can be seen. Due to the frequency spectrum used in the impedance spectroscopy, the experimental setup differs from the ideal model concept, beside the ionic resistance (real part) a little capacitive/inductive quantity (imaginary part) can also be observed. For the calculation in chapter 4.4.2, only the ionic resistance (real part) is needed, the selected values can be seen in figure 15. The corresponding x-value of the intersection of the measured curve with the x-axis was chosen for the calculation. In the case of two intersections with the x-axis, the mean value of these two points was selected.

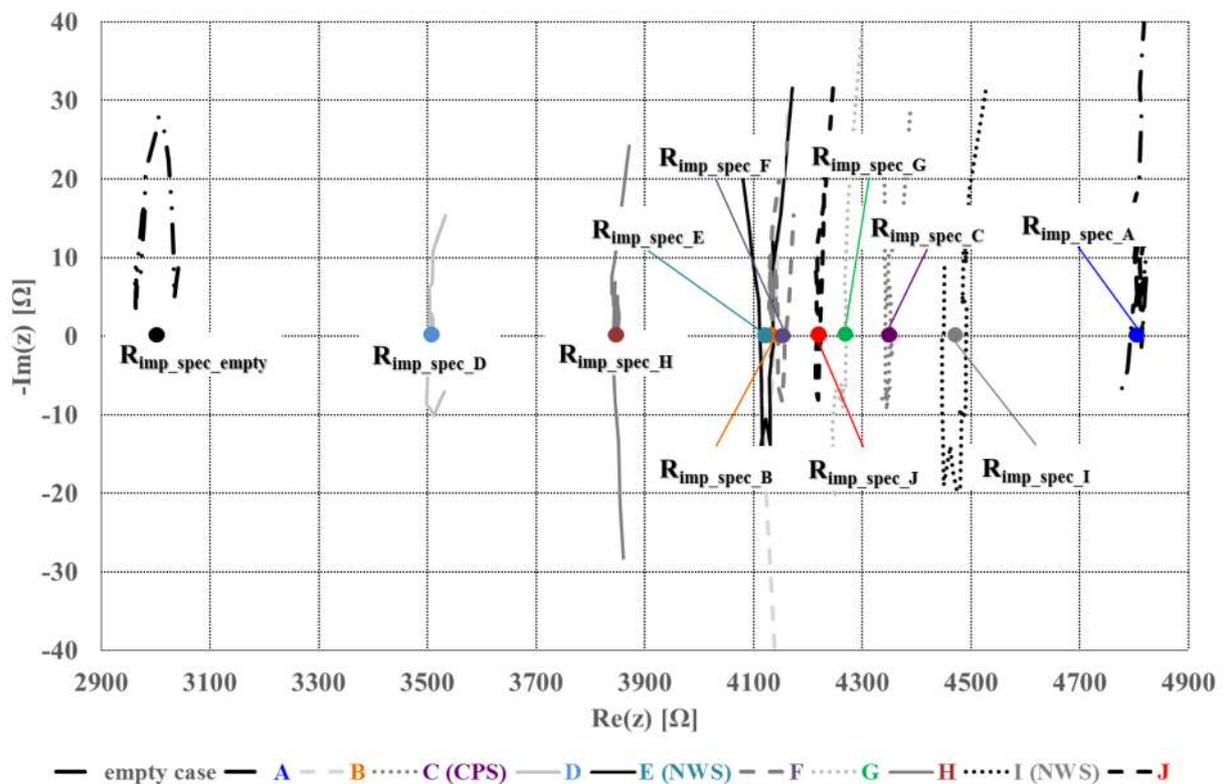


Figure 15: Nyquist-Plot of impedance spectroscopy, with real and imaginary part.

4.6 Trade-Off between the mechanical and electrochemical characterization of different separators

The target of this research is to identify a possible trade-off between the mechanical and electrochemical properties of the 10 investigated separators. Demonstrative diagrams for tensile tests and puncture penetration tests were created. The possible trade-offs were represented for both tensile and puncture penetration tests. The benefit of this approach is that the separators can be evaluated depending on their expected main stress. If the results of these two trade-offs are quite similar, it can be derived that only tensile or puncture penetration tests have to be performed for an evaluation. The diagrams can also be used to evaluate the preferred installation direction of the cell with respect to the separator's mechanical tensile properties.

4.6.1 Analysis of the trade-off based on the tensile tests and impedance spectroscopy of different separators

Representative scalar values of electrochemical and mechanical tensile properties are needed for the evaluation of the trade-off. For classification of the electrochemical properties, the in chapter 4.4.2 calculated ionic resistances based on the corresponding separator thicknesses, were chosen. In the case of tensile tests for each separator, the corresponding stress values at strain values of 2.0%, 4.0%, 6.0% and 8.0% were selected. The selected stress values were based on the separator with maximum stress value at this point and the resulting percentage stress value for each separator was calculated. Figure 16 shows the method for the tensile test in MD as an example, for separator G the maximum percentage stress value can be identified. In order to obtain a characteristic mechanical value for tensile load, the stress mean value of the selected strains (2.0%, 4.0%, 6.0% and 8.0%) for each separator in every testing direction was calculated (figure 16, mean value MD).

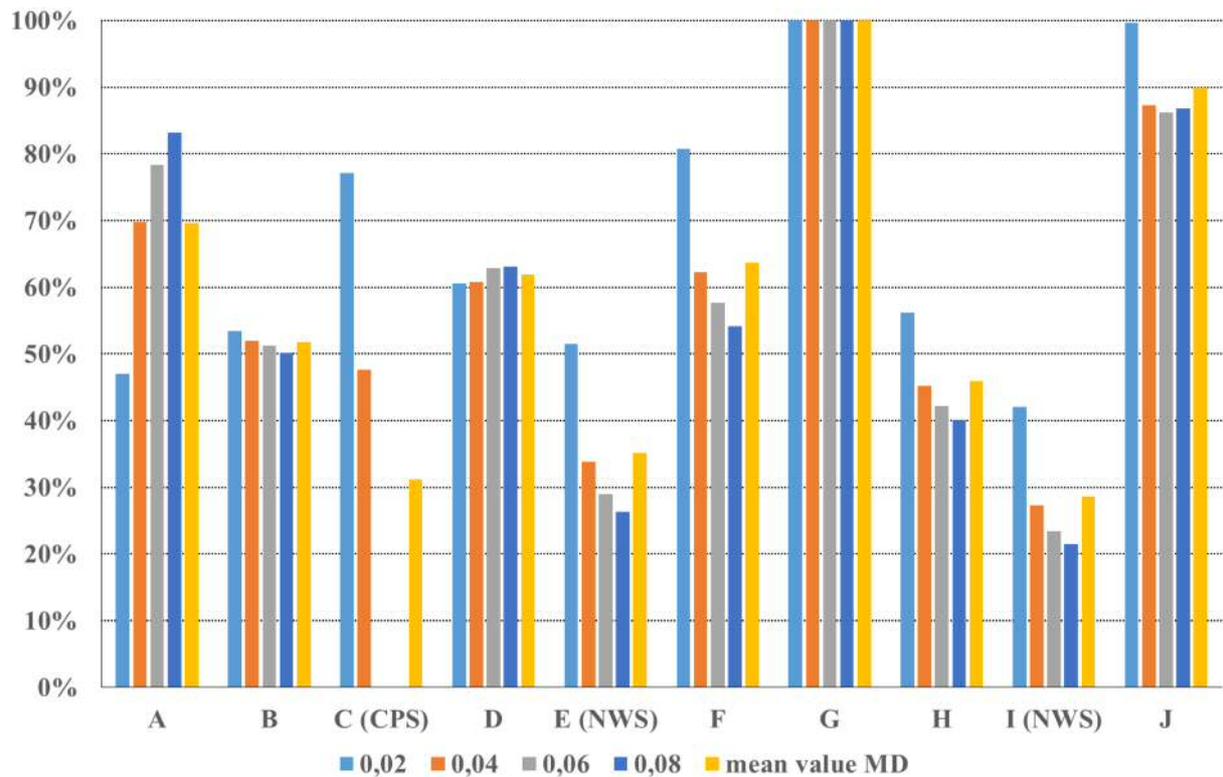


Figure 16: Tensile Stress in MD for separators A to J based on the maximum tensile stress for discrete strain values at 2%, 4%, 6% and 8%

The same method, as described for MD above, was used to analyse tensile behaviour in TD and 45°. In the figures 17 and 18, the normalized stress levels of the selected discrete strain values (2.0%, 4.0%, 6.0% and 8.0%) for TD and 45° can be seen. The right columns represent the arithmetic mean value over all selected percentage stress values (2.0%, 4.0%, 6.0% and 8.0%) for each separator.

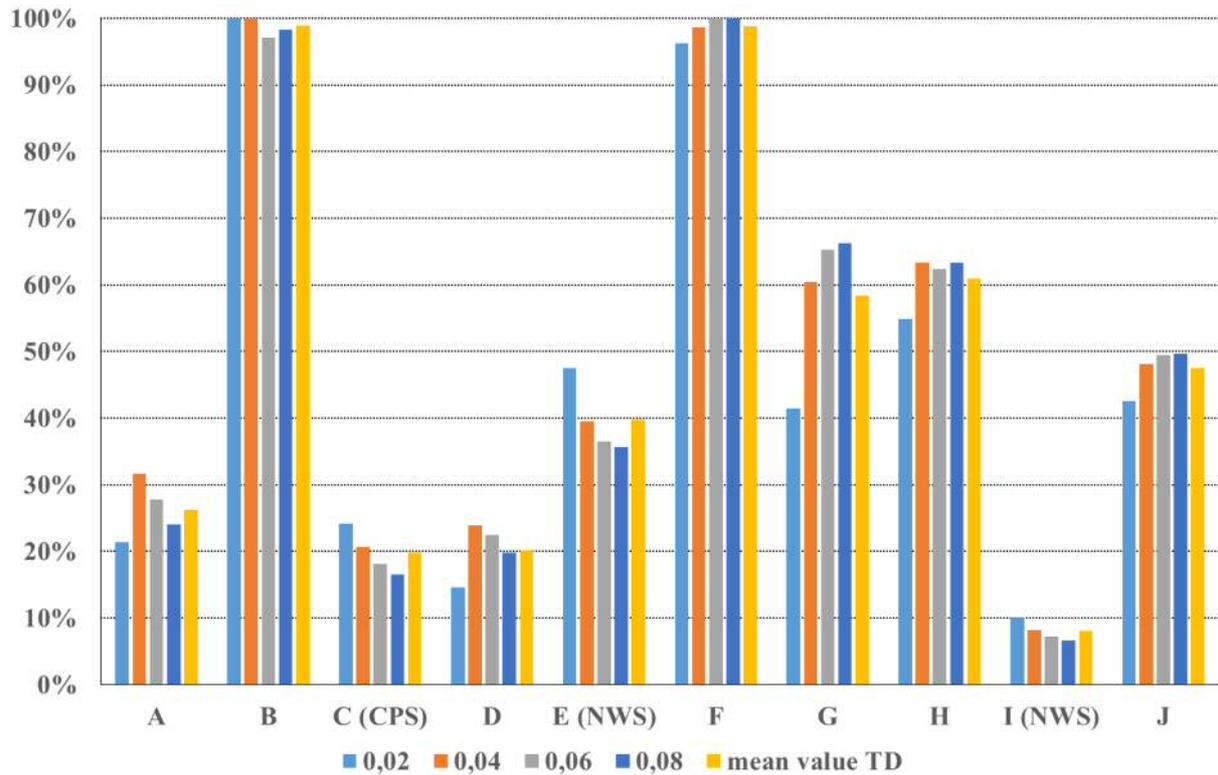


Figure 17: Tensile Stress in TD for separators A to J based on the maximum tensile stress for discrete strain values at 2%, 4%, 6% and 8%

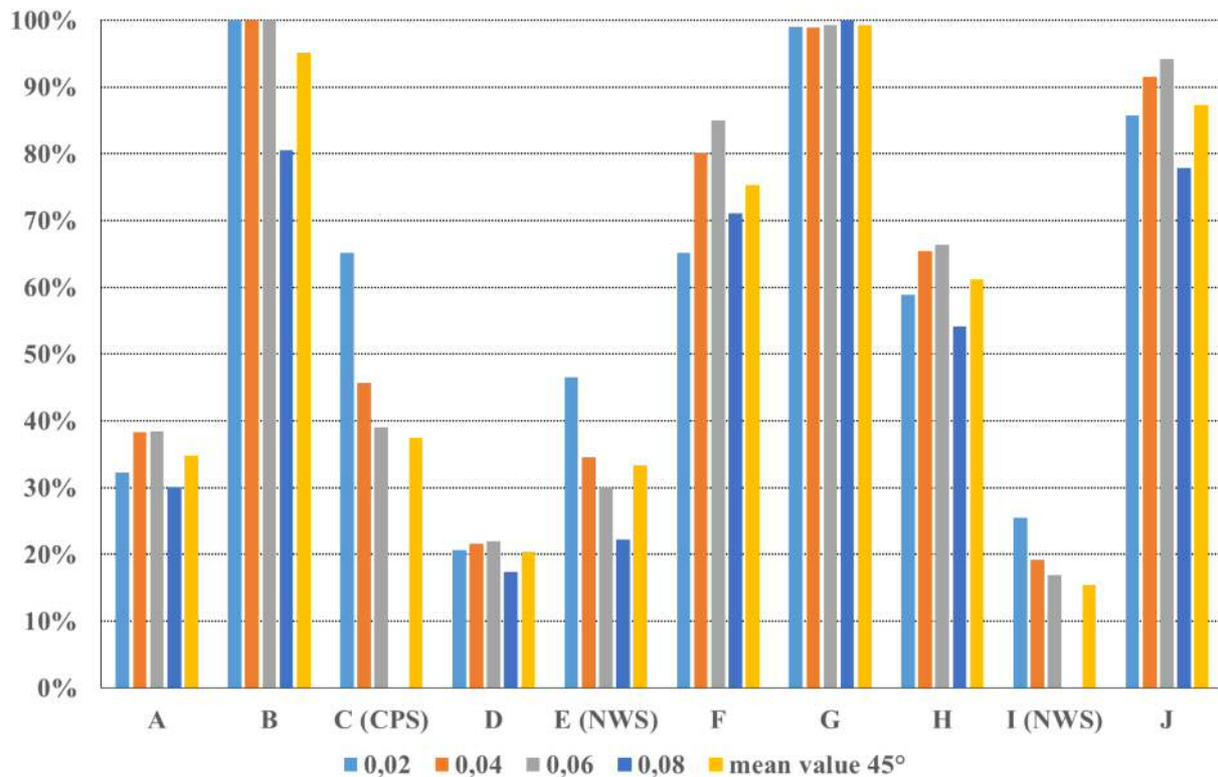


Figure 18: Tensile Stress in 45° for separators A to J based on the maximum tensile stress for discrete strain values at 2%, 4%, 6% and 8%

The resulting percentage stress mean values of the tensile tests in MD, TD and 45° are compared in figure 19, which shows the resulting arithmetic mean values for each separator over all directions.

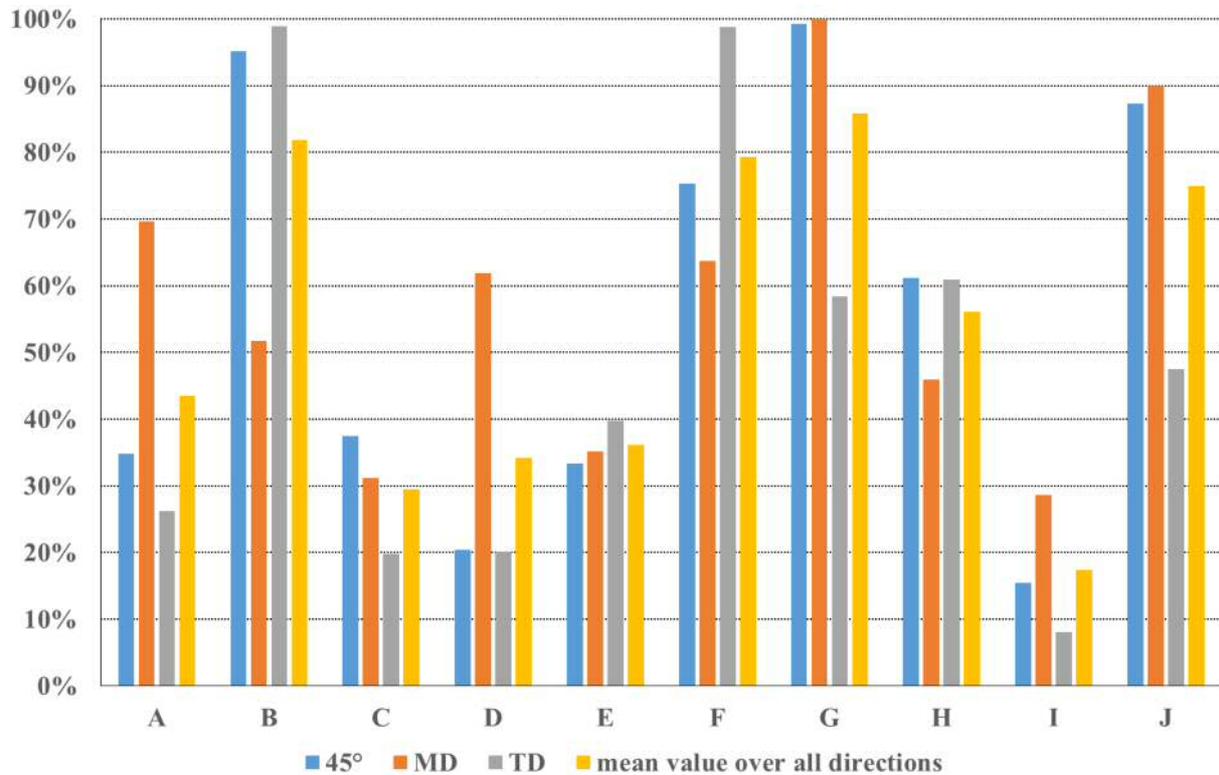


Figure 19: Normalized arithmetic stress mean values for tensile tests in MD, TD and 45° over all directions (MD, TD and 45°)

These mean values determined over all tensile directions using the results from impedance spectroscopy build the base for the required representation of a possible trade-off between mechanical tensile properties and electrochemical ionic resistance as can be seen in figure 20.

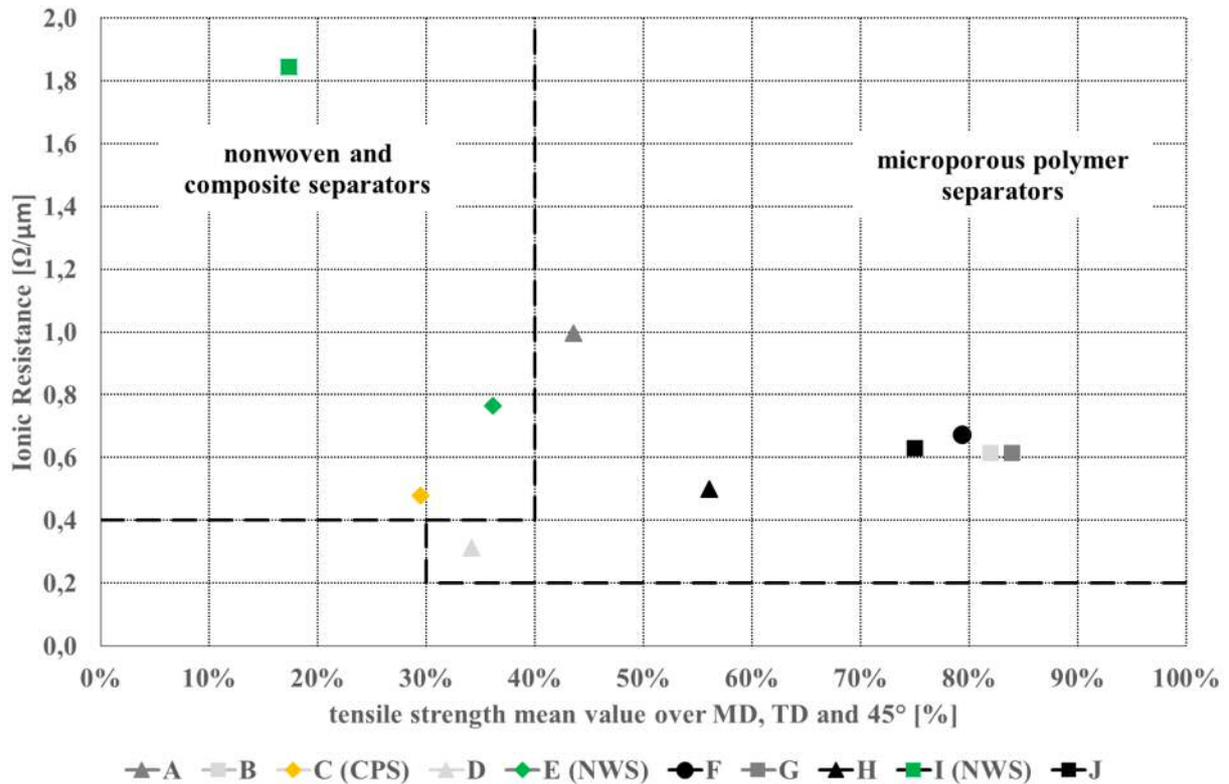


Figure 20: Analysis of the trade-off based on the tensile tests and impedance spectroscopy of the separator A to J

The separator target properties, low ionic resistance (evaluated with impedance spectroscopy) and high tolerable mechanical tensile stress (evaluated up to 8.0% strain), represent the bottom right corner in figure 20. Generally, microporous separators (B, F, G and J) get close to this idealized target area. The examined nonwoven (E, I) and composite (C) separators have a significantly lower mechanical tensile performance and the ionic resistance is a factor of three higher compared to microporous separators.

4.6.2 Analysis of the trade-off based on the puncture penetration tests and impedance spectroscopy of different separators

The mechanical resistance behaviour for the case of intrusive parts can be evaluated with the puncture penetration test. Consequently, the required penetration force should be as high as possible in order to minimize the risk of an internal short circuit. The ideal separator should therefore have a high puncture strength for good mechanical performance and a low ionic resistance for good electrochemical performance, the resulting trade-off can be seen in figure 21. For the trade-off in figure 21 the puncture force has been normalized with its corresponding separator thickness.

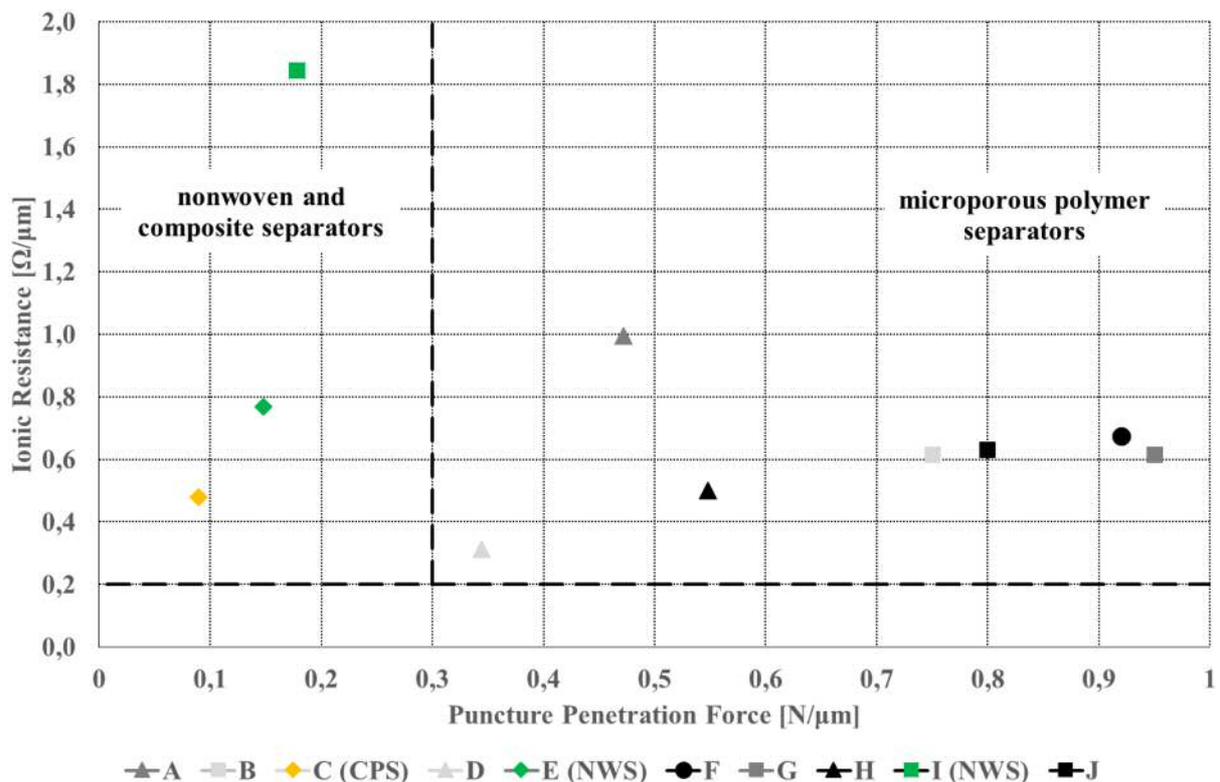


Figure 21: Analysis of the trade-off based on the puncture penetration tests and impedance spectroscopy of the separator A to J

The resulting trade-off in figure 20 is again reflected in the results shown in figure 21, the nonwoven and composite separators investigated have a much lower tolerable puncture force than microporous separators. The same values for the ionic resistances were used in figure 20. Finally, it is also evident in figure 21 that according to the evaluation methods used in this paper, microporous polymer separators are preferable.

4.7 Conclusion

The separator in automotive battery cells should have high mechanical strength to avoid unwanted internal short circuits due to a mechanical failure of the separator (e. g. intrusion of parts, ...). On the other hand, the separator should be thin and highly porous for good ion exchange and high electrical performance. Basically these two separator requirements build a trade-off.

A puncture penetration test is sufficient to investigate the mechanical behaviour. The tensile tests performed yielded similar results, but were more complex to execute and analyse. For evaluation of material properties in case of anisotropic materials, tensile tests have to be performed in MD, TD and 45°. In the case of the puncture penetration test, material properties are investigated in one test because of the used rotationally symmetric test impactor and experimental setup. For evaluation of the electrochemical performance, the real part of the spectroscopy measured resistance by impedance (=ionic resistance) can be a useful and easy to measure value.

Overall, a possible trade-off of 10 commonly used separators (microporous, nonwoven and composite separators) was investigated with the presented methods. Generally, it can be observed that microporous separators can better fulfil the criteria considered in this paper (mechanical strength, ionic resistance) than the nonwoven and composite separators also tested. Thus, for example, the puncture penetration force of microporous separators is a factor of two to five higher for a similar ionic resistance level.

Methods have been presented in this paper which allow the relatively easy and objective investigation of the trade-off between mechanical (tensile and puncture penetration test) and electrochemical (impedance spectroscopy) separator properties. The theoretically gained knowledge can support the user in separator selection to find the most suitable one for a specific purpose.

4.8 Acknowledgements

Thank you to the Vehicle Safety Institute (VSI) and the Institute for Chemistry and Technology of Materials (ICTM) of TU Graz for support in researching this topic, special thanks also to the external partners AVL and AUDI for the interesting topic.

4.9 Glossary

Table 6: List of abbreviations and their description.

abbreviation	description
ASTM	American Society for Testing and Materials
CPS	composite separator
DEC	Diethylcarbonate
EC	Ethylencarbonate
FEM	Finite Element Method
MD	machine direction
MPS	microporous polymer separator
NaNO ₃ EtOH saturated	ethanol saturated with sodium nitrate
NWS	nonwoven separator
PMMA	Polymethylmethacrylate (acrylic glass)
TD	transverse direction

4.10 References

- [1] Jianchao Chen, Yongda Yan, Tao Sun, Yue Qi, Xiaodong Li, Deformation and fracture behaviors, of microporous polymer separators for lithium ion batteries, RSC Adv., 2014, 4, 14904
- [2] Pankaj Arora, Zhenging (John) Zhang, Battery Separators, Chem. Rev. 2004, 104, 4419-4462
- [3] Richard S. Baldwin, William R. Bennett, Eunice K. Wong, MaryBeth R. Lewton, Megan K. Haris, Battery Separator Characterication and Evaluation Procedures for NASA's Advanced Lithium-Ion Batteries, NASA/TM-2010-216099
- [4] Sheng Shui Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, J. Power Sources 164 (2007) 351-364
- [5] K. Prasanna, Chang Woo Lee, Physical, thermal, and electrochemical characterization of stretched polyethylene separators for application in lithium-ion batteries, J Solid State Electrochem (2013) 14:1377-1382
- [6] Xiaosong Huang, Separator technologies for lithium-ion batteries, J Solide State Electrochem (2011) 15:649-662
- [7] Richard S. Baldwin, Monica Guzik, Michael Skierski, Properties and Performance Attributes of Novel Co-extruded Polyolefin Battery Separator Materials, NASA/TM-2011-216979/PART1
- [8] Christopher J. Orendorff, The role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety, The Electrochemical Society Interface, Summer 2012
- [9] H. Martin, A. Leitner, B. Winkler, Automotive Battery Technology, 2014, DOI: 10.1007/978-3-319-02523-0_1
- [10] Anne-Marie Keltere, Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen, download date: 17.12.2014, URL: <http://www.ptc.tugraz.at/leitf.pdf>
- [11] Jianchao Chen, Tao Sun, Yue Qi, Xiaodong Li, A coupled Penetration-Tension Method for Evaluating the Reliability of Battery Separators, ECS Electrochemistry Letters, 3 (6) A41-A44 (2014)
- [12] ASTM F1306-90(2008)e1, Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org, DOI: 10.1520/F1306-90R08E01
- [13] ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org, DOI: 10.1520/D0882-12
- [14] Richard S. Baldwin, Properties and Performance Attributes of Novel Co-extruded Polyolefin Battery Separator Materials, NASA/TM-2013-216979/PART2
- [15] Yong Nam Jo, T. Subburaj, Hyun Il Kim, Bong Soo Jin, Chang Woo Lee, Electrochemical and morphological properties of separator induced by different stretching ratio, Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 13, Special. 2, pp. s312-s314, 2012
- [16] Tyler DuBeshter, Puneet K. Sinha, Alex Sakars, Gerald W. Fly, Jacob Jorne, Measurement of Tortuosity and Porosity of Porous Battery Electrodes, 2014, DOI: 10.1149/2.073404jes

-
- [17] Evonik Separion Datasheet, 07.2014
- [18] Dominik Moosbauer, Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien, urn:nbn:de:bvb:355-epub-187579
- [19] Reiner Korthauer, Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, 2013, DOI 10.1007/978-3-642-30653-2
- [20] ESI PamCrash Manual 2012
- [21] Denis Kramer, Stefan A. Freunberger, Reto Flückinger, Ingo A. Schneider, Alexander Wokaun, Felix N. Büchi, Günther G. Scherer, Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers
- [22] Hun Lee, Meltem Yanilmaz, Ozan Toprakci, Kun Fu, Xiangwu Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, DOI: 10.1039/c4ee01432d
- [23] Michael J. Martínez, Sirivatch Shimpalee, J. W. Van Zee, Measurement of MacMullin Numbers for PEMFC Gas-Diffusion Media, 2008, DOI: 10.1149/1.3005564
- [24] Dr. Anne-Marie Kelterer, Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen, URL: <http://www.ptc.tugraz.at/leitf.pdf>
- [25] Kuan-Cheng Chiu, Chi-Hao Lin, Sheng-Fa Yeh, Yu-Han Lin, Kuo-Ching Chen, An electrochemical modeling of lithium-ion battery nail penetration, 2014, Journal of Power Sources 251 254-263
- [26] Shriram Santhanagopalan, Zhengming (John) Zhang, Separators for Rechargeable Batteries, Springer, 2013, DOI 10.1007/978-1-4614-5791-6_6
- [27] Azadeh Sheidaei, Xinran Xiao, Xiaosong Huang, Jonathon Hitt, Mechanical behavior of a battery separator in electrolyte solutions, Journal of Power Sources 8728 – 8734, 2011

5 ERSTELLUNG EINES FE-MODELLS DES SEPARATORS

Die Simulationen wurden auf Basis des Separators der A123 AMP-20 Zelle, die im Projekt EinBliC verwendet wird, durchgeführt. Die Ergebnisse können hier diesem Separator eindeutig zugeordnet werden, da der Separator einer Zelle entnommen wurde, die frei am Markt beschaffen wurde [10].

Die gemessenen und ausgewerteten Kraft-Weg-Diagramme, wurden mittels einer FEM-Simulation mit ESI PamCrash nachgerechnet [9]. Im ersten Berechnungsschritt wurde dazu, wie bereits erwähnt, ein vorhandenes validiertes Materialmodell [24] verwendet und mit den Ergebnissen aus Versuchen [10] verglichen.

5.1 Netzerstellung

Zu Beginn wurden die gewählten Probengeometrien, entsprechend den Vorgaben aus den Versuchen [10], in Altair Hypermesh vernetzt. Dabei wurde das für das Forschungsprojekt EinBliC festgelegte Netz für Schalen-Elemente mit einer Größe von 3mm verwendet.

5.1.1 Zugversuch MD

Zur Berechnung des Zugversuchs in MD (machine direction) wurde die Probengeometrie von 81x15mm mit einem 3mm Quadmesh vernetzt. An einem Ende erfolgte über drei Knotenreihen eine feste Einspannung des Separators in dem alle räumlichen Freiheitsgrade gesperrt wurden. Am gegenüberliegenden Ende wurde der translatorische Freiheitsgrad entlang der z-Achse für die Zugbewegung freigegeben. Durch die beschriebene Einspannbedingung ergibt sich eine resultierende freie Klemmlänge von 69mm entsprechend des durchgeführten Versuchs (Abbildung 3).

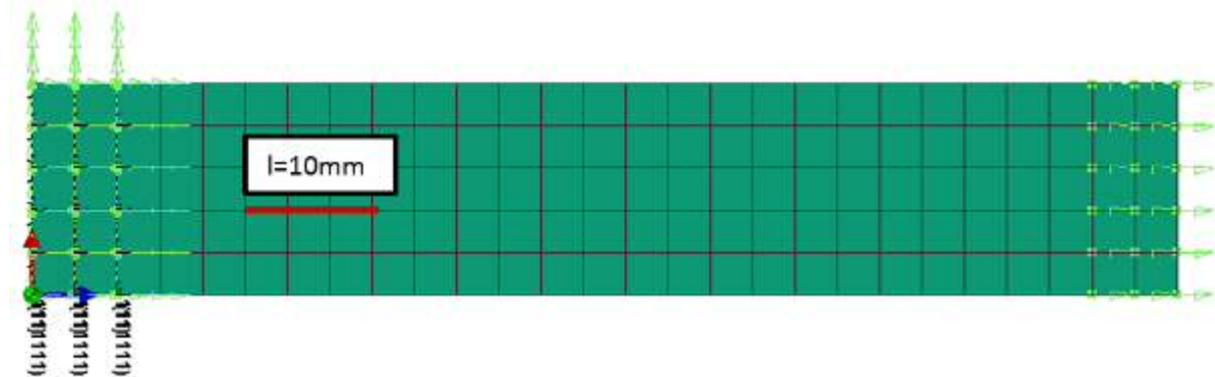


Abbildung 3 Vernetzter Separator für Zugversuch in MD

5.1.2 Zugversuch TD

Beim Zugversuch in TD (transverse direction) wurde die Probengeometrie von 41x5mm mit einem 3mm Quadmesh vernetzt. Die jeweils ersten drei Knotenreihen wurden dabei wieder zur Aufnahme der Einspannbedingungen festgelegt, wodurch sich eine freie Klemmlänge von 29mm ergibt (Abbildung 4).

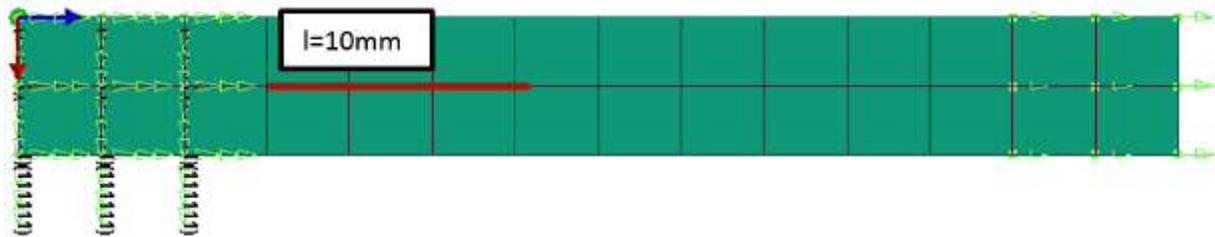


Abbildung 4 Vernetzter Separator für Zugversuch in TD

5.1.3 Zugversuch 45°

Die Vernetzung der Probengeometrie für den Zugversuch in 45° Richtung erfolgte analog dem Zugversuch in MD und ist in Abbildung 5 dargestellt. Es wurde dazu eine Probengeometrie von 81x15mm mit einer resultierenden freien Klemmlänge von 69mm gewählt.

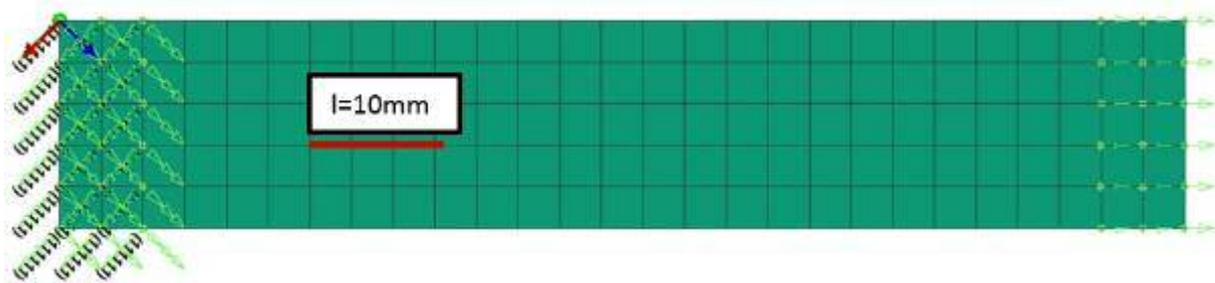


Abbildung 5 Vernetzter Separator für Zugversuch unter 45°

5.1.4 Puncture Penetration Test

Zur Vernetzung des Puncture Penetration Tests wurde ein Viertelkreissegment mit einem Durchmesser von 35mm ebenfalls mit einem 3mm Shellmesh vernetzt. Durch Spiegeln des Kreissegments konnte ein symmetrisches Netz eines Vollkreises erstellt werden und somit der Netzeinfluss minimiert werden. Aufgrund von Kontaktproblemen, verursacht durch eine zu große Elementgröße des Separatornetzes, musste die Netzgröße des Separators auf 0,4mm reduziert werden. An den Randkanten des Separatornetzes erfolgte eine feste Einspannung durch Sperren aller räumlichen Freiheitsgrade analog zum Versuchsaufbau (Abbildung 6).

Der Impaktor wurde mit einem 3d-Tetramesh mit einer Kantenlänge von 0,5mm vernetzt. Zur Führung des Impaktors wurden die translatorischen Bewegungen entlang der x- und y-Achse sowie die Drehbewegungen um x-,y- und z-Achse gesperrt.

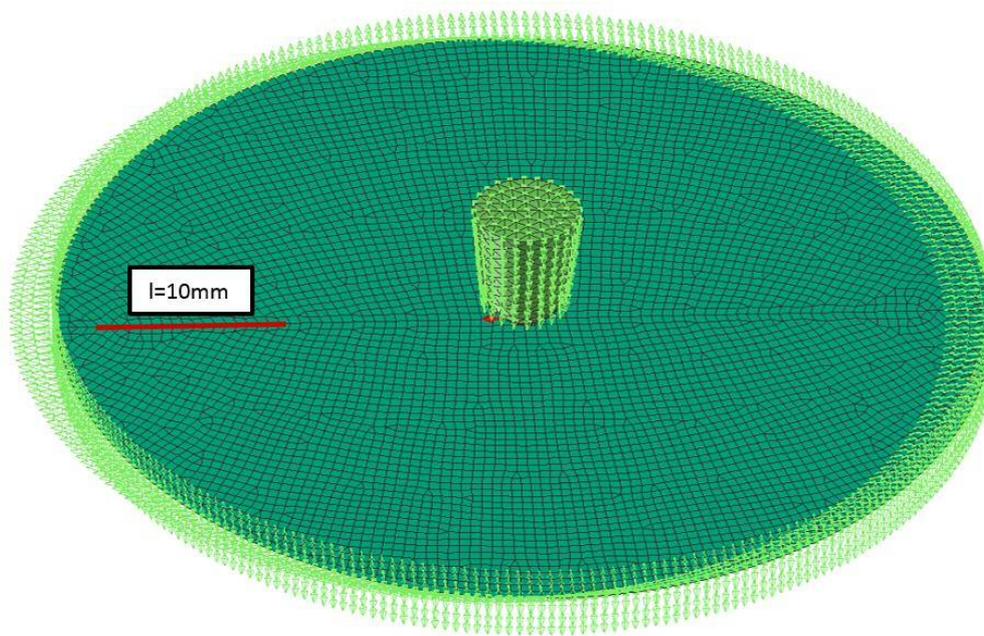


Abbildung 6 Vernetzter Separator und Prüfimpaktor für Puncture Penetration Test

5.2 Modellaufbau in ESI PamCrash

Die in Altair HyperMesh erstellten Netze wurden anschließend als Solverdeck exportiert und konnten somit direkt in Visual-Crash PAM importiert werden.

5.2.1 Randbedingungen Zugversuche

Das bereits vorhandene validierte Shellmaterialmodell 108 [24] konnte zusammen mit dem jeweiligen Netz bzw. Lastfall (MD, TD, 45°) zum Aufbau des Modells verwendet werden [24]. Dieses Materialmodell bietet die Möglichkeit das Materialverhalten in einer Ebene in drei Achsenrichtungen (jeweils 45° versetzt) vorzugeben, wodurch die Simulationsgenauigkeit weiter gesteigert werden kann.

Als Zugrichtung konnte für alle Simulationen die positive z-Richtung verwendet werden. Die Richtungsabhängigkeit des anisotropen Separatormaterials wurde im Materialmodell berücksichtigt, durch Verändern des *Direction* Parameters konnte das Materialmodell um 45° bzw. 90° weiter gedreht und somit die Zugrichtung variiert werden.

Die THP-Outputrate wurde entsprechend der Ausgaberate des Messsystems aus dem Versuch [10] angepasst, weitere wichtige Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei der Eingabe von Parametern bzw. bei der Analyse von Ergebnissen ist zu beachten, dass das Einheitensystem mit kg – mm – ms festgelegt wurde.

Tabelle 2 Simulationsparameter Zugversuch

Parameter	Wert
Zuggeschwindigkeit	2500mm/min
Zugrichtung	z-Achse
THP-Output (time history plot)	2ms
DSY Output (für Visualisierung)	0,2ms
Simulationsdauer	MD=1296ms TD=720ms 45°=480ms

5.2.2 Randbedingungen Puncture Penetration Test

Beim Puncture Penetration Test wurde ebenfalls das vorhandene Shellmaterial 108 verwendet, sämtliche Simulationsparameter sind in Tabelle 3 zu finden.

Für den vernetzten Impaktorabschnitt wurde ein Stahlmaterialmodell verwendet. Diese Simulation wurde ebenfalls mit einer höheren Geschwindigkeit durchgeführt, dazu wurde die Dichte des Stahls um den Faktor 100 reduziert um den Energieeintrag in den Separator beim Auftreffen des Impaktors gering zu halten.

Tabelle 3 Simulationsparameter Puncture Penetration Test

Parameter	Wert
Impaktor Geschwindigkeit	2500mm/min
Impaktor Bewegungsrichtung	z-Achse
THP-Output (Daten für Diagramm)	1ms
DSY-Output (für Visualisierung)	0,2ms
Simulationsdauer	450ms

5.3 Simulationsergebnisse

Nach einem ersten Simulationsdurchlauf wurden die Ergebnisse auf physikalische Richtigkeit analysiert. Dazu wurde die Kinematik mit Hilfe einer grafischen Animation des DSY-Outputs geprüft bzw. die auftretenden Kräfte, Energien und Verschiebungen ausgewertet.

5.3.1 Prüfen der Simulationsergebnisse

Wird der in den Einstellungen festgelegte kleinste Zeitschritt eines Elements z. B. zur Auflösung einer Schwingung unterschritten, so wird vom Solver automatisch Masse hinzugefügt um den vorgegebenen minimalen Zeitschritt nicht zu unterschreiten. Diese Massenzunahme wird dabei mittels Erhöhung der Dichte des Elements erreicht, die Berechnung des Elementzeitschritts erfolgt unter Verwendung von Formel 1 und Abbildung 7. [20]

$$\Delta t_e = l_c * \sqrt{\frac{\rho}{E}}$$

Formel 1 Berechnung Elementzeitschritt [20]

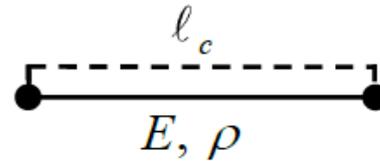


Abbildung 7 Skizze Berechnung Elementzeitschritt [20]

Wird der kleinste zulässige Zeitschritt mit dem größtmöglichen Elementzeitschritt gleichgesetzt, so wird ein gleichmäßiger bzw. konstanter Zeitschritt für alle Elemente vorgegeben. Dies kann jedoch zu einer erheblichen Zunahme der Elementmassen führen und ist somit nur für statische bzw. quasi-statische Probleme zulässig. Bei dynamischen Problemen sollte daher diese Massenzunahme, um das Simulationsergebnis nicht zu verfälschen, möglichst gering sein. [20]

Bei den durchgeführten Simulationen wurde keine Massenzunahme festgestellt, was bedeutet, dass der definierte kleinste Zeitschritt nicht unterschritten wird und etwaige auftretende Schwingungen aufgelöst werden können.

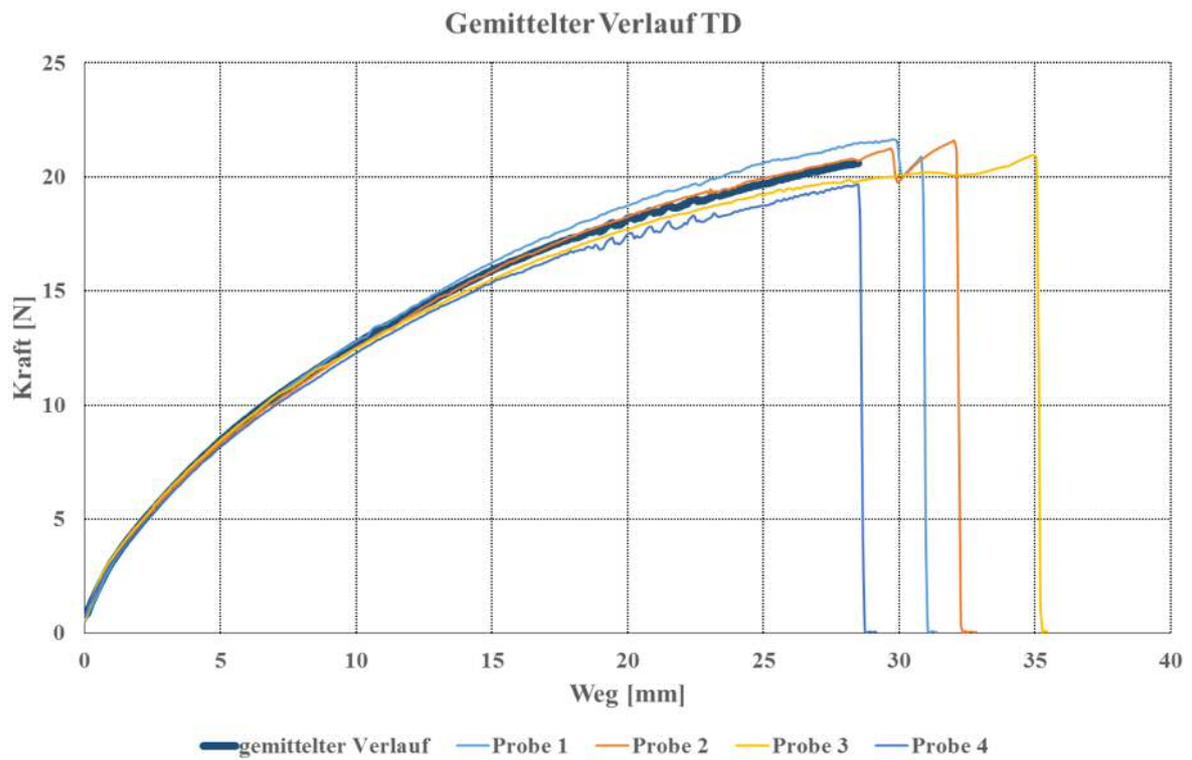
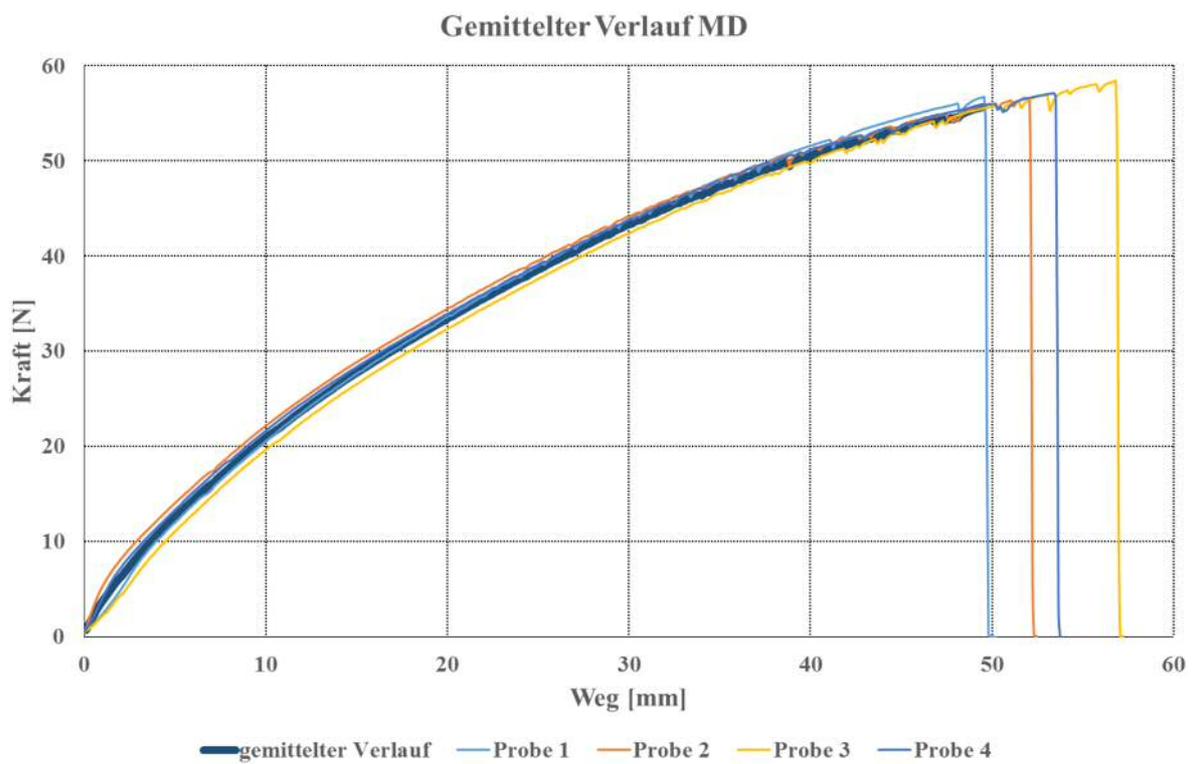
Eine weitere Möglichkeit die Qualität der Simulationsergebnisse zu prüfen bietet die Kontrolle der vorhandenen Energien. Dabei lässt sich die totale Energie als Summe von Energien berechnen, was in den vorliegenden Simulationen ebenfalls gegeben war (Formel 2). Zusätzlich konnte für den Puncture Penetration Test die kinetische Energie des Impaktors kurz vor dem Auftreffen auf den Separator mit einer Kontrollrechnung kontrolliert werden.

$$E_{tot} = E_{int} + E_{kin} - W_{ext} [J]$$

Formel 2 Berechnung totale Energie PamCrash [20]

5.3.2 Aus Versuchen gemittelte Verläufe

Durch Umgebungs- bzw. Materialeinflüsse weisen die einzelnen Kraft-Weg-Verläufe der durchgeführten Versuche [10] eine gewisse Streuung auf. Um die Versuche mit den Ergebnissen aus den Simulationen vergleichen zu können, muss zuvor ein gemittelter Kraft-Weg Verlauf für jeden Versuch ermittelt werden. Dazu wurde jeweils der niedrigste und größte Verlauf bezüglich Kraft ausgewählt und diese beiden Verläufe anschließend gemittelt. Der sich nun ergebende gemittelte Verlauf wurde auf den Weg, bei dem der erste Bruch unter Berücksichtigung aller Verläufe auftrat, begrenzt. Die gemittelten Verläufe bzw. die aus den Versuchen erhaltenen Verläufe sind im Anschluss gegenüber gestellt (Diagramme 1 bis 3).

**Diagramm 1 Gemittelter Kraft-Weg Verlauf in TD****Diagramm 2 Gemittelter Kraft-Weg Verlauf in MD**

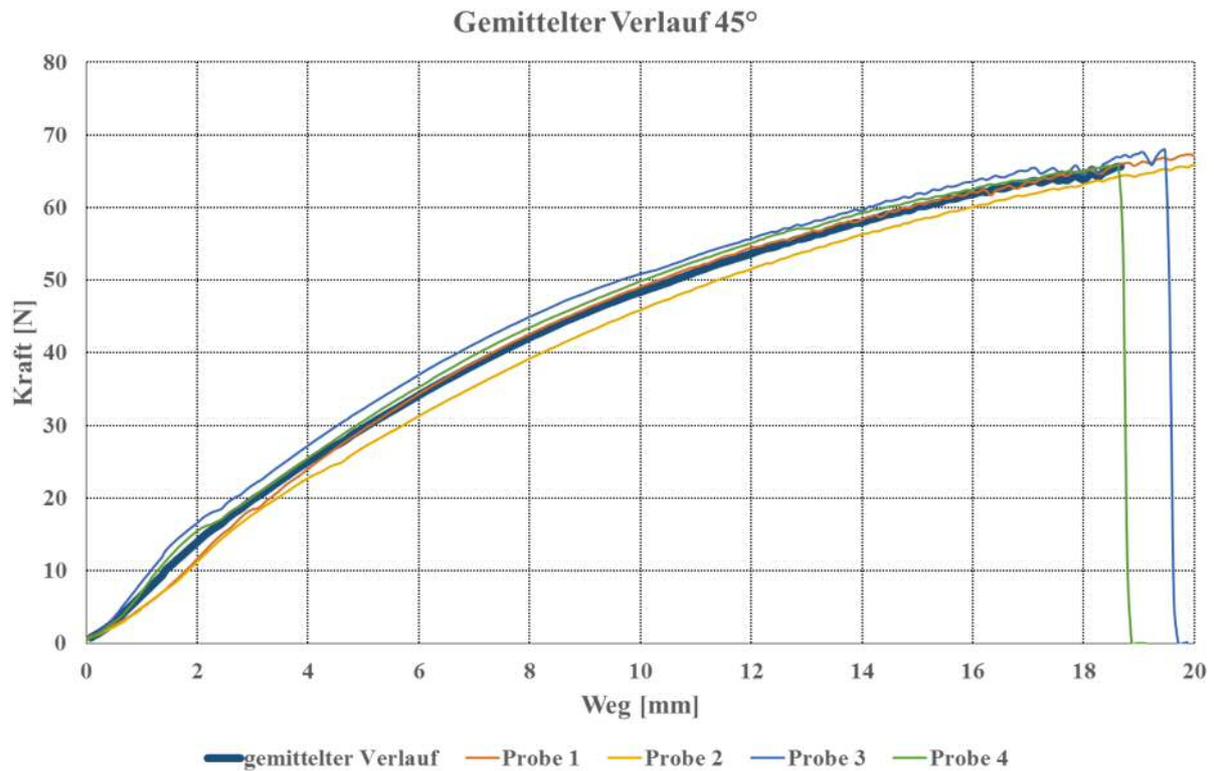


Diagramm 3 Gemittelter Kraft-Weg Verlauf in 45°

5.3.3 Vergleich Messung und Simulation

Um einen einfachen direkten Vergleich von Messung und Simulation zu ermöglichen wurden jeweils beide Kurvenverläufe in einem Diagramm dargestellt. Dabei konnten ähnliche Tendenzen der Verläufe für Messung [10] und Simulation mit dem validierten Materialmodell [24] für den Zugversuch beobachtet werden. Für den Puncture Penetration Test konnte ein sehr ähnlicher Kräfteverlauf von Messung und Simulation verzeichnet werden, jedoch weist das Simulationsergebnis ein zu frühes Versagen auf.

In den Diagrammen 4 bis 7 sind die aus den Simulationen erhaltenen Verläufe mit den jeweils entsprechenden gemittelten Verläufen aus Kapitel 5.3.2 gegenübergestellt.

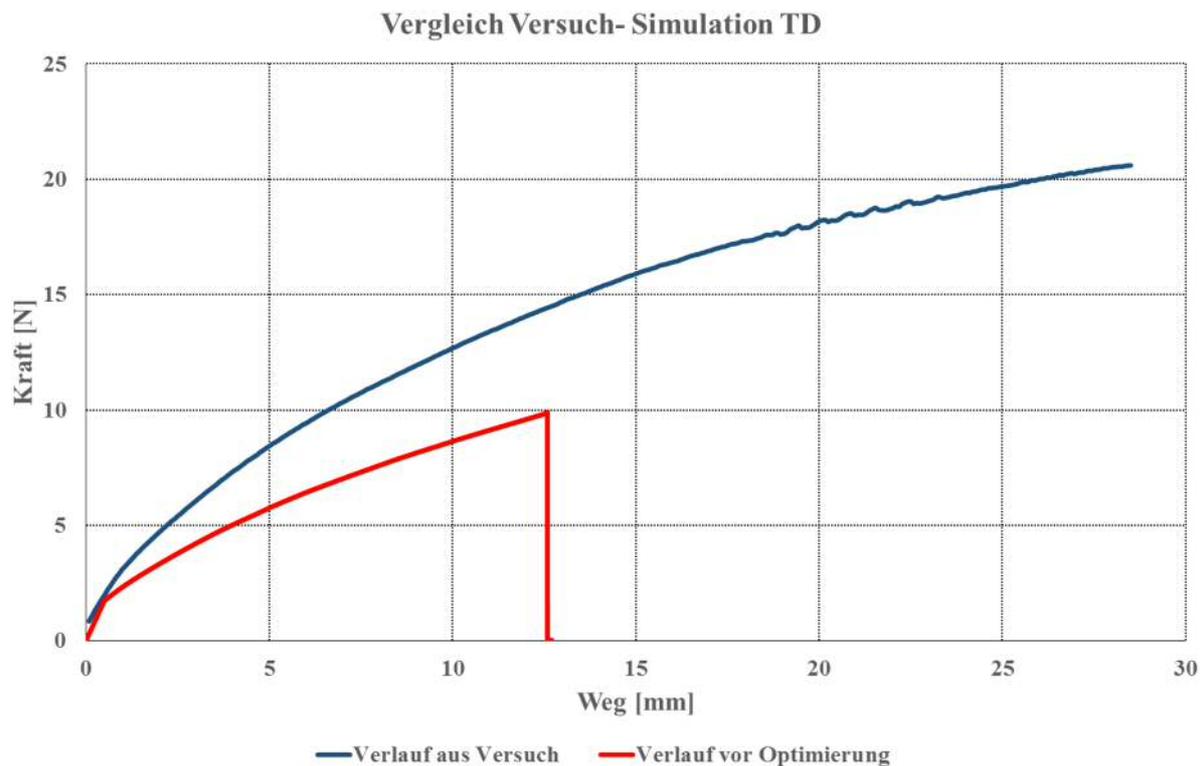


Diagramm 4 Vergleich Versuch Simulation in TD

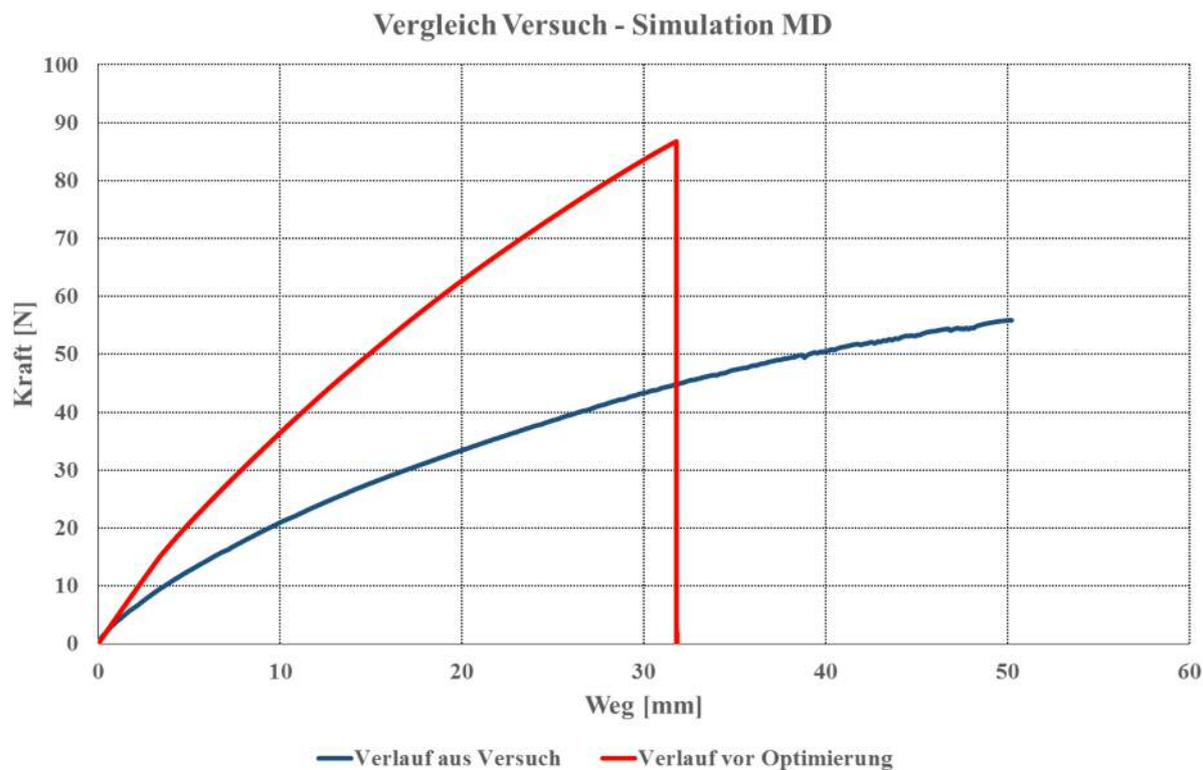


Diagramm 5 Vergleich Versuch Simulation in MD

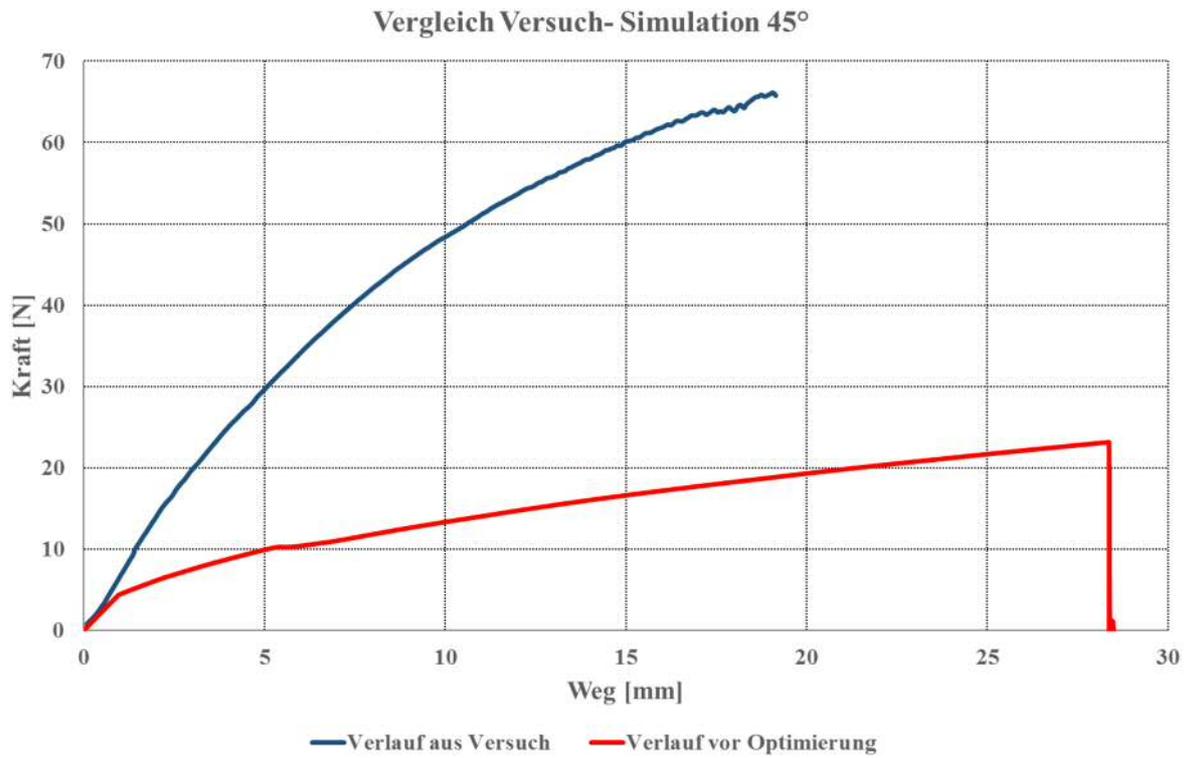


Diagramm 6 Vergleich Versuch Simulation in 45°

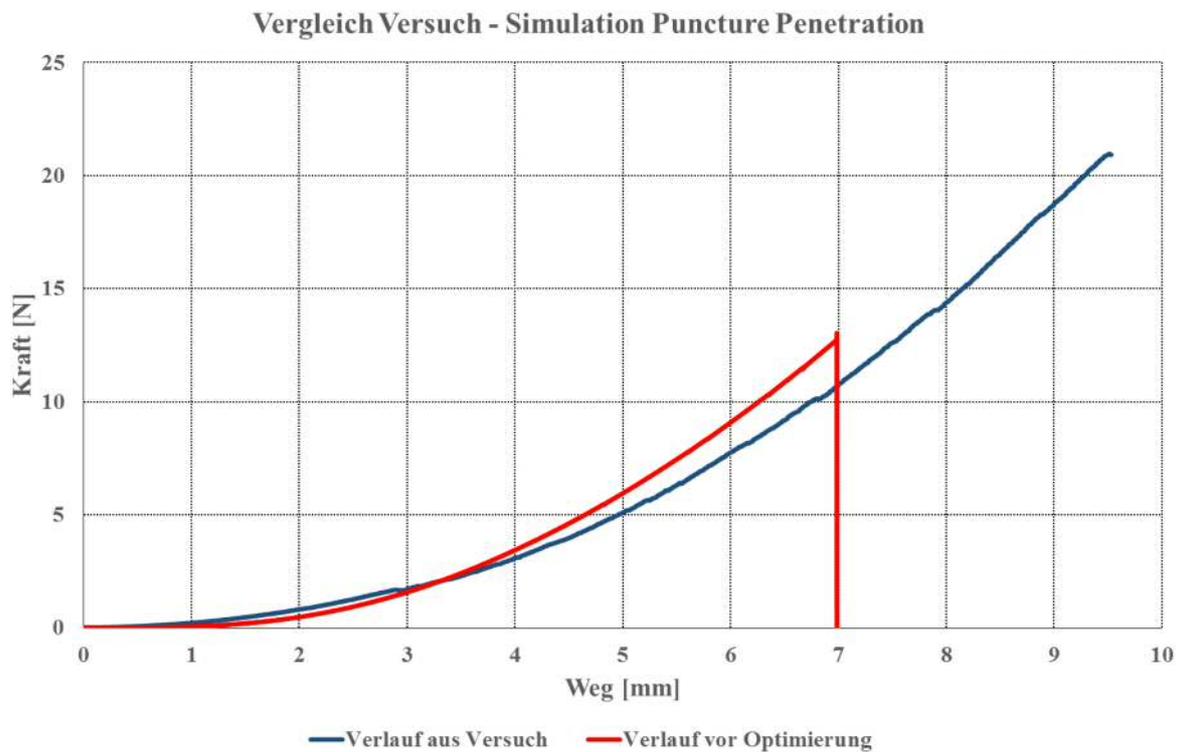


Diagramm 7 Vergleich Versuch Simulation Puncture Penetration Test

Wie in den Diagrammen 4 bis 7 erkennbar, sind deutliche Unterschiede im Kraftniveau bzw. im Weg bis zum Bruch der Probe, im Besonderen bei den Zugversuchen, zu beobachten. Diese Unterschiede im Bruchverhalten können auf Unvollkommenheiten im vorhandenen Materialmodell hindeuten [10]. Andere Gründe können die unterschiedliche Probengeometrie der zugrundeliegenden Versuche oder die unterschiedlichen verwendeten Messsysteme sein.

Im nächsten Schritt erfolgte eine Optimierung des Materialmodells mit LS-Opt auf Basis der neu durchgeführten Versuche.

5.4 Modellaufbau in LS-Opt

Das Softwarepaket LS-Opt ist ein eigenständiges Optimierungstool und eignet sich zur Lösung von nichtlinearen Optimierungsproblemen. Dieses Tool ist grundsätzlich für den Einsatz in Kombination mit LS-Dyna entwickelt, lässt sich jedoch mit anderen FEM-Solvern, u. a. ESI-PamCrash, kombinieren. Dabei bietet das Softwarepaket die Möglichkeit Parameter in einem definierten Design Space festzulegen und in einem bestimmten Intervall zu variieren, bzw. den Einfluss definierter Parameter auf das Rechenmodell mittels stochastischer Verfahren zu analysieren. [34], [36]

In der vorliegenden Arbeit wurden Kraft-Weg-Verläufe aus Versuchen [10] in LS-Opt zur Optimierung hinterlegt und mit einem validierten Materialmodell [24] angenähert. Dazu wurden im Solverdeck Parameter festgelegt, welche in einem vorgegebenen Intervall variiert werden dürfen.

Um die Rechenzeit möglichst kurz zu halten, wurden in der erstellten Optimierungsschleife zur Anpassung des validierten Materialmodells nur die vorhandenen Kraft-Weg Kurven der Zugversuche hinterlegt und der Puncture Penetration Test in den Optimierungsvorgang nicht aufgenommen.

5.4.1 Vorgegebene Verläufe

In einem ersten Schritt musste daher für jeden Lastfall ein Kraft-Weg-Verlauf für die anschließende Optimierung vorgegeben werden, dazu wurden die in Kapitel 5.3.2 erstellten gemittelten Kraft-Weg Verläufe verwendet.

5.4.2 Definierte Parameter

Um die vorgegebenen Verläufe in LS-Opt so gut wie möglich anzunähern wurden ergebnisbeeinflussende Parameter im Materialmodell festgelegt, welche in einem vorgegebenen Intervall variiert werden (Abbildung 8).

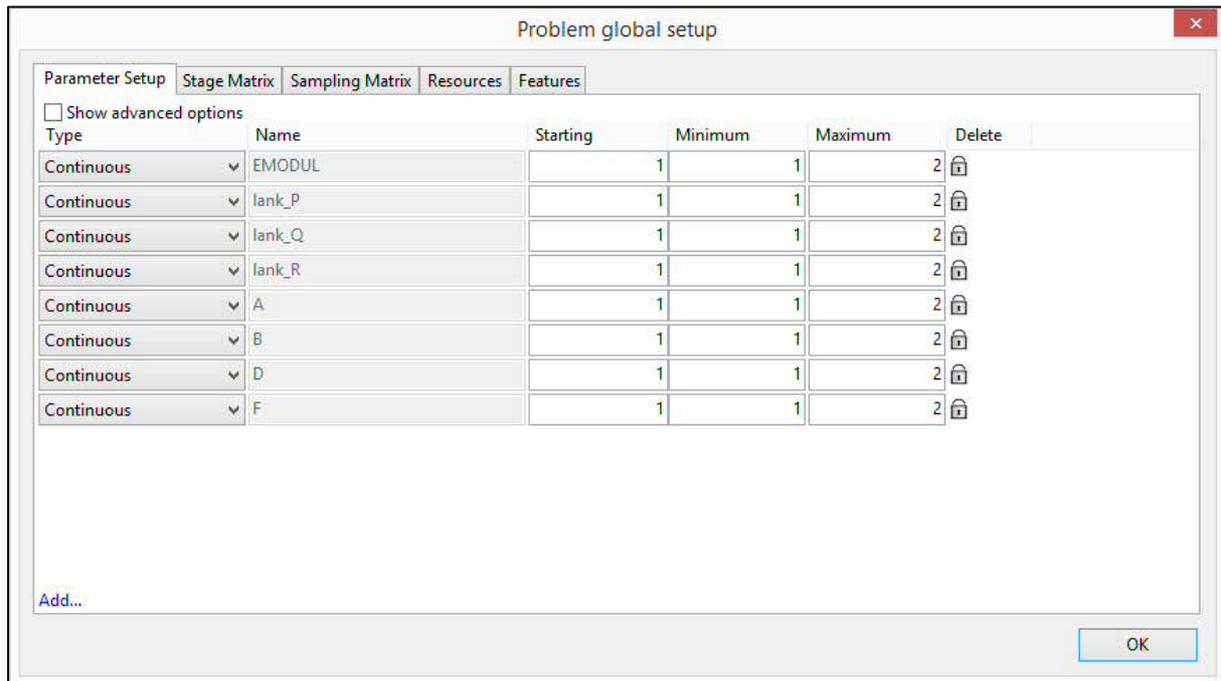


Abbildung 8 Definierte Parameter in LS-Opt (mit fiktiven Werten)

Diese Parameter wurden im Solverdeck der FEM-Simulation hinterlegt. In LS-Opt werden diese Parameter erkannt und es können ein Parametertyp (Continuous), ein Startwert und ein Intervall für die Optimierung vorgegeben werden. Insgesamt wurden acht Parameter festgelegt, welche in Tabelle 4 kurz zusammengefasst sind.

Tabelle 4 Festgelegte Parameter und deren Funktion

Parameter	Funktion
EMODUL	Elastizitätsmodul
lank_P	Lankford Parameter in 90°
lank_Q	Lankford Parameter in 45°
lang_R	Lankford Parameter in Bezugsrichtung
A	Skalierfaktor für wahren Dehnungsverlauf
B	Skalierfaktor für wahren Spannungsverlauf 1
D	Skalierfaktor für wahren Spannungsverlauf 2
F	Skalierfaktor für wahren Spannungsverlauf 3

Mit den in diesem Materialmodell vorhandenen Lankford Parametern kann das anisotrope Materialverhalten beeinflusst werden [20]. Lankford Parameter werden bei der Berechnung von dünnen gewalzten Blechen mit anisotropen Werkstoffverhalten verwendet. Dabei gibt der Parameter R das Materialverhalten in Bezugsrichtung (Walzrichtung) an, die Parameter Q und P in 45° bzw. 90° zur Bezugsrichtung. [38] Die definierten Skalierfaktoren ermöglichen eine Skalierung der im Materialmodell hinterlegten wahren Spannungs-Dehnungskurven. Bei wahren Spannungs-Dehnungskurven ist die berechnete Spannung immer auf den aktuell vorhandenen effektiven Materialquerschnitt bezogen. [35]

5.4.3 LS-Opt Optimierungsprozess

Wie bereits eingangs erwähnt wurden für die durchgeführte LS-Opt Optimierung nur die durchgeführten Zugversuche herangezogen, der durchgeführte Puncture Penetration Test wurde dabei nicht in den Optimierungszyklus integriert (Abbildung 9).

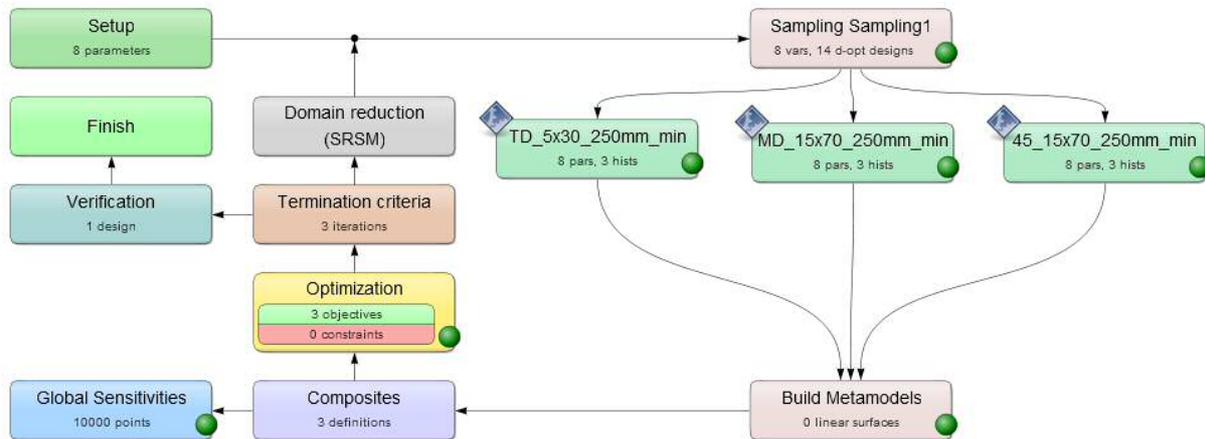


Abbildung 9 LS-Opt Optimierungsmodell

Für die Lösung des in LS-Opt erstellten Problems wurden die Standardeinstellungen von LS-Opt verwendet, welche in Abbildung 10 zusammengefasst sind.

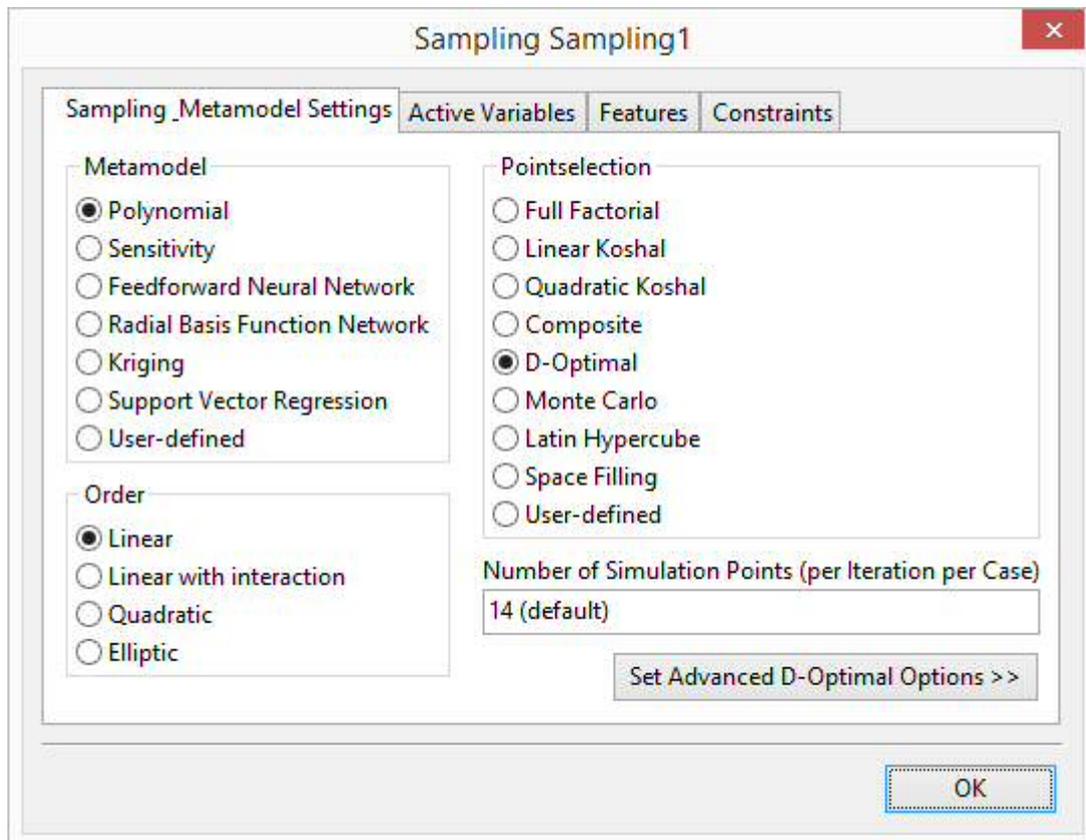


Abbildung 10 Standardeinstellungen LS-Opt

Für den iterativen Optimierungsprozess waren in Summe 42 Durchläufe notwendig. Nach jedem erfolgreich durchgeführten Optimierungsprozess wurde das definierte Intervall der vorgegebenen Parameter angepasst. In LS-Opt Histories gibt die Software für jeden Parameter den benötigten Design Space an um sich an die vorgegebenen Verläufe annähern zu können. Für jeden Parameter wird dabei über ein Balkendiagramm die Größe des Design Space bzw. die Lage des Optimums für den jeweiligen Parameter angezeigt (Abbildung 11).

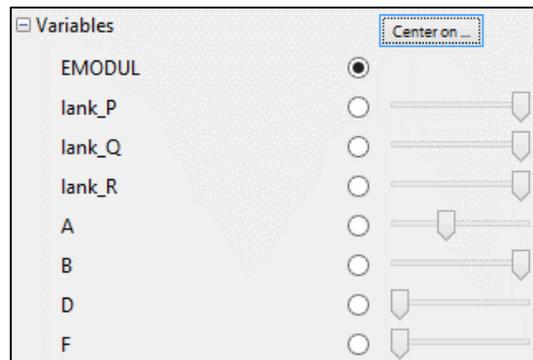
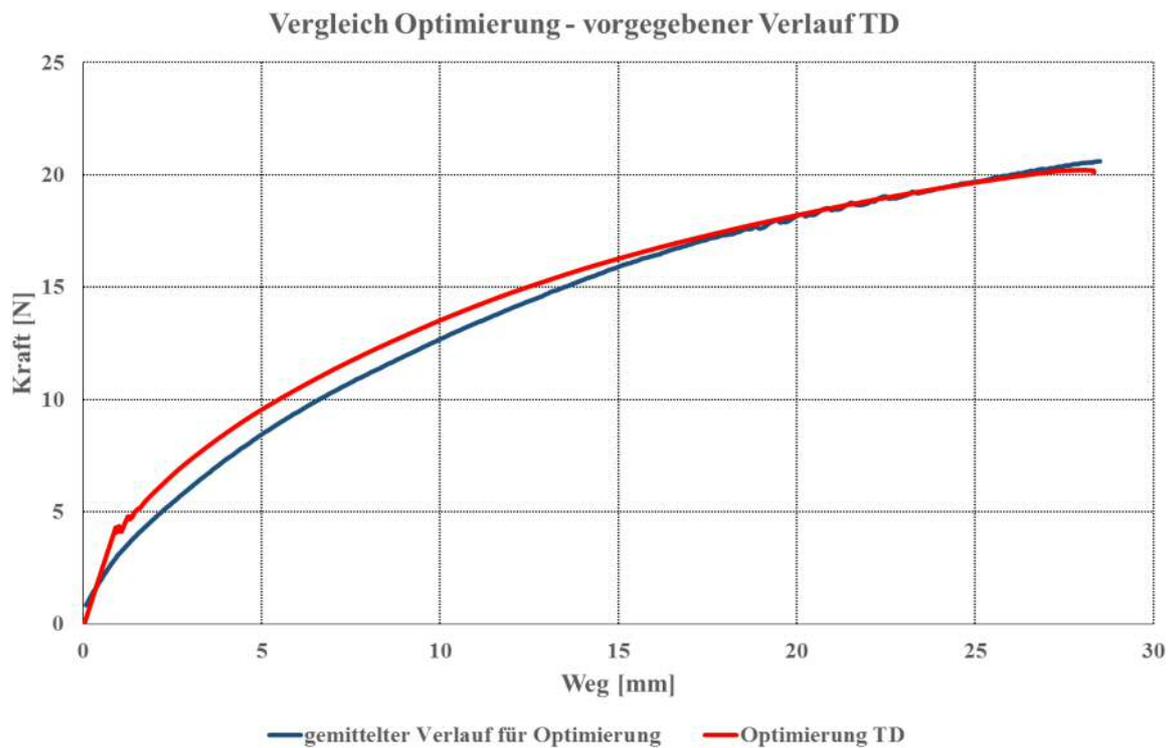
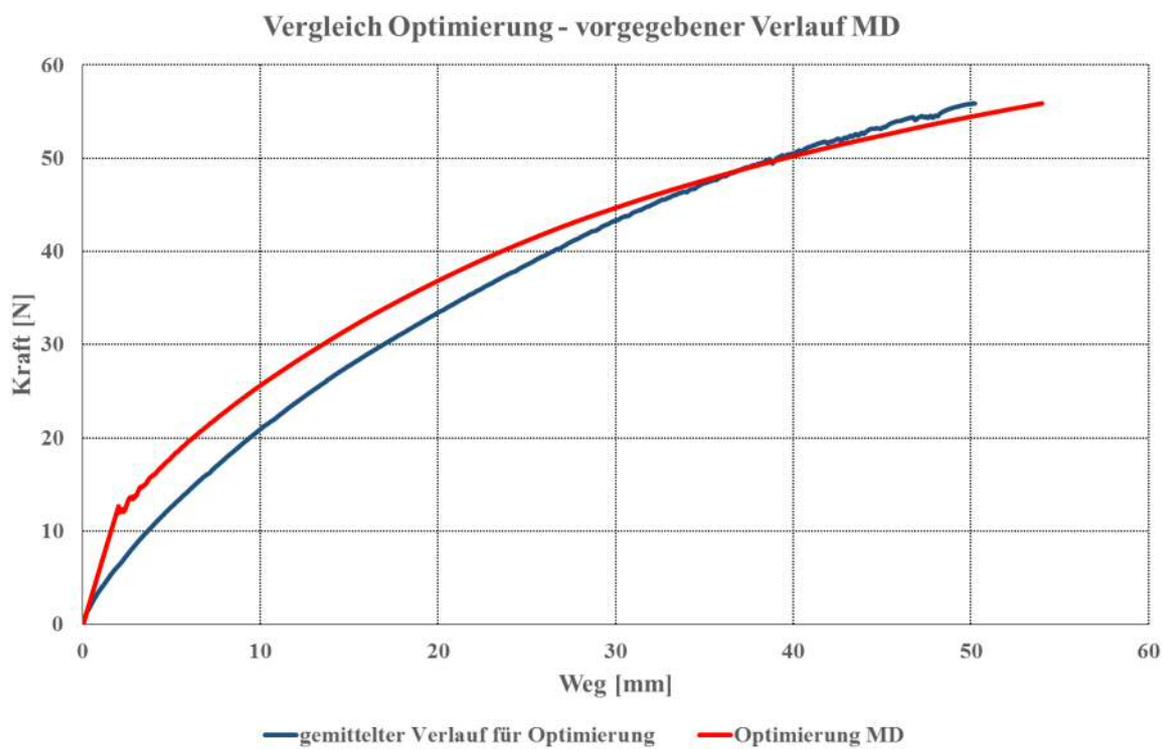


Abbildung 11 Design Space der einzelnen definierten Parameter in LS-Opt

5.4.4 Optimierungsergebnis

Im Anschluss an den durchgeführten Optimierungsprozess wurde das adaptierte Materialmodell mit den in LS-Opt hinterlegten Verläufen verglichen. Wie in den Diagrammen 8 bis 10 ersichtlich, ist eine gute Annäherung an die aus den Versuchen hinterlegten Kurven der Zugversuche gegeben. Somit lässt sich das reale Werkstoffverhalten mit dem erhaltenen Materialmodell simulieren.

**Diagramm 8 Verlauf in TD nach Optimierung****Diagramm 9 Verlauf in MD nach Optimierung**

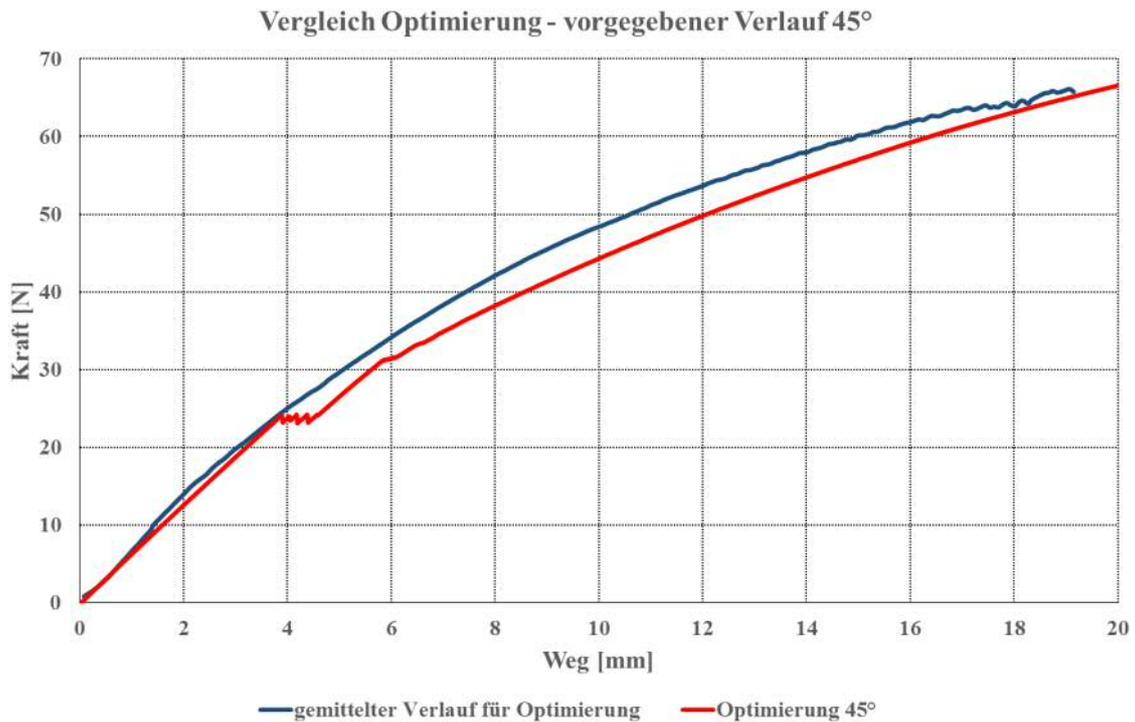


Diagramm 10 Verlauf in 45° nach Optimierung

Mit diesem aus dem Optimierungsprozess erhaltenen Materialmodell wurde im Anschluss der Puncture Penetration Test simuliert. Wie in Diagramm 11 ersichtlich, ist dabei eine Annäherung des Verlaufs zwischen Simulation und dem realen Materialverhalten des Versuchs gegeben. Jedoch weichen Kraft und Weg deutlich von den gegebenen Verhältnissen aus dem Versuch ab.

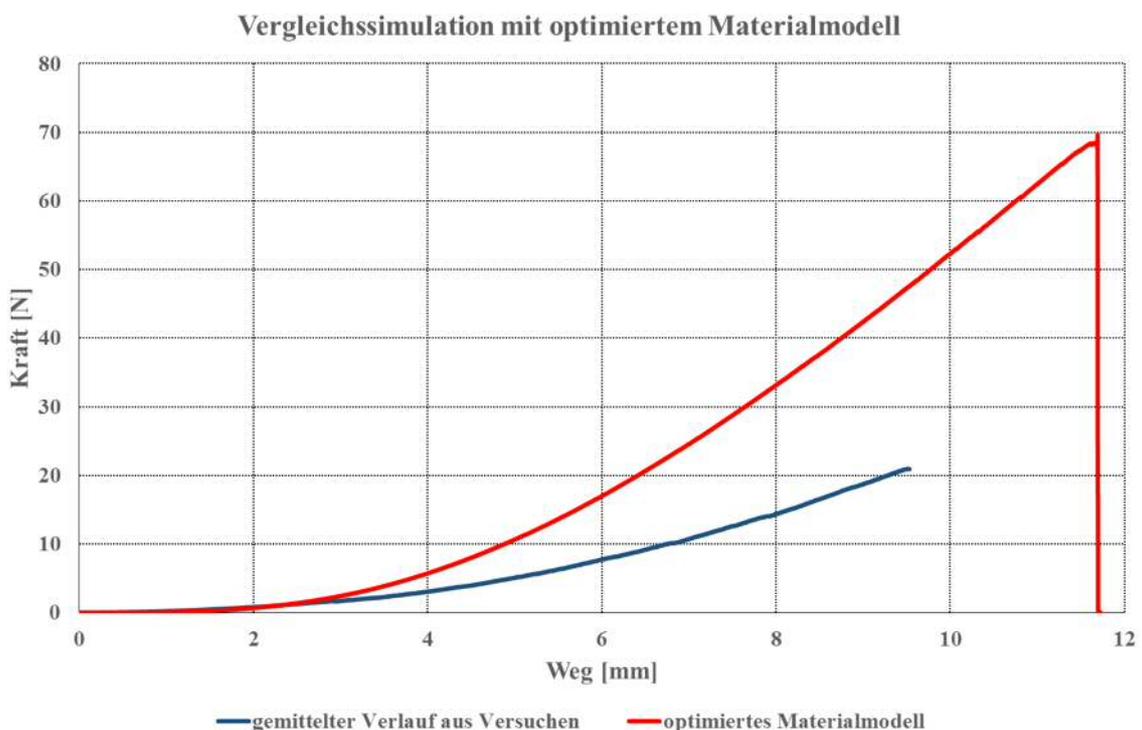


Diagramm 11 Verlauf des Puncture Penetration Test mit dem für Zugversuch optimierten Materialmodell

Zur Simulation der Kontaktbedingung zwischen Separator und Impaktor wurde ein Kontakt der Type 34 (Non Symmetric Node to Segment Contact with Edge Treatment) verwendet [20]. Um die Dicke des Separators im Kontakt zu berücksichtigen wurde eine „ADJTOL“ der halben Separatordicke von 0,011525mm eingestellt (Abbildung 12). Der Parameter „ADJTOL“ ermöglicht einen exakten Abstand von 0,011525mm zwischen Master-(Impaktor) und Slaveknoten (Separator), wie in Abbildung 13 ersichtlich.

CNTAC /	IDCTC	NTYPE						
	1	34						
NAME	Separator_Impaktor_cnt							
T1SL	T2SL	ISENS	Hcont	IEDGE				
0.	0.	0	0.02305	0				
IPCP	SLFACM	FVNL	IKFOR	PENKIN	CTFRC	TLSTIF		
==	0.	0.	0	0.				
FRICT	IDFRIC	XDMP1	ICOUFR	IDCNTPTY				
0.2	0	0.1	==	0				
IRMV	IEROD	ILEAK	IAC32	IOMIT	IFRED	DTHKPLK	ADJTOL	
0	==	0	0	==	==		0.011525	
BLANK	SEPSTR	SEPTHK						
BLANK	IPRES							
	==							
PART	1							
END								
PART	5							
END								

Abbildung 12 Einstellung für Kontaktbedingung Separator – Impaktor

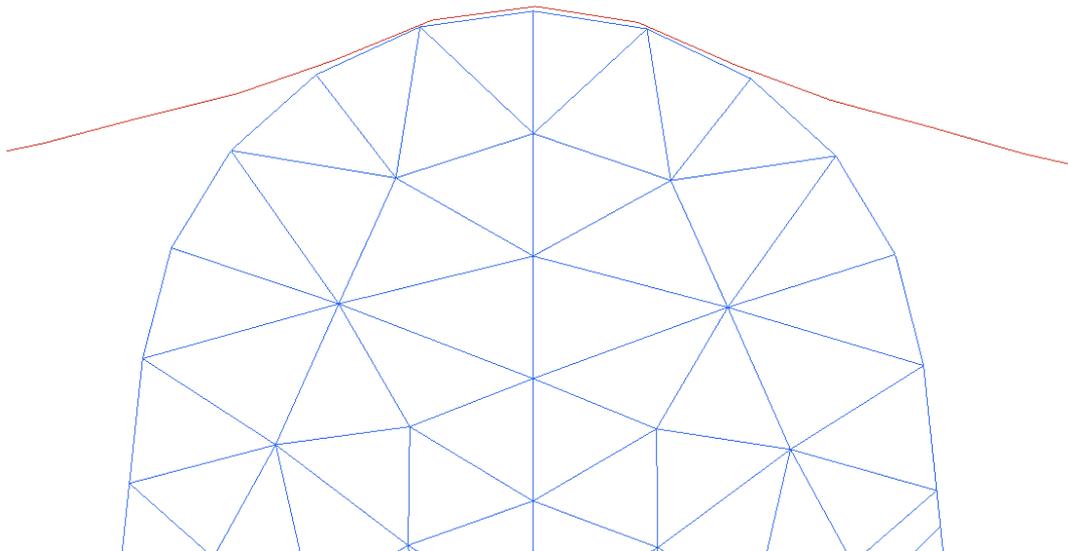


Abbildung 13 Sichtbarer Abstand zwischen Separator (rot)- und Impaktorkontur (blau) durch Parameter ADJTOL

6 FAZIT

Diese zusätzlich zur Veröffentlichung verfasste Arbeit befasst sich mit der Simulation des Separatorverhaltens unter mechanischen Belastungen. Die dadurch gewonnenen Kenntnisse fließen in das Forschungsprojekt EinBliC ein und liefern einen weiteren Input zur Steigerung der Simulationsgenauigkeit von Deformationen bei Lithium Ionen Zellen. Ein Fazit der durchgeführten mechanischen bzw. elektrochemischen Versuche kann der Veröffentlichung in Kapitel 4.7 entnommen werden.

Die rasche Adaptierung eines bereits bestehenden Materialmodells an neue Separatormaterialien bietet ein großes Maß an Flexibilität bzw. ermöglicht die einfache Durchführung von Variantenstudien. Durch das Einbinden einer Optimierungssoftware, die eine teilweise Automatisierung des Adaptierungszyklus zur Erstellung eines Materialmodells ermöglicht, ist ein großes Zeitsparpotential gegeben. Das aus dem Optimierungsprozess resultierende Materialmodell bildet im Idealfall die hinterlegten Kraft-Weg Kurven ab und ist somit anhand dieser Versuche validiert.

In dieser Arbeit wurden für den Optimierungsprozess nur die durchgeführten Zugversuche in MD, TD und unter 45° verwendet. Anschließend wurde untersucht ob mit dem resultierenden Materialmodell eine reale Simulation des ebenfalls durchgeführten Puncture Penetration Tests möglich ist. Durch den komplizierten mehrachsigen Spannungszustand des Puncture Penetration Tests ist eine realgetreue Simulation, unter Verwendung eines an Zugversuchen validierten Materialmodells, nicht möglich. Somit ist eine Integration des Puncture Penetration Tests in den Optimierungszyklus unumgänglich.

7 AUSBLICK

Eine weitere Steigerung der Simulationsgenauigkeit kann durch eine weitere Verbesserung des vorhandenen Materialmodells erreicht werden. Im folgenden Ausblick sind Verbesserungsvorschläge zur weiteren Optimierung des adaptierten Materialmodells enthalten, in Kapitel 4.7 ist der Ausblick der mechanischen bzw. elektrochemischen Untersuchungen angeführt.

Um das Materialverhalten bei unterschiedlichen Dehnraten abbilden zu können, soll die Dehnratenabhängigkeit des Materialmodells in der Optimierung berücksichtigt werden.

Durch den Einsatz einer Zweisäulenzugprüfmaschine mit Traverse, lässt sich der Maschineneinfluss auf der zur Optimierung hinterlegten gemittelten Kraft-Weg Verläufe durch genauere Versuchsergebnisse weiter reduzieren. Weiters ermöglicht eine Zugprüfmaschine, mit einer größeren verfügbaren Prüfraumhöhe, die Verwendung einer einheitlichen Probenabmessung.

Diese Arbeit liefert keine Aufschlüsse über wirtschaftliche Aspekte, jedoch sind auch diese bei der Auswahl von Separatoren mitentscheidend. Für zukünftige Arbeiten empfiehlt sich daher ebenfalls die Berücksichtigung wirtschaftlicher Faktoren, wie etwa Verarbeitbarkeit, Produktionskosten, Rohmaterialpreis etc.

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 Aufbau Lithium-Ionen Zelle [6].....	1
Abbildung 2 Lithium-Ionen Zelle Lade- bzw. Entladevorgang [22]	2
Abbildung 3 Vernetzter Separator für Zugversuch in MD	36
Abbildung 4 Vernetzter Separator für Zugversuch in TD.....	37
Abbildung 5 Vernetzter Separator für Zugversuch unter 45°	37
Abbildung 6 Vernetzter Separator und Prüfpaktör für Puncture Penetration Test	38
Abbildung 7 Skizze Berechnung Elementzeitschritt [20]	40
Abbildung 8 Definierte Parameter in LS-Opt (mit fiktiven Werten)	46
Abbildung 9 LS-Opt Optimierungsmodell.....	47
Abbildung 10 Standardeinstellungen LS-Opt.....	47
Abbildung 11 Design Space der einzelnen definierten Parameter in LS-Opt	48
Abbildung 12 Einstellung für Kontaktbedingung Separator – Impaktör	51
Abbildung 13 Sichtbarer Abstand zwischen Separator (rot)- und Impaktörkontur (blau) durch Parameter ADJTOL.....	51
Abbildung 14 Im Trockenverfahren hergestellter Separator [22].....	59
Abbildung 15 Im Nassverfahren hergestellter Separator [22]	59
Abbildung 16 Herstellungsprozess nach dem Trockenverfahren [22]	59
Abbildung 17 Im Trockenverfahren hergestellter Separator, (a) vor dem Streckprozess, (b) nach dem Streckprozess [22]	59
Abbildung 18 Herstellprozess nach dem Nassverfahren [22]	60
Abbildung 19 Im Nassverfahren hergestellter Separator [22]	60
Abbildung 20 Schnittansicht Multilayerseparator [27]	60
Abbildung 21 Schnittansicht Vliesstoffseparator [28].....	61
Abbildung 22 Aufbau Kompositseparator [6].....	61
Abbildung 23 Weltkarte Standorte Separatorhersteller [29]	62
Abbildung 24 Aufbau Zugversuch [1]	63
Abbildung 25a Aufbau Puncture Penetration Test, Abbildung 25b Aufbau mixed Penetration Test [11]	64
Abbildung 26 Aufbau Coupled Penetration Test [11]	65
Abbildung 27 Zugrichtungen der Zugversuche	67
Abbildung 28 Eingespannter Separator in Zugprüfmaschine vor dem Test.....	68
Abbildung 29 Vliesstoffseparator nach dem Zugversuch mit Bruch in der Probenmitte	69
Abbildung 30 gefertigte Bauteile für Puncture Penetration Test: Aufspannplatte, genormter Prüfpaktör, Adapter (v. l. n. r.)	70
Abbildung 31 Versuchsaufbau des Puncture Penetration Tests	71
Abbildung 32 Mikroporöser Polymerseparator nach dem Puncture Penetration Test mit Loch in Probenmitte.....	71
Abbildung 33 Nyquist-Plot einer Impedanzmessung [30].....	73
Abbildung 34 Schnitt durch Versuchsaufbau Impedanzmessung	74
Abbildung 35 Gehäuse für Impedanzmessung	74
Abbildung 36 Gehäuse für Impedanzmessung mit eingelegter Glasfritte und Gummidichtung	74
Abbildung 37 Anschlusschema Impedanzmessung	75
Abbildung 38 Zusammenhänge bei der Impedanzmessung in EC-Lab [31]	76
Abbildung 39 Spezifikationen Nordic Kraftmessdose [32]	79
Abbildung 40 Ausführungsvarianten Nordic Kraftmessdose [32]	80

9 TABELLEN- FORMEL- UND DIAGRAMMVERZEICHNIS

9.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Erhaltenes Separatorprobenmaterial.....	4
Tabelle 2 Simulationsparameter Zugversuch.....	39
Tabelle 3 Simulationsparameter Puncture Penetration Test	39
Tabelle 4 Festgelegte Parameter und deren Funktion.....	46
Tabelle 5 Separatorhersteller und deren Erzeugnisse	62
Tabelle 6 Übersicht wichtiger Separatoreigenschaften und Zielparameter [6].....	66
Tabelle 7 Phasenlage ohmscher Widerstand, Kapazität und Induktivität.....	73
Tabelle 8 Versuchsparameter Impedanzmessung.....	76
Tabelle 9 Übersicht über durchgeführte Versuche bzw. vorhandene Auswertungen	77

9.2 Formelverzeichnis

Formel 1 Berechnung Elementzeitschritt [20].....	40
Formel 2 Berechnung totale Energie PamCrash [20]	40
Formel 3 Wechselspannung [18]	72
Formel 4 Wechselstrom [18].....	72
Formel 5 Impedanz [18].....	72

9.3 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1 Gemittelte Kraft-Weg Verlauf in TD.....	41
Diagramm 2 Gemittelte Kraft-Weg Verlauf in MD.....	41
Diagramm 3 Gemittelte Kraft-Weg Verlauf in 45°	42
Diagramm 4 Vergleich Versuch Simulation in TD.....	43
Diagramm 5 Vergleich Versuch Simulation in MD.....	43
Diagramm 6 Vergleich Versuch Simulation in 45°	44
Diagramm 7 Vergleich Versuch Simulation Puncture Penetration Test.....	44
Diagramm 8 Verlauf in TD nach Optimierung.....	49
Diagramm 9 Verlauf in MD nach Optimierung.....	49
Diagramm 10 Verlauf in 45° nach Optimierung.....	50
Diagramm 11 Verlauf des Puncture Penetration Test mit dem für Zugversuch optimierten Materialmodell	50
Diagramm 12 Verlauf des elektrischen Widerstands beim Thermal Shutdown eines Multilayer-Separators [14]	66
Diagramm 13 Zusammenhänge Impedanzmessung.....	72
Diagramm 14 Trade-Off elektrochemische vs. mechanische Performance bezogen auf μm	78

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Jianchao Chen, Yongda Yan, Tao Sun, Yue Qi, Xiaodong Li, Deformation and fracture behaviors, of microporous polymer separators for lithium ion batteries, RSC Adv., 2014, 4, 14904
- [2] Pankaj Arora, Zhenging (John) Zhang, Battery Separators, Chem. Rev. 2004, 104, 4419-4462
- [3] Richard S. Baldwin, William R. Bennett, Eunice K. Wong, MaryBeth R. Lewton, Megan K. Haris, Battery Separator Characterication and Evaluation Procedures for NASA's Advanced Lithium-Ion Batteries, NASA/TM-2010-216099
- [4] Sheng Shui Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, J. Power Sources 164 (2007) 351-364
- [5] K. Prasanna, Chang Woo Lee, Physical, thermal, and electrochemical characterization of stretched polyethylene separators for application in lithium-ion batteries, J Solid State Electrochem (2013) 14:1377-1382
- [6] Xiaosong Huang, Separator technologies for lithium-ion batteries, J Solide State Electrochem (2011) 15:649-662
- [7] Richard S. Baldwin, Monica Guzik, Michael Skierski, Properties and Performance Attributes of Novel Co-extruded Polyolefin Battery Separator Materials, NASA/TM-2011-216979/PART1
- [8] Christopher J. Orendorff, The role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety, The Electrochemical Society Interface, Summer 2012
- [9] A123 Systems, Online im Internet: <http://www.a123systems.com/prismatic-cell-amp20.htm>, Stand 13. 01. 2015
- [10] Jeanette Hasenberger, Mechanische Charakterisierung eines Separators für Li-Ionen Zellen zur Generierung eines Materialmodells für die FE-Crashberechnung, Graz 2014
- [11] Jianchao Chen, Tao Sun, Yue Qi, Xiaodong Li, A coupled Penetration-Tension Method for Evaluating the Reliability of Battery Separators, ECS Electrochemistry Letters, 3 (6) A41-A44 (2014)
- [12] ASTM F1306-90(2008)e1, Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org, DOI: 10.1520/F1306-90R08E01
- [13] ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org, DOI: 10.1520/D0882-12
- [14] Richard S. Baldwin, Properties and Performance Attributes of Novel Co-extruded Polyolefin Battery Separator Materials, NASA/TM-2013-216979/PART2
- [15] Yong Nam Jo, T. Subburaj, Hyun Il Kim, Bong Soo Jin, Chang Woo Lee, Electrochemical and morphological properties of separator induced by different stretching ratio, Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 13, Special. 2, pp. s312-s314, 2012

- [16] Tyler DuBeshter, Puneet K. Sinha, Alex Sakars, Gerald W. Fly, Jacob Jorne, Measurement of Tortuosity and Porosity of Porous Battery Electrodes, 2014, DOI: 10.1149/2.073404jes
- [17] Evonik Separion Datasheet, 07.2014
- [18] Dominik Moosbauer, Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien, urn:nbn:de:bvb:355-epub-187579
- [19] Reiner Korthauer, Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, 2013, DOI 10.1007/978-3-642-30653-2
- [20] ESI PamCrash Manual, Version 2012
- [21] Denis Kramer, Stefan A. Freunberger, Reto Flückinger, Ingo A. Schneider, Alexander Wokaun, Felix N. Büchi, Günther G. Scherer, Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers
- [22] Hun Lee, Meltem Yanilmaz, Ozan Toprakci, Kun Fu, Xiangwu Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, DOI: 10.1039/c4ee01432d
- [23] Michael J. Martínez, Sirivatch Shimpalee, J. W. Van Zee, Measurement of MacMullin Numbers for PEMFC Gas-Diffusion Media, 2008, DOI: 10.1149/1.3005564
- [24] Silke M. Lipp, Erstellung eines mechanischen Simulationsmodelles einer Batteriezelle mit dem expliziten FE-Code PAM-Crash, Graz 2013
- [26] Elmarco Nano for Life, Online im Internet: <http://www.elmarco.com/application-areas/battery-separators>, Stand: 13. 01. 2015
- [27] Celgard Trilayer Polypropylene/Polyethylene (PP/PE/PP), Online im Internet: <http://www.celgard.com/trilayer-pp.aspx>, Stand: 13. 01. 2015
- [28] Freudenberg Vliesstoffe, Online im Internet: <http://www.freudenberg-nw.com/de/solutions/Pages/Battery.aspx>, Stand: 13. 01. 2015
- [29] Inkata Maps, Online im Internet: <http://maps.inkata.com/project/map/i/11990>, Stand: 13. 01. 2015
- [30] Ruhr Uni Bochum, Online im Internet: <http://www.atp.ruhr-uni-bochum.de/rt1/syscontrol/node22.html>, Stand: 13. 01. 2015
- [31] EC-Lab Software: Techniques and Applications, Online im Internet: <http://www.egr.msu.edu/~scb-group-web/blog/wp-content/uploads/2012/07/EC-Lab-software-Techniques-and-Applications-manual.pdf>, Version: 10.1x-February 2011, Stand: 10. 12.2014
- [32] Nordic Kraftmessdose Datenblatt, Online im Internet: http://www.ntt.dk/tctn-9110_280505.pdf, Stand: 25. 11. 2014
- [33] Projektbeschreibung Forschungsprojekt EinBliC, Online im Internet: <http://www2.ffg.at/verkehr/projektpdf.php?id=1115>, Stand: 28. 12. 2014
- [34] LS-OPT User's Manual, April 2013, Version 5.0
- [35] TU Dresden Fakultät Maschinenwesen, Online im Internet: https://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/ifww/professuren/prof_fuer_ww_und_biomat/lehre/ww_praktika/zug, Stand: 13. 01. 2015
- [36] LS-Opt Seminare, Online im Internet: <http://www.dynamore.de/de/fortbildung/seminare/optimization-de/ls-opt>, Stand: 14. 01. 2015

[37] Claus Uwe Matzer, Untersuchung zur Darstellung interner Kurzschlüsse von HV-Batteriezellen, Graz 2013

[38] Cecilia Poletti, Lankford-Coefficient, 2007

[39] Shriram Santhanagopalan, Zhengming (John) Zhang, Separators for Rechargeable Batteries, Springer, 2013, DOI 10.1007/978-1-4614-5791-6_6

11 ANHANG

11.1 Separatortypen

Grundsätzlich werden Separatoren anhand ihres Herstellungsverfahrens unterschieden. Die am meisten verwendeten Separatortypen sind dabei mikroporöse Polymermembrane, Vliesstoffe und Kompositmaterialien [6].

Durch die verschiedenen Herstellungsmöglichkeiten ergeben sich Unterschiede für mechanische, chemische und elektrochemische Eigenschaften. [2], [4]

11.1.1 Mikroporöse Polymermembrane:

Diese Separatoren werden im Nass- oder Trockenverfahren hergestellt und sind der am meisten verwendete Separatortyp (Abbildung 14 bzw. 15).

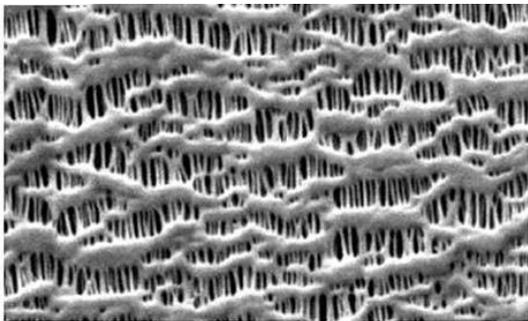


Abbildung 14 Im Trockenverfahren hergestellter Separator [22]

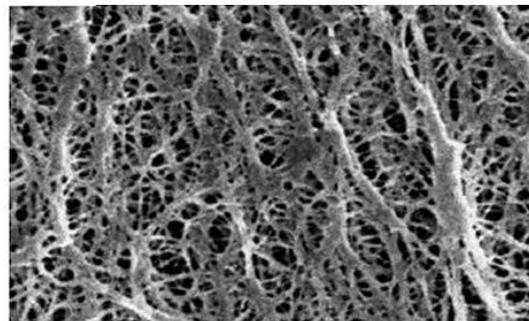


Abbildung 15 Im Nassverfahren hergestellter Separator [22]

Separatoren welche im Trockenverfahren hergestellt wurden, werden nach dem Extrusionsprozess in einer Richtung gestreckt wodurch die Poren geöffnet werden (Abbildung 16). Bedingt durch diesen Reckprozess besitzen diese Separatoren schlitzförmige Poren und weisen ein anisotropes Werkstoffverhalten auf (Abbildung 17). [2], [6], [22]

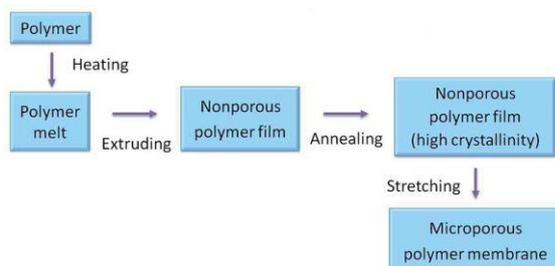


Abbildung 16 Herstellungsprozess nach dem Trockenverfahren [22]

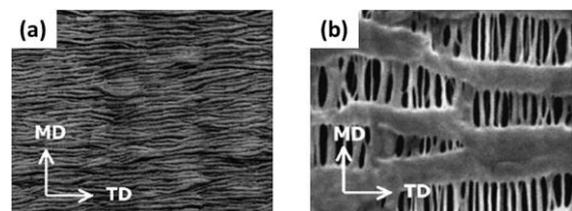


Abbildung 17 Im Trockenverfahren hergestellter Separator, (a) vor dem Streckprozess, (b) nach dem Streckprozess [22]

Bei der Herstellung im Nassverfahren werden Additive zusammen mit dem Grundmaterial zu einer nicht porösen Folie extrudiert, wobei die Additive nach dem Extrusionsprozess wieder aus dem Material heraus gelöst werden (Abbildung 18). Im Anschluss daran erfolgt zur Porenöffnung der mikroporösen Struktur ein Reckprozess in zwei Richtungen, wodurch sich kugelförmige Poren und ein annähernd isotropes Werkstoffverhalten ergeben (Abbildung 19). [2], [19], [22]

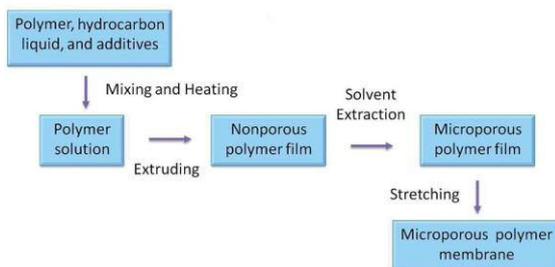


Abbildung 18 Herstellprozess nach dem Nassverfahren [22]

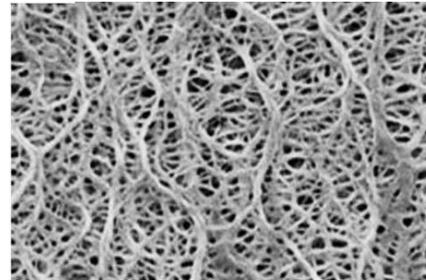


Abbildung 19 Im Nassverfahren hergestellter Separator [22]

Um thermische Überlastung (Thermal Runaway) bei Beschädigung des Separators oder Überladung zu vermeiden, wurden spezielle Multilayer Separatoren entwickelt. Dabei werden zwei Materialien mit unterschiedlicher Schmelztemperatur, meist Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP), im Trockenverfahren gleichzeitig extrudiert und anschließend zu einer Folie laminiert (Abbildung 20). [4], [14], [19]

Bei Erreichen einer kritischen Temperatur (in der Regel ca. 135°C) schmilzt PE und verschließt die Poren des PP Trägermaterials wodurch die chemische Reaktion der Batterie gestoppt wird, dieser Vorgang ist irreversibel wodurch die Batterie bzw. der Separator anschließend unbrauchbar ist. [14], [19]

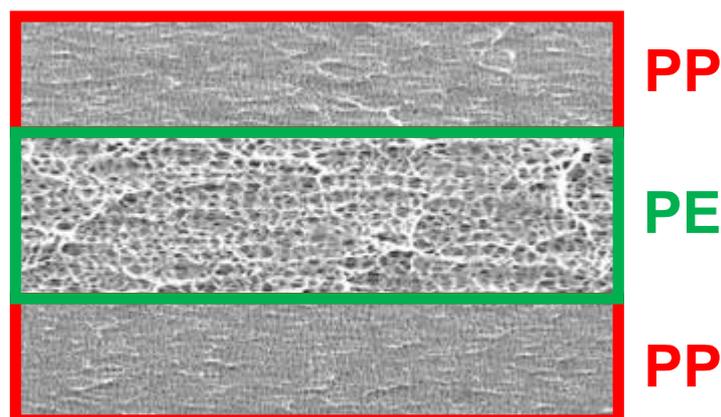


Abbildung 20 Schnittansicht Multilayerseparator [27]

Bei raschem Anstieg der Temperatur über die Schmelztemperatur von PP schmilzt auch das Trägermaterial und der Thermal Runaway kann in der Regel nicht mehr verhindert werden. [4], [6], [14]

11.1.2 Vliesstoffe:

Vliesstoffseparatoren besitzen zum Teil ein annähernd isotropes Materialverhalten. Dieses Herstellungsverfahren ermöglicht eine preiswerte Herstellung von Separatoren mit hoher Porosität und großen Poren, wodurch die Festigkeit im Vergleich zu Polymerseparatoren sinkt (Abbildung 21). [4], [22]



Abbildung 21 Schnittansicht Vliesstoffseparator [28]

11.1.3 Kompositmaterialien:

Sie besitzen meist ähnliche Grundmaterialien wie Vliesstoffseparatoren, zur Verbesserung der elektrochemischen bzw. thermischen Eigenschaften werden Zusatzstoffe bzw. Additive wie etwa Keramik verwendet (Abbildung 22). [4], [6]

Durch diese Additive kann die Temperaturbeständigkeit bzw. die Benetzbarkeit verbessert werden. [2], [6], [19]

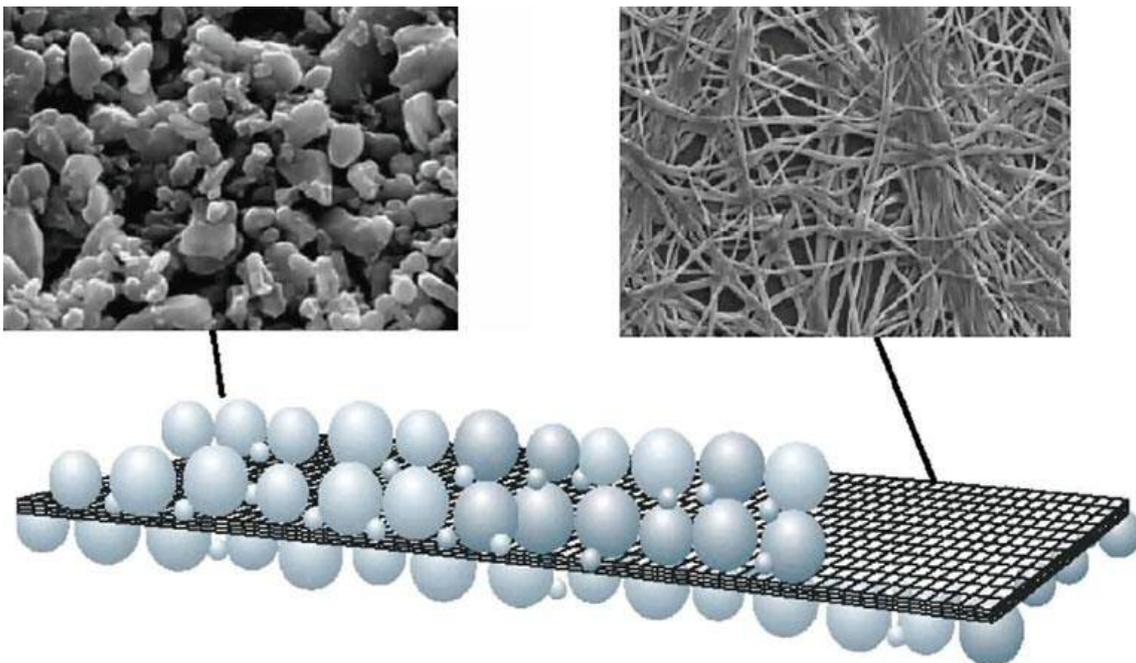


Abbildung 22 Aufbau Vliesstoff-Kompositseparator [6]

11.2 Separatorhersteller

Weltweit gibt es viele Hersteller von Separatoren, die meisten sind jedoch außerhalb Europas zu finden. In Tabelle 5 sind die bekanntesten Separatorhersteller samt Firmensitz und deren Erzeugnisse aufgelistet.

Tabelle 5 Separatorhersteller und deren Erzeugnisse

Hersteller	Erzeugnisse	Firmensitz
Asahi Kasei	Mikroporöse Polyolefine	Japan, Chiyoda
Celgard	Mikroporöse Polyolefine (Separatoren für Spezialanwendungen erhältlich)	USA, Charlotte
DuPont	-	USA, Wilmington
Entek	Mikroporöse Polyolefine	USA, Lebanon
Exxon Mobile		USA, Irving
Evonik Industries	Vliesstoffe, Kompositmaterialien	Deutschland, Essen
Freudenberg	Vliesstoffe	Deutschland, Weinheim
SK Energy	-	Süd Korea, Seoul
Targray	Mikroporöse Polyolefine	Kanada, Kirkland
Toray	Mikroporöse Polyolefine	Japan, Chūō
UBE Industries Inc.	Mikroporöse Polyolefine	Japan, Minato

In der anschließenden Weltkarte sind die Hauptsitze der einzelnen Hersteller eingetragen (Abbildung 23).



Abbildung 23 Weltkarte Standorte Separatorhersteller [29]

11.3 Separator Prüfverfahren

Grundsätzlich unterscheidet man mechanische, thermische und elektrochemische Prüfverfahren.

Da die obere Temperaturgrenze für dieses Projekt mit maximal 130°C festgelegt wurde und dies ebenfalls die Grenztemperatur ist, d. h. noch keine Löcher thermischen Ursprungs in gebräuchlichen Separatoren zu erwarten sind, wurde der Focus der Arbeit auf die Untersuchung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften gelegt. [19]

11.3.1 Untersuchung - mechanische Eigenschaften:

Zur Evaluierung der mechanischen Eigenschaften werden meist Zugversuche bzw. Penetrations Tests verwendet, weiters sind auch Kombinationen von Tests aus den verschiedenen Bereichen möglich, wie etwa der Mixed Penetration Test.

▪ Zugversuch – Tensile Test ASTM D882

Zur Untersuchung der Materialeigenschaften in Maschinenrichtung (MD) und in Querrichtung (TD) werden Zugversuche entlang dieser Achsen durchgeführt (Abbildung 24). Das Separatormaterial wird dabei meist mit einem scharfen Skalpell und einem Lineal zugeschnitten. Dadurch wird ein gerader, faltenfreier und glatter Schnitt erreicht, wodurch Fehlstellen entlang der Schnittkante effektiv vermieden werden.

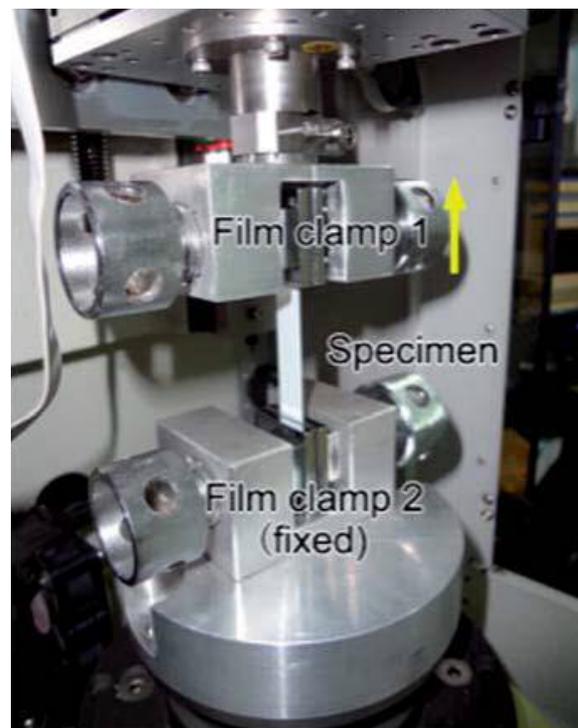


Abbildung 24 Aufbau Zugversuch [1]

In den meisten Fällen wird die amerikanische ASTM D882 Norm verwendet, in der alle Informationen bezüglich Probengeometrie und Prüfgeschwindigkeit enthalten sind. [13]

Bei diesem Versuch wird Zugkraft und Weg über eine Kraftmessdose bzw. Wegmesseinrichtung erfasst und anschließend ausgewertet.

▪ Penetrations Test – Puncture Penetration Test:

Beim Puncture Penetration Test wird der Separator in eine Aufspannvorrichtung eingespannt und mit einem genormten Prüfpunkt durchstoßen. Dieser Versuch wird verwendet um den Einfluss spitzer Dendriten bzw. das Eindringen spitzer Gegenstände in die Batterie zu untersuchen (Abbildung 25a). [6], [11]

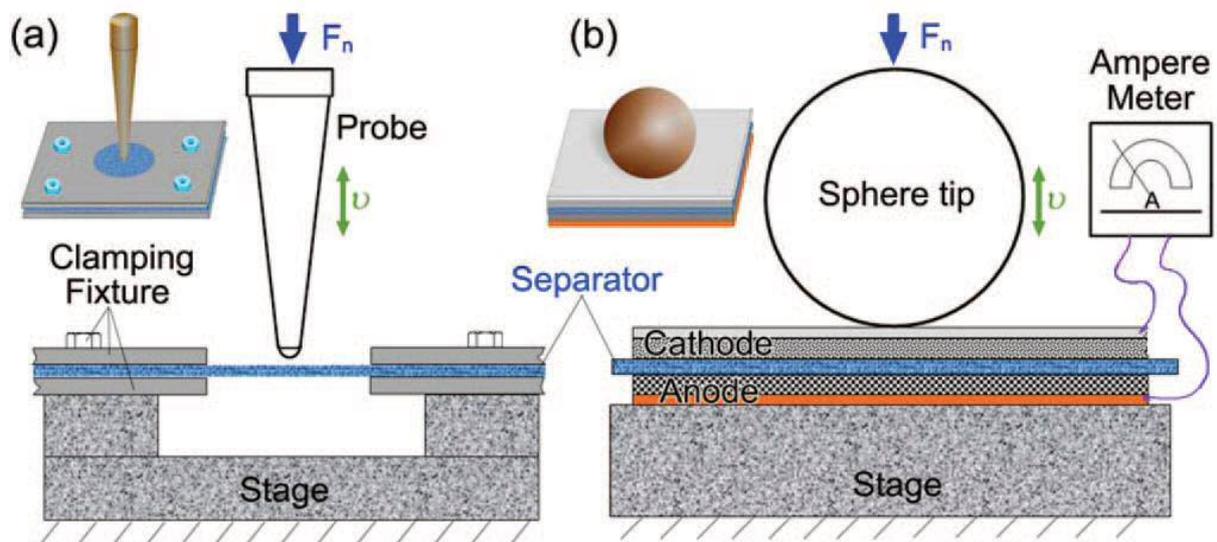


Abbildung 25a Aufbau Puncture Penetration Test, Abbildung 25b Aufbau mixed Penetration Test [11]

Dabei wird in den meisten Fällen die amerikanische ASTM F1306 Norm verwendet, die alle notwendigen Informationen bezüglich Probengeometrie und Prüfgeschwindigkeit enthält. [12]

Auch bei diesem Versuch wird die Kraft über eine Kraftmessdose bzw. der Verfahrensweg über eine Wegmesseinrichtung erfasst und anschließend ausgewertet.

▪ Mixed Penetration Test.

Das Anoden-Separator-Kathoden Sandwich wird mit einer Kugel zusammen gedrückt, wobei die Kraft auf die Kugel und der Widerstand zwischen Anode und Kathode gemessen werden (Abbildung 25b). Bei intaktem Separator, d. h. wenn keine Löcher in der Separatoroberfläche vorhanden sind, ist der Widerstand unendlich. Bei zunehmender Kraft ist plötzlich ein deutliches Abfallen des Widerstandes zu beobachten, was ein Loch im Separator signalisiert. [11], [37]

▪ Coupled Penetration Test

Dieser Versuch ermöglicht ebenfalls eine kombinierte Untersuchung der mechanischen bzw. elektrischen Eigenschaften.

Der Separator wird dabei bis auf ein bestimmtes Spannungs/Dehnungs Verhältnis gedehnt. Im Anschluss daran wird das Anoden-Separator-Kathoden Sandwich wieder mit einer Kugel zusammen gepresst und der Widerstand zwischen den Elektroden mit einem Ohmmeter gemessen (Abbildung 26). Ein Kurzschluss ist dabei wieder durch ein Abfallen des Widerstandes zwischen den Elektroden zu erkennen. [11]

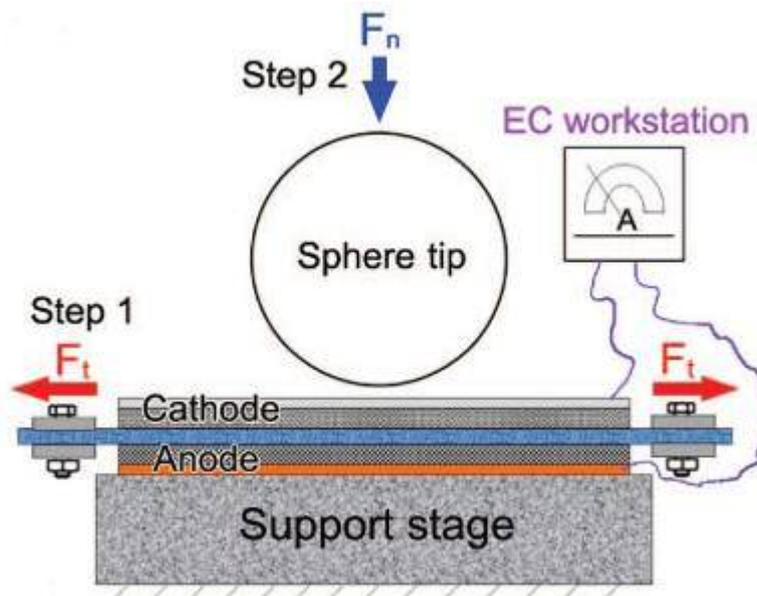


Abbildung 26 Aufbau Coupled Penetration Test [11]

Die Versuchsdurchführung gestaltet sich dabei schwieriger verglichen mit Tensile bzw. Puncture Penetration Test. Vliesstoffe bzw. mikroporöse Polymermembrane weisen ein stark unterschiedliches Verhalten ihrer Zugeigenschaften auf, was einen direkten Vergleich verschiedener Separatortypen durch diesen Versuch erschwert, da eine zu große Vorstreckkraft Schäden in Vliesstoffseparatoren verursachen können. [11]

11.3.2 Untersuchung - elektrochemische Eigenschaften:

Zur Beurteilung der elektrochemischen Eigenschaften werden meist Kennzahlen aus Versuchen abgeleitet. So gibt zum Beispiel die Gurley Zahl die Zeitdauer an die benötigt wird bis ein bestimmtes Volumen an Luft durch den Separator strömt, was eine Analogie zu der durch den Separator strömenden Ionen darstellt (Tabelle 6). [6], [19]

Tabelle 6 Übersicht wichtiger Separatoreigenschaften und Zielparameter [6]

Parameter	Goal	Test method
Sales price [\$/m ²]	≤1,00	
Thickness [μm]	≤25	ASTM D5947-96, ASTM D2103
MacMullin number	≤11	N/A
Gurley [s/10 cm ³]	<35	ASTM D726
Wettability	Complete wet out in typical battery electrolyte	N/A
Chemical stability	Stable in battery for 10 years	N/A
Pore size [μm]	<1	ASTM E128-99
Puncture strength	>300 g/25,4μm	ASTM F1306-90 ASTM D3763
Thermal stability	<5% shrinkage at 200°C	ASTM D1204
Purity	<50 ppm H ₂ O	N/A
Tensile strength	<2% offset at 1,000 psi	ASTM D882-00
Skew [mm/m]	<2	N/A
Pin removal	Easy removal from all major brands of winding machines	N/A
Melt integrity	≥200°C	Thermal-mechanical analysis

11.3.3 Untersuchung - thermische Eigenschaften

Zur Ermittlung der thermischen Eigenschaften werden Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt. Dabei wird z. B.: die Wärmedehnung des Separatormaterials bei höheren Temperaturen ermittelt und ausgewertet.

Zur Untersuchung der Shutdown Funktion von Multilayer Separatoren wird der Widerstand, bei ständig steigenden Temperaturen gemessen. Bei ca. 135°C setzt Thermal Shutdown bei den meisten Multilayer Separatoren ein, was durch einen deutlichen Anstieg des Widerstandes und einem Aussetzen der chemischen Reaktion erkennbar ist. Bei weiterer Steigerung der Temperatur verliert der Separator seine mechanische Festigkeit und der Widerstand beginnt wieder zu sinken (Diagramm 12). [3], [5], [7], [14]

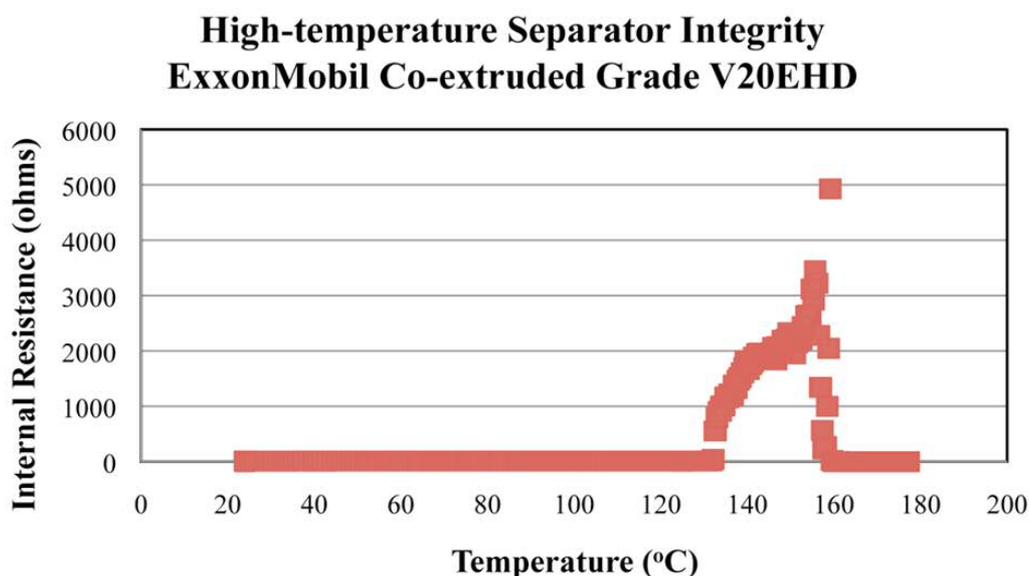


Diagramm 12 Verlauf des elektrischen Widerstands beim Thermal Shutdown eines Multilayer-Separators [14]

11.4 Durchgeführte Versuche

Basierend auf den Ergebnissen der Literaturrecherche wurde zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften ein Tensile Test (ASTM D882) bzw. ein Puncture Penetration Test (ASTM F1306) durchgeführt. Zur Beurteilung der elektrochemischen Eigenschaften wurde, in Absprache und Unterstützung mit dem ICTM Institut, eine Impedanzmessung gewählt.

Im folgenden Abschnitt sind Zusatzinformationen zu den Versuchen bzw. zur Versuchsdurchführung zu finden, Ergebnisse und weitere Informationen sind Kapitel 4 zu entnehmen.

11.4.1 Tensile Test

Zur Untersuchung des Werkstoffverhaltens in Maschinenrichtung (MD), Querrichtung (TD) und unter 45° wurden Zugversuche entlang dieser Achsen durchgeführt (Abbildung 27). Diese Versuche wurden in Anlehnung an ASTM D882 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting) an der hauseigenen Zugprüfmaschine (ZPM) durchgeführt [13].

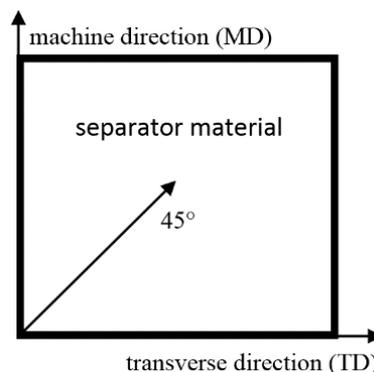


Abbildung 27 Zugrichtungen der Zugversuche

Zur Datenerfassung wurde die zur ZPM erhältliche Software verwendet und die gemessenen Daten auf einem Laptop gespeichert. Als Kraftaufnehmer wurde eine Nordic Kraftmessdose mit einem Messbereich von 0 bis 100N verwendet.

Verwendete Geräte:

- Zugprüfmaschine
- Pneumatische Spannbacken
- Kraftmessdose Nordic (Datenblatt im Anhang Kapitel 11.6)
- Laptop
- Waage
- Geregelter Ofen

Die entsprechend zugeschnittenen Porbmaterialien wurden für 40h bei 25°C in Ersatzelektrolyt eingelegt.

Als Ersatzelektrolyt wurde ein Gemisch aus Diethylcarbonat (DEC) und Ethylencarbonat (EC) mit einem Masseverhältnis von 7:3 verwendet. Um ein rasches lösen des Feststoffs (Ethylencarbonat) zu gewährleisten, wurde das Gemisch in einem auf 80°C geregelten Ofen angerührt. Dieser Elektrolyt bildet eine mögliche Basis in der Elektrolytherstellung für Lithium-Ionen Batterien und spiegelt somit den Einfluss des Elektrolyten auf den Separator wieder. [18], [37]

▪ **Versuchsdurchführung:**

Die in Ersatzelektrolyt eingelegten Probematerialien wurden, um den Separator nicht zu beschädigen, mit einer stumpfen Kunststoffpinzette entnommen und in die Zugprüfmaschine eingelegt. Bei der Entnahme des Separatormaterials ist besonders darauf zu achten, dass keine Knicke bzw. Falten entstehen und eine Vorschädigung des Materials auf jeden Fall vermieden wird.

Das entnommene Separatormaterial wird mittels pneumatischen Spannbacken in der Zugprüfmaschine befestigt. Um eine Beschädigung des Materials durch die rauen Spannbacken zu vermeiden, wurden die Backen mit einem Kunststoffband abgeklebt, wodurch ein Bruch in Probenmitte gewährleistet ist.

Beim Einspannen des Probenmaterials ist darauf zu achten, dass dieses straff und exakt in Zugrichtung eingespannt wird. Durch schiefes Einspannen des Probenmaterials wirkt auf den Separator neben der einachsigen Zugbeanspruchung auch eine Scherbeanspruchung (mehrachsiger Spannungszustand), welche das Messergebnis verfälscht. Es wurde daher das Probematerial zuerst in der oberen Spannbacke befestigt, im Anschluss daran wurde von der Maschine der eingestellte Klemmabstand von 30mm bzw. 70mm angefahren und das Material in der unteren Spannbacke geklemmt.



Abbildung 28 Eingespannter Separator in Zugprüfmaschine vor dem Test

Nach Einstellung der gewünschten Zuggeschwindigkeit (genormte Prüfgeschwindigkeit bzw. 250mm/min) erfolgt der Start der Messung und Datenaufzeichnung direkt über die ZPM-Software. Bei Erreichen des maximalen Verfahrweges werden die Datenaufzeichnung und Messung automatisch beendet (Abbildung 28).

Die Auswertung der gemessenen Kraft-Weg Kurven erfolgte, nach einer Datenkonvertierung von *.bin zu *.txt mit Hilfe der ZPM-Software, in Microsoft Excel mit Kraft-Weg bzw. Sigma-Epsilon Diagrammen. In Abbildung 29 ist ein Separator nach einem durchgeführten Zugversuch abgebildet.



Abbildung 29 Vliesstoffseparator nach dem Zugversuch mit Bruch in der Probenmitte

11.4.2 Puncture Penetration Test

Zur Durchführung des Puncture Penetration Tests nach ASTM F1306 (Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates) wurde der Versuchsaufbau in Anlehnung an diese Norm konstruiert [12]. Es konnte der gleiche Versuchsaufbau wie beim Tensile Test verwendet werden, jedoch wurde anstatt der pneumatischen Spannbacken das konstruierte Spannelement und der genormte Prüfimpaktor verwendet.

▪ Konstruktion Versuchsaufbau

Basierend auf den Geometrieangaben der Norm konnte der Prüfimpaktor in Catia V5 erstellt und anschließend zusammen, mit einem ebenfalls konstruierten Adapter zur Befestigung der Kraftmessdose, gefertigt werden.

Eine ebenfalls in Catia V5 konstruierte Aufspanvorrichtung dient zur Befestigung des Separators während des Versuchs. Der Separator wird dazu zwischen zwei planen Flächen eingelegt welche anschließend verschraubt werden und den Separator somit befestigen.

Ein zusätzlich konstruierter Untersatz vermeidet eine harte Kollision zwischen Impaktor und Grundplatte bei besonders elastischen Materialien.

Gefertigte Bauteile (Abbildung 30):

- Impaktor (Maße in ASTM F1306)
- Adapter zur Befestigung (Fertigungszeichnung im Anhang, Kapitel Fertigungszeichnungen 11.7)
- Aufspanplatte (Fertigungszeichnung im Anhang, Kapitel 11.7)

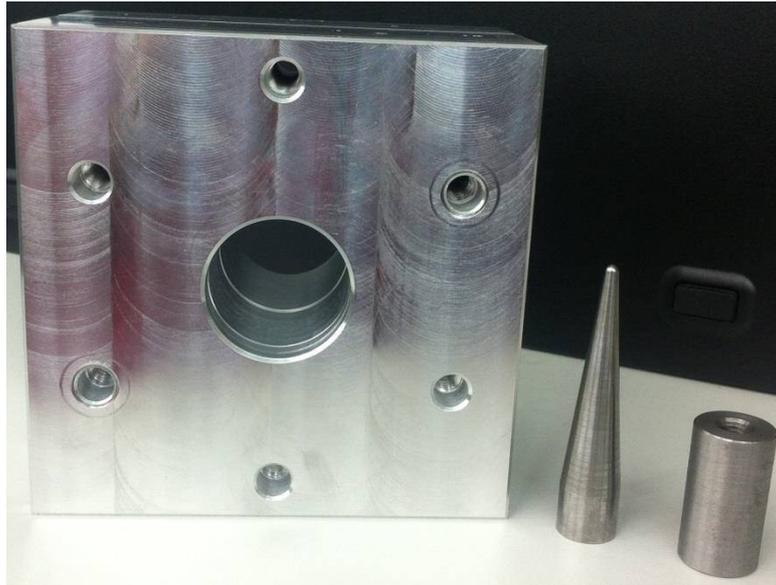


Abbildung 30 gefertigte Bauteile für Puncture Penetration Test: Aufspannplatte, genormter Prüfmessdose, Adapter (v. l. n. r.)

Für die Fertigung der einzelnen Bauteile sind die erstellten Konstruktionsdaten als Step-Dateien, für die anschließende CNC-Fertigung, gespeichert worden.

verwendete Geräte:

- Zugprüfmaschine
- Aufspannplatte
- Genormter Prüfmessdose
- Kraftmessdose Nordic (Datenblatt im Anhang Kapitel 11.6)
- Laptop
- Waage
- Geregelter Ofen

▪ **Versuchsdurchführung**

Die Probenvorbereitung, Entnahme und Hinweise des Tensile Tests gelten ebenfalls für den Puncture Penetration Test.

Das aus dem Elektrolytbad entnommene Probenmaterial wird anschließend straff und faltenfrei in die Aufspannvorrichtung eingelegt und der Versuch gestartet (Abbildung 31).



Abbildung 31 Versuchsaufbau des Puncture Penetration Tests

Nach Einlegen der Aufspannvorrichtung samt Separator in die Zugprüfmaschine wird der Impaktor möglichst nahe über dem Separator platziert und anschließend der Versuch über die ZPM-Software gestartet.

Die dabei gemessenen Daten werden im Anschluss konvertiert, in Microsoft Excel importiert und dort mittels Kraft-Weg bzw. Sigma-Epsilon Diagrammen ausgewertet.

In Abbildung 32 ist ein Separator nach durchgeführtem Puncture Penetration Test abgebildet.



Abbildung 32 Mikroporöser Polymerseparator nach dem Puncture Penetration Test mit Loch in Probenmitte

11.4.3 Impedanzmessung

Zur Beurteilung der elektrochemischen Eigenschaften des Separatormaterials wurde eine Impedanzmessung, unter Rücksprache und Unterstützung des ICTM-Institutes, gewählt. Dabei wird die Ionendurchlässigkeit durch den Separator zur Beurteilung der elektrochemischen Performance herangezogen. Dazu war es ebenfalls notwendig, nach Absprache der Details, das notwendige Equipment entsprechend zu konstruieren und anschließend zu fertigen. [21]

Bei einer potentiostatischen Impedanzmessung wird die Antwort eines mit Wechselspannung beaufschlagten Systems bei verschiedenen Frequenzen untersucht und der dabei auftretende Wechselstrom ausgewertet. Die angelegte Wechselspannung oszilliert dabei mit der Frequenz f um die Spannung U_0 (Diagramm 13). [6], [18]

$$u(t) = U_0 * \sin(\omega * t + \varphi) [V]$$

Formel 3 Wechselspannung [18]

$$i(t) = I_0 * \sin(\omega * t + \varphi) [A]$$

Formel 4 Wechselstrom [18]

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z) [\Omega]$$

Formel 5 Impedanz [18]

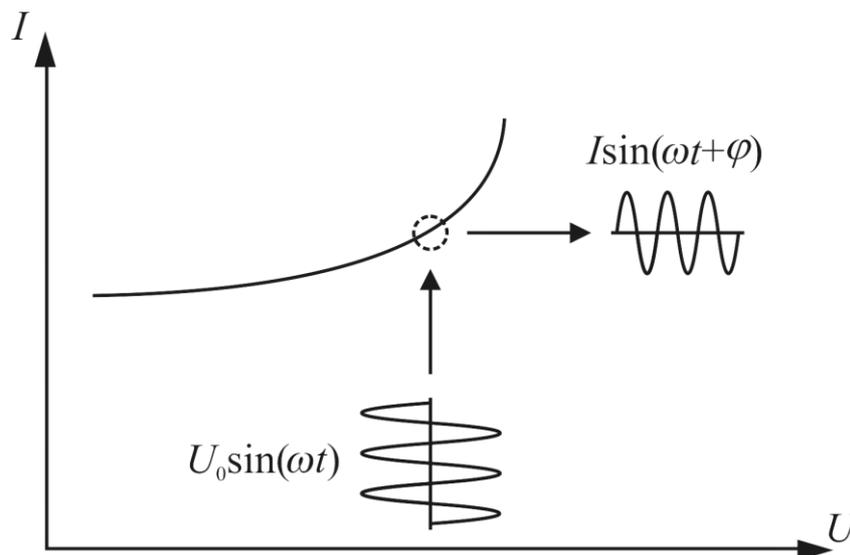


Diagramm 13 Zusammenhänge Impedanzmessung [18]

Jedes System lässt sich zu einem Ersatzsystem aus ohmschen Widerstand (R), Kapazität (C) und Induktivität (L) vereinfachen. Unter Verwendung des ohmschen Gesetzes lässt sich die auftretende Impedanz, bestehend aus Real- und Imaginärteil, ermitteln (Tabelle 7).

Tabelle 7 Phasenlage ohmscher Widerstand, Kapazität und Induktivität

Bauteil	Formel	Phasenlage
ohmscher Widerstand	$Z_R = R$	$=0^\circ$
Kapazität	$Z_C = -\frac{j}{\omega * C}$	$=-90^\circ$
Induktivität	$Z_L = j * \omega * L$	$=+90^\circ$

Ein rein ohmscher Widerstand besitzt 0° Phasenverschiebung und hat somit nur einen Realteil, Kapazität bzw. Induktivität reagieren hingegen mit -90° bzw. $+90^\circ$ Phasenverschiebung und besitzen nur einen Imaginärteil [6], [18]. In Abbildung 33 ist ein Nyquist-Plot einer Impedanzmessung zur Auswertung zu sehen.

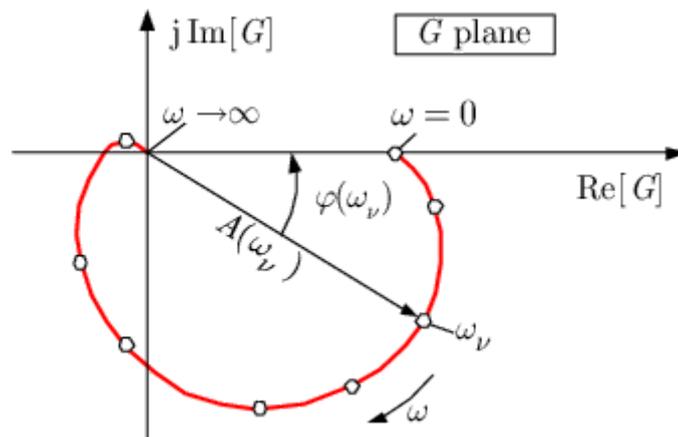


Abbildung 33 Nyquist-Plot einer Impedanzmessung [30]

Grundsätzlich soll ein Separator eine hohe Ionendurchlässigkeit und einen hohen ohmschen Widerstand besitzen.

Für eine gute elektrochemische Performance ist ein möglichst ungehinderter Ionenaustausch zwischen Anode und Kathode notwendig. Bei dem durchgeführten Versuch wird der Ionenwiderstand des Elektrolyten ausgewertet, was einen Rückschluss auf die vorhandene Ionendurchlässigkeit durch den Separator ermöglicht. Ein elektrochemisch guter Separator weist somit einen geringen Ionenwiderstand auf. [2], [6], [18]

Um ein Durchschlagen der Spannung zwischen Anode und Kathode durch den Separator zu vermeiden, muss der Separator einen hohen ohmschen Widerstand besitzen (Isolator). [2], [19], [39]

▪ Konstruktion Versuchsaufbau:

Der zur Versuchsdurchführung notwendige Versuchsaufbau wurde ebenfalls mittels Catia V5 konstruiert. Zur Aufnahme des Separatorstapels wurde in jeder Gehäusehälfte jeweils eine Glasfritte, welche zur Abdichtung mit einer Gummidichtung umgeben ist, eingebaut. Die durchlässigen Glasfritten ermöglichen eine exakte Positionierung des Separatorstapels in der Mitte des Versuchsaufbaus. In jeder Gehäusehälfte sind Kanäle integriert welche zur Messung bzw. als Elektrolytreservoir dienen (Abbildung 34).

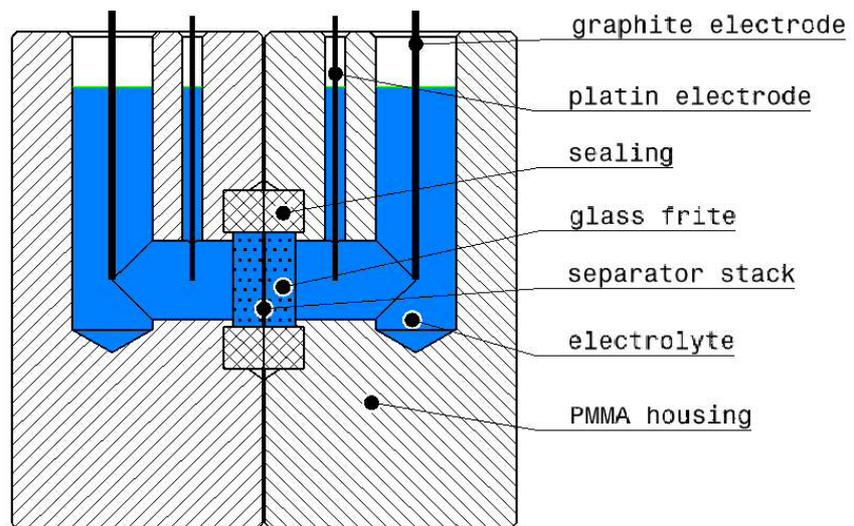


Abbildung 34 Schnitt durch Versuchsaufbau Impedanzmessung

Die konstruierten Gehäusehälften wurden mittels einer CNC-Fräsmaschine aus PMMA gefertigt.

gefertigte Bauteile (Abbildung 35 und 36)

- Gehäuse



Abbildung 35 Gehäuse für Impedanzmessung

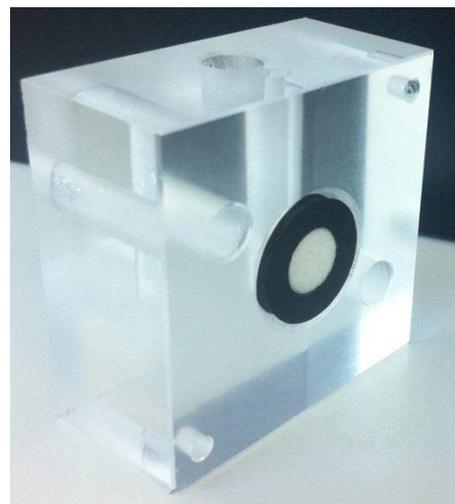


Abbildung 36 Gehäuse für Impedanzmessung mit eingelegter Glasfritte und Gummidichtung

▪ Versuchsdurchführung:

Der Separatorstapel wird zwischen den beiden Gehäusehälften eingelegt, welche anschließend mit einer Klemme zusammengepresst und mit Elektrolyt gefüllt werden. Der Elektrolyt wird dabei in eine Gehäusehälfte eingefüllt, die andere Gehäusehälfte wird mit einer kleinen Spritze evakuiert wodurch der Elektrolyt durch den Separatorstapel in die andere Gehäusehälfte strömt. Dadurch werden Blasen im Elektrolyt und somit Falschmessungen effektiv vermieden. Über zwei Graphitelektroden wird Spannung angelegt, der dabei auftretende Strom wird über zwei Platinelektroden nahe an den Fritten gemessen (Abbildung 37).

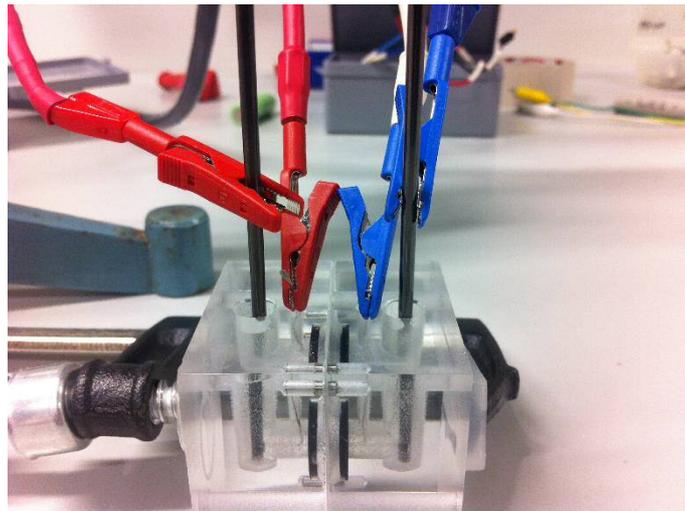


Abbildung 37 Anschlussschema Impedanzmessung

Die Messung wird über einen Computer gestartet, die Impedanzverläufe werden gespeichert und in einem Nyquist Plot dargestellt.

Verwendete Geräte:

- Impedanzmessgerät VMP3-1 Bio-Logic Science Instruments
- Gefertigtes Gehäuse
- Laptop mit Messsoftware EC-Lab V10.34
- Waage
- Beheizbarer Magnetrührer

Unter Absprache und Unterstützung des ICTM Institutes wurden die einzelnen Parameter in der Messsoftware eingestellt, in Tabelle 8 sind alle wichtigen Versuchparameter zusammengefasst. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt gemäß den Angaben der Veröffentlichung.

Tabelle 8 Versuchsparameter Impedanzmessung

Parameter	Wert
Frequenzbereich	10 kHz bis 1 Hz
E-Range (Potentialbereich)	0V bis 5V
V_a (Sinus Amplitude)	10mV
I-Range (Strombereich)	Auto
Bandwith (Bandbreite)	4
N_a (durchschnittliche Messungen je Frequenz)	1
Elektrolyt	NaNO ₃ EtOH (gesättigt)

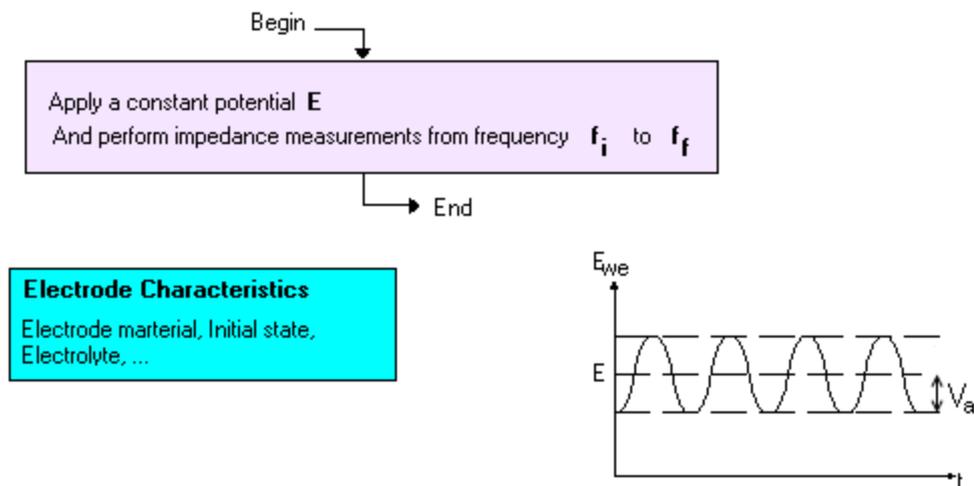


Abbildung 38 Zusammenhänge bei der Impedanzmessung in EC-Lab [31]

Das zur Messung verwendete Potential an der Arbeitselektrode lässt sich nach dem EC-Lab User Manual mit folgender Formel ermitteln (Abbildung 38):

$$E_{we} = E + V_a * \sin(2 * \pi * f * t) [V]$$

Formel 5 Potential der Arbeitselektrode [31]

11.5 Ergebnisse aus den Versuchen

Die Auswertung der einzelnen Versuche ist der Veröffentlichung aus Kapitel 4 zu entnehmen. Stellvertretend ist hier eine kurze Zusammenfassung des Auswertevorganges angeführt.

Um einen guten Überblick und eine einfache Klassifizierung der Probematerialien zu ermöglichen wurden zwei Diagramme mit mechanischer vs. elektrochemischer Performance erstellt. In diese Diagramme wurden alle Separatoren eingetragen, wodurch ein guter Überblick ermöglicht werden konnte.

Die Ermittlung der elektrochemischen Performance aus der Impedanzmessung ist ebenfalls in Kapitel 4 enthalten und sei hier der Vollständigkeit halber kurz zusammengefasst.

Der Versuchsaufbau der Impedanzmessung kann als Serienschaltung ohmscher Widerstände aufgefasst werden. Dadurch war es möglich, den Widerstand der ein Separator verursacht zu ermitteln. Aus den gemessenen Impedanzverläufen wurde für jeden Separator ein Realteil ermittelt. Durch das in der Impedanzmessung verwendete Frequenzspektrum ist neben einem reinen ohmschen Widerstand (Realteil) auch ein induktiver bzw. kapazitiver Anteil (Imaginärteil) vorhanden.

Beim Puncture Penetration Test werden in einem Versuch die mechanische Performance in allen Richtungen in einem gemeinsamen Wert bewertet, wodurch er für die Evaluierung der mechanischen Eigenschaften gut geeignet ist. Für die Auswertung wurde die minimal ermittelte Puncture Penetration Kraft der durchgeführten Versuche verwendet.

Wie bereits bei der Diskussion der Separatortypen angemerkt, ist die mechanische Festigkeit von Vliesstoffen niedriger als bei Polymerseparatoren, was ebenfalls in Diagramm 14 ersichtlich ist.

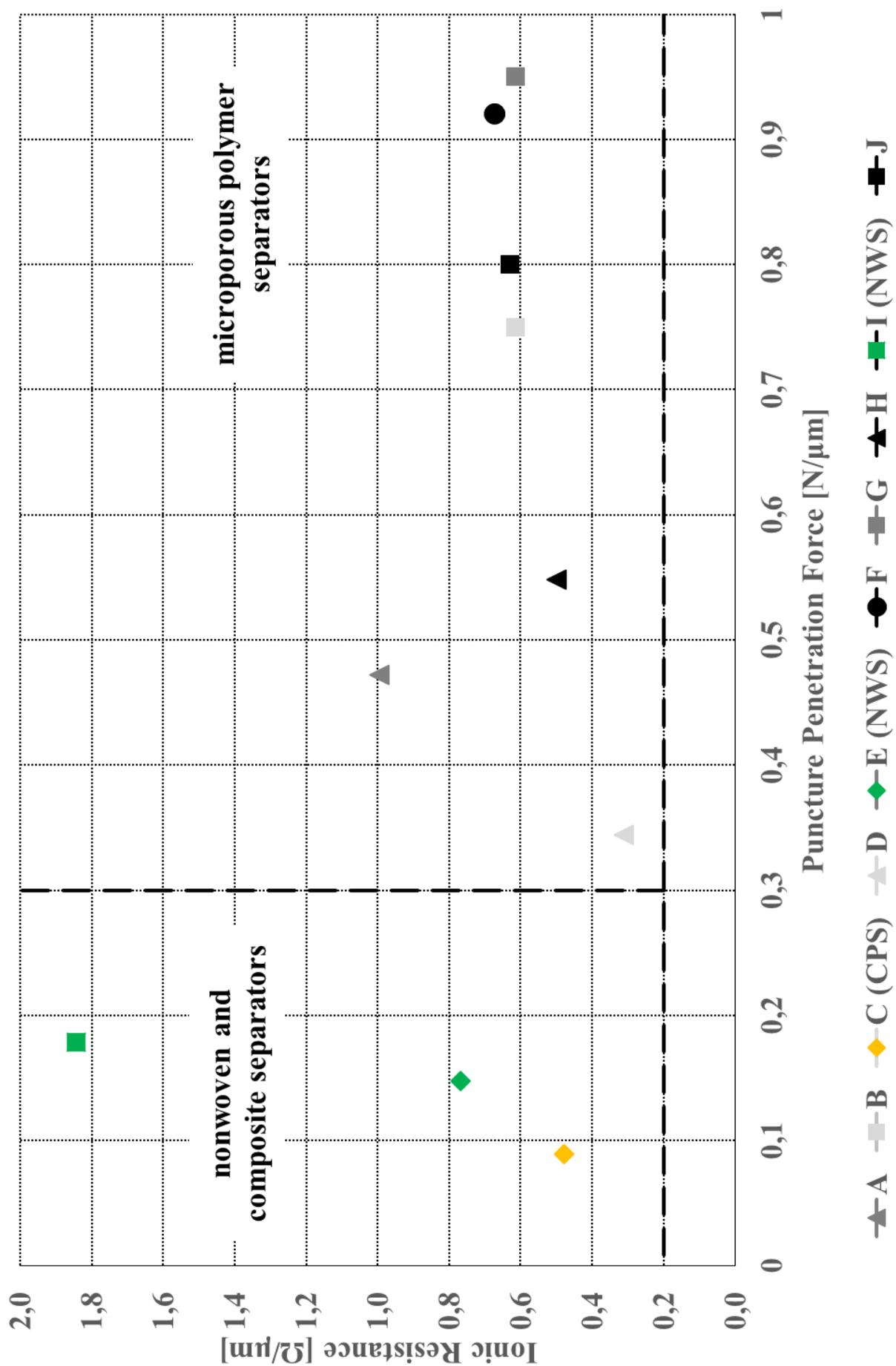
Weitere ausgewertete Diagramme sind auf Anfrage beim Institut für Fahrzeugsicherheit (VSI) der TU Graz erhältlich. Bei der Auswertung der mechanischen Versuche, Zugversuch und Puncture Penetration Test, wurde für jeden Separator ein Diagramm mit genormter Prüfgeschwindigkeit bzw. mit 250mm/min erstellt.

Weiters existieren am VSI auch Diagramme der ausgewerteten Impedanzmessungen, ermittelter Realteil bzw. Widerstand eines Separators.

Tabelle 9 Übersicht über durchgeführte Versuche bzw. vorhandene Auswertungen

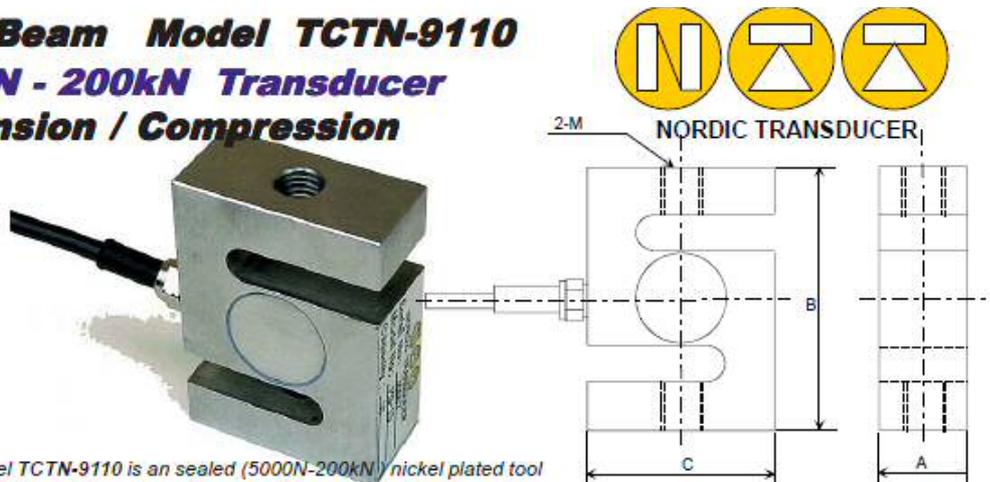
Versuch	Prüfgeschwindigkeit laut Norm	Prüfgeschwindigkeit 250mm/min
Puncture Penetration Kraft (ASTM F1306)		
Zugversuch (ASTM D882)		
Impedanzmessung		

In Diagrammen 14 ist der fertige Graf mechanische vs. elektrochemische Performance, bezüglich Puncture Penetration Kraft, abgebildet. In Diagramm 14 ist der gemessenen Widerstand bzw. die Puncture Penetration Kraft auf eine einheitliche Dicke von 1µm bezogen.

Diagramm 14 Trade-Off elektrochemische vs. mechanische Performance bezogen auf μm

11.6 Nordic Kraftmessdose TCTN-9110-100

S Beam Model TCTN-9110 **50N - 200kN Transducer** **Tension / Compression**



Model TCTN-9110 is an sealed (5000N-200kN) nickel plated tool steel S beam Transducer. Designed for tension and compression. This cost effective product finds application in a wide range of environments also as high accuracy tension Transducer for usage even in EN ISO 376 based tensile testing machines.

Capacity**	A	B	2M	C
0-50N, 0-100N, 0-200, 0-250N, 0-500N	12.7	64	M8*1.25	51
0-1kN, 0-2kN, 0-3kN, 0-5kN	19.1	76	M12*1.75	51
0-10kN, 0-15kN	25.4	76	M12*1.75	54
0-20kN (only at special order)	25.4	82	M18*1.50	58
0-20kN, 0-25kN, 0-30kN, 0-50kN	25.4	82	M20*1.50	58
0-100 kN	51.0	178	M30*2.0	127
0-200kN	60.0	188	M39*2.0	140

**Capacities has to be seen as say 0-100N, 0-25kN and so on in all the different capacities shown.

TCTN-9110 SPECIFICATIONS

NOMINAL LOAD	50N ... 200,000N	a) minimum load	0%
MINIMUM RANGE	25%	b) service load	100%
COMBINED ERROR	< +/- 0.04%	c) max. permissible load	120%
NON REPEATABILITY FS	< +/- 0.01%	d) breaking load	>300%
Creep % FS 30 min. 20 MIN	< +/- 0.03	e) max. side load	100%
TEMPERATUR EFFECT 10°C		PROTECTION CLASS 50..1kN	IP64
on zero	< +/- 0.05 %	2kN ... 100kN	IP65
on span	< +/- 0.1 %	Potted and seal	50N ... 5000N
NOMINAL SENSITIVITY +/-0.01	3mV/Volt	Potted and metal seal	10kN ... 200kN
INPUT RESISTANCE	385 +/- 10 Ohm	NOMINAL TEMP. RANGE	- 10/+40 °C
OUTPUT RESISTANCE	350 +/- 30hm	SERVICE TEMP. RANGE	-20/+70 °C
ZERO BALANCE FS	+/-1.0%	CELL MATERIAL (Nickel Plated)	Tool Steel
SUPPLY VOLTAGE	5V - 15 Volt	CABLE	Ø5 x 5 meter

All specifications subject to change without notice

Ref. force: 1 kg = 9.80665N

Please notice: all capacities can be delivered as 2mV/V +/-0.1% at special order

5 point Load Cell Test Report come with all the load cells, showing Non linearity, Repeatability & Hysteresis.

Nordic Transducer Als Oddevej 85 DK-9560 Hadsund Denmark
Phon. +45 98 58 14 44 fax. +45 98 58 18 66 e-mail: ntf@ntf.dk WEB: www.ntf.dk

Abbildung 39 Spezifikationen Nordic Kraftmessdose [32]



NORDIC TRANSDUCER

S Beam Model TCTN-9110

Rod end bearings can also be supplied for
all TCTN-9110 capacities

Cable color code

Red + Excitation	Green + signal
Black - Excitation	White - signal



25kN & 50kN

10kN & 15kN

50N to 5kN

Complete closed by special potting
compound and then protected by i
integrated cover plate as shown

Complete closed by special
potting compound and then
protected by outside mounted
cover plate as shown

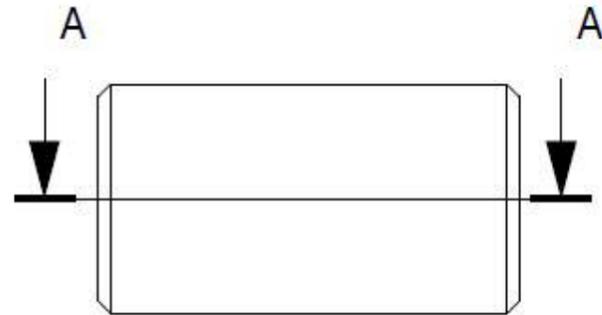
Nordic Transducer Als Oddevej 85 DK-9560 Hadsund Denmark
Phone. +45 98 58 14 44 fax. +45 98 58 18 66 e-mail: ntf@ntf.dk WEB: www.ntf.dk

Abbildung 40 Ausführungsvarianten Nordic Kraftmessdose [32]

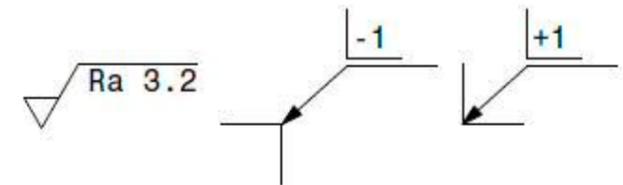
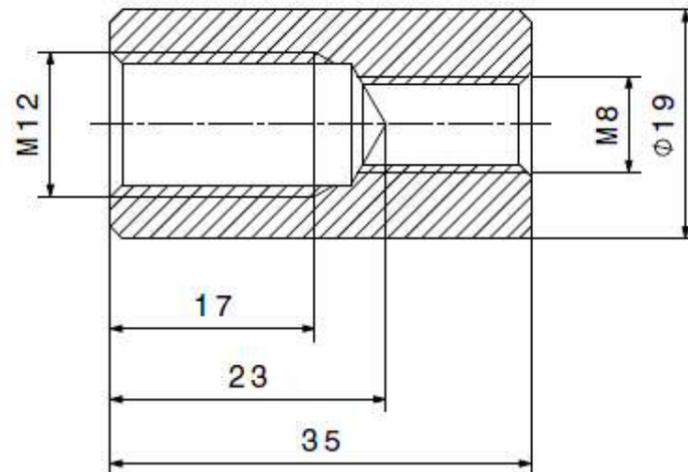
11.7 Fertigungszeichnungen

Anschließend sind alle Fertigungszeichnungen des Puncture Penetration Tests bzw. der Impedanzmessung enthalten.

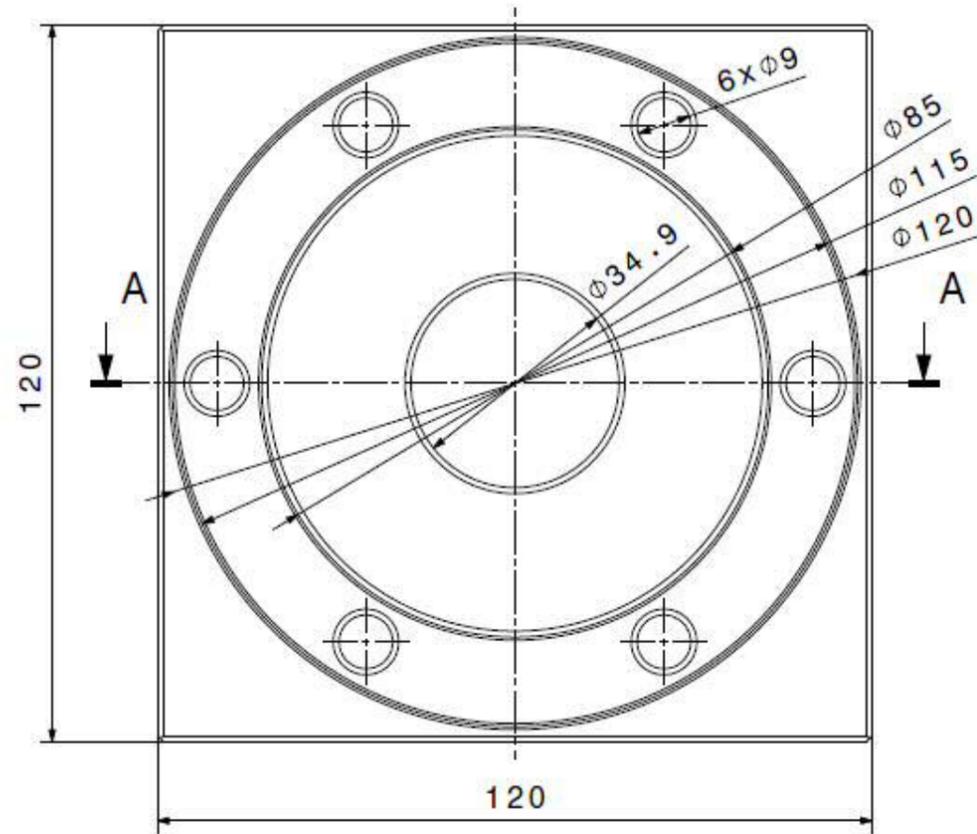
Die genauen geometrischen Abmessungen des genormten Prüfimpaktors für den Puncture Penetration Test sind der Norm ASTM F1306 zu entnehmen [12].



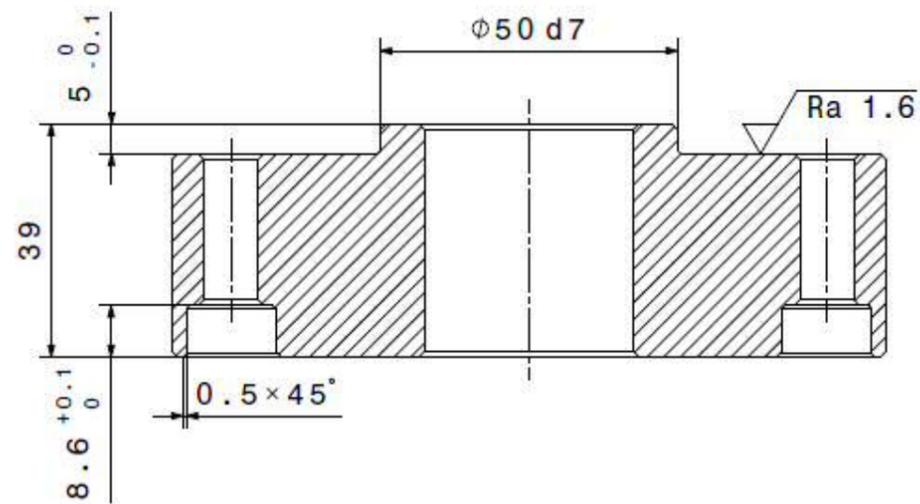
Schnitt A-A:



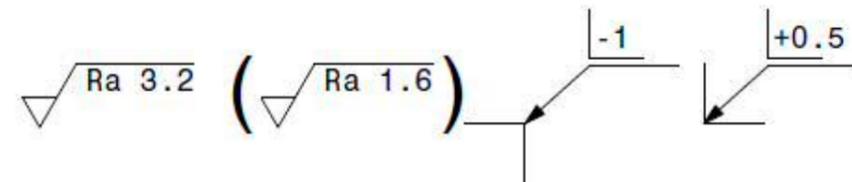
1	Adapter	01	-	01	11SMnPb30	Ø20x36	0.060	
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz DIN EN 22768		VSI	Name		Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
mittel		gezeichnet	PLAIMER Martin		30.07.2014	Zeichnungsname: Adapter		
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname	3D-Dateiname		Zeichnungs-Nr.:		Index:	
	2:1	Adapter.CATDrawing	Adapter.CATPart		2014006		01	



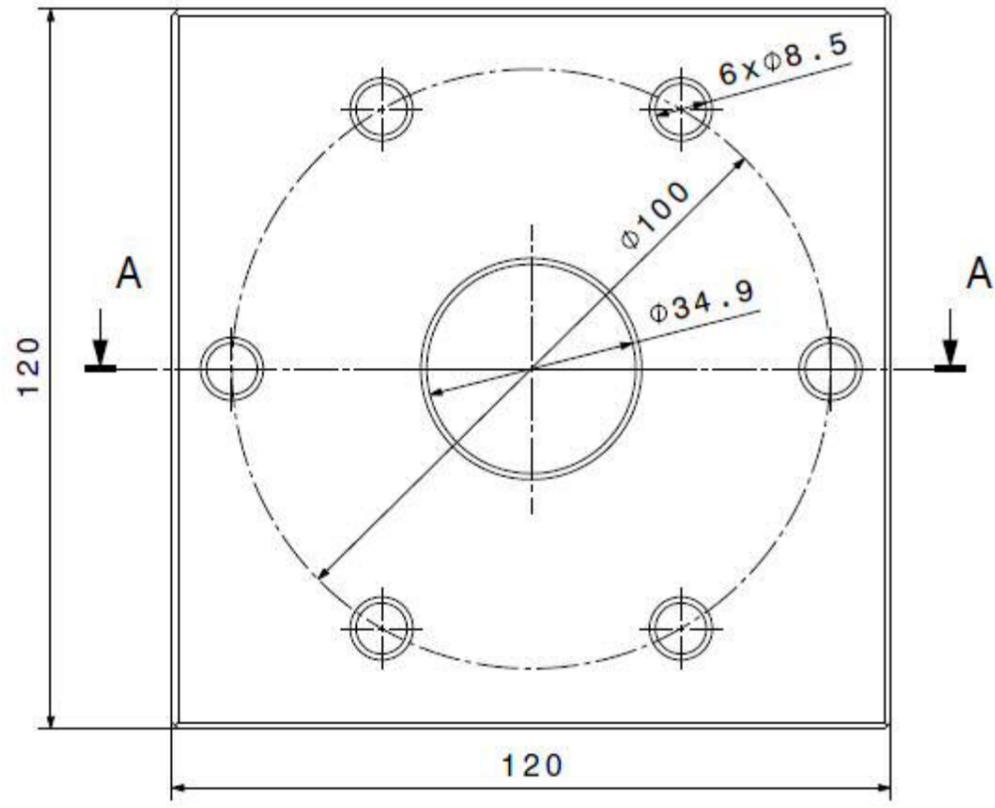
Schnitt A-A:



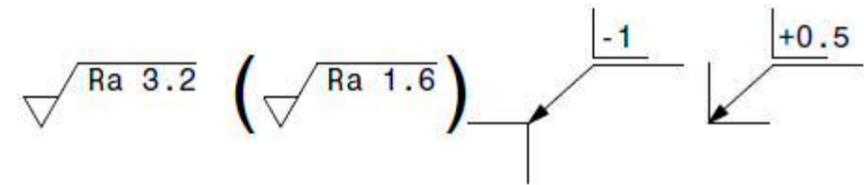
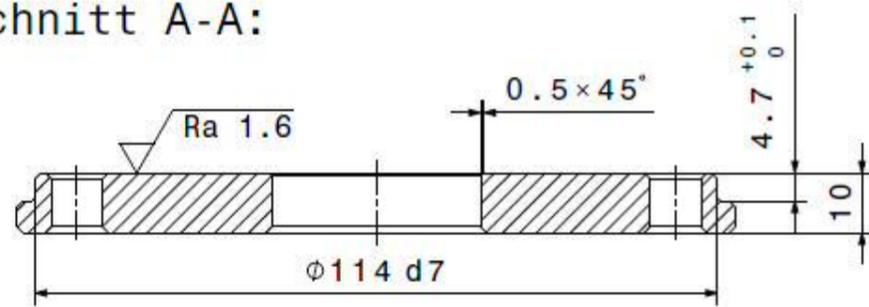
Ø50d7	Ø49.920	Ø49.895
Grundabmaß	oberes Abmaß	unteres Abmaß



1	Aufsatz	01	-	01	AlMgSi1	Ø122x40	0.830
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr., Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz ONORM EN 22768	VSI	Name	Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
mittel	gezeichnet	PLAIMER Martin	22.07.2014	Zeichnungsname: Aufsatz			
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname	Aufsatz.CATDrawing	Zeichnungs-Nr.: 2014005			
	1:1	3D-Dateiname	Aufsatz.CATPart	Index: 01			

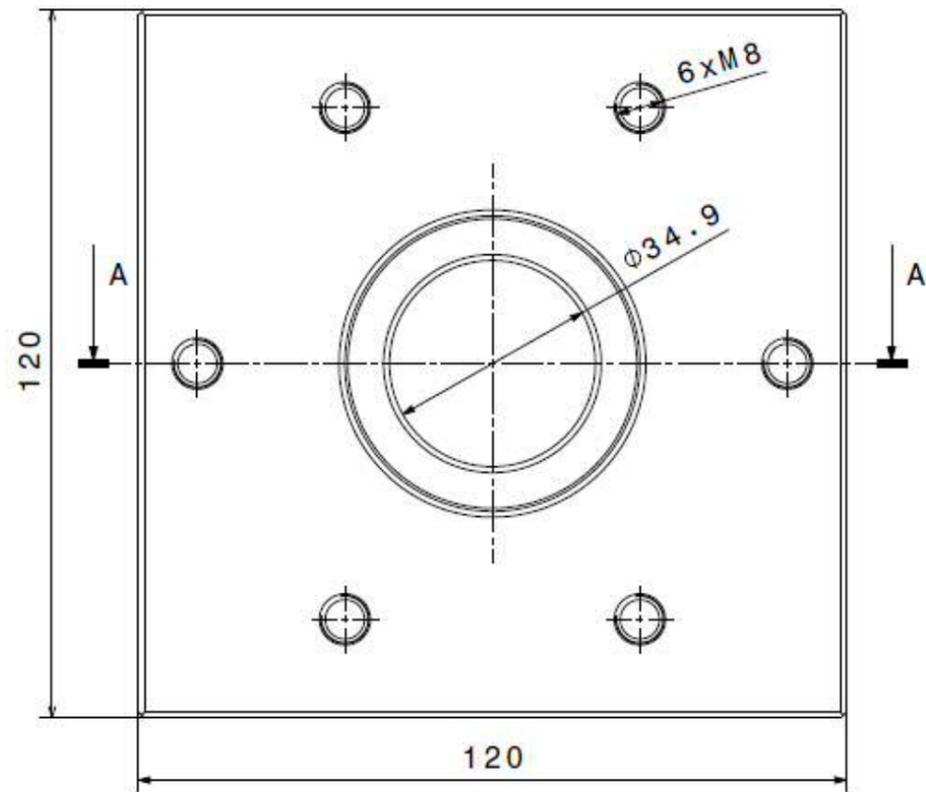


Schnitt A-A:

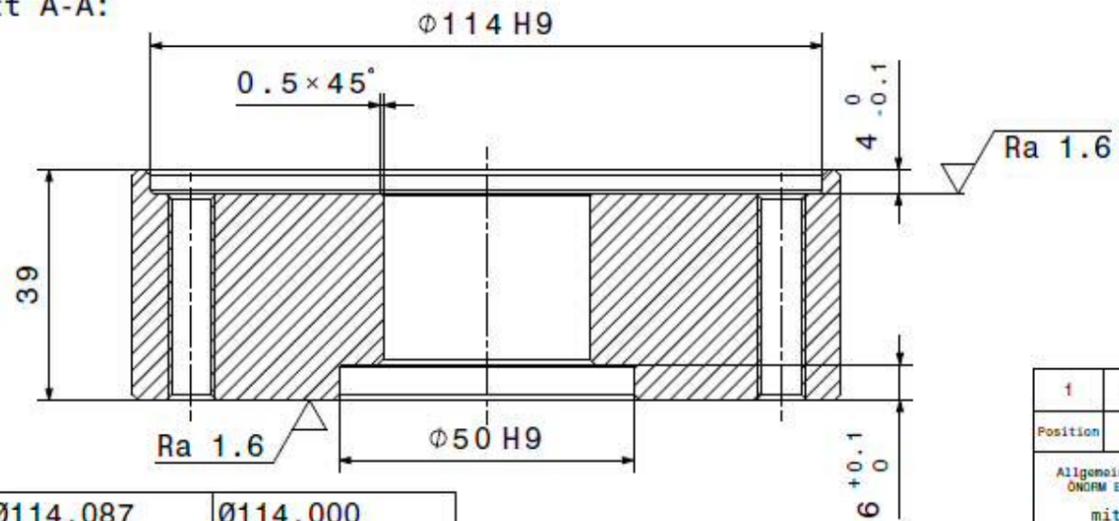


Ø114d7	Ø113.880	Ø113.845
Grundabmaß	oberes Abmaß	unteres Abmaß

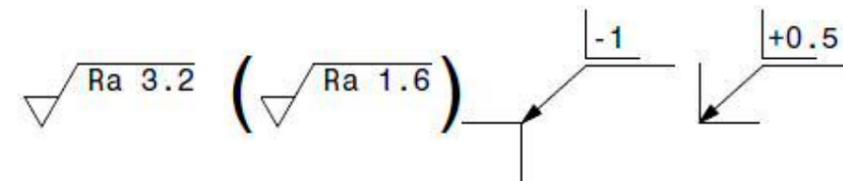
1	Aufspannplatte	01	-	01	AlMgSi1	Ø122x12	0.255
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr., Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz ÖNORM EN 22768	VSI	Name		Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
mittel	gezeichnet	PLAIMER Martin		22.07.2014	Zeichnungsname: Aufspannplatte		
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname	Aufspannplatte.CATDrawing		Zeichnungs-Nr.: 2014002		
	1:1	3D-Dateiname	Aufspannplatte.CATPart		Index: 01		



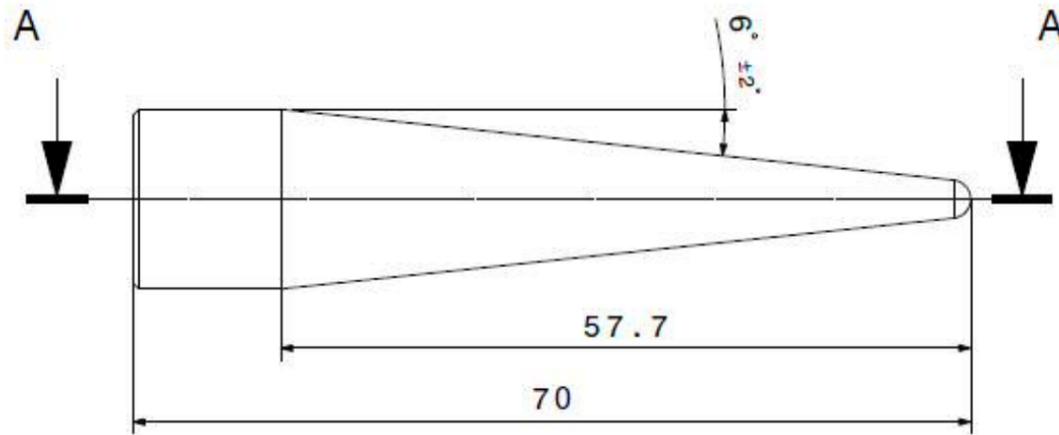
Schnitt A-A:



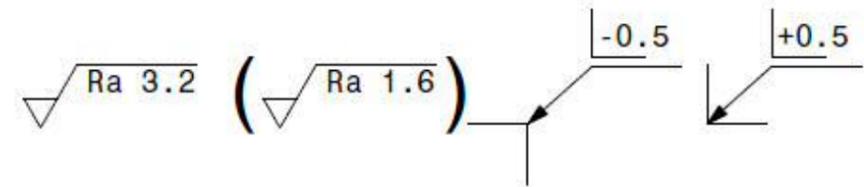
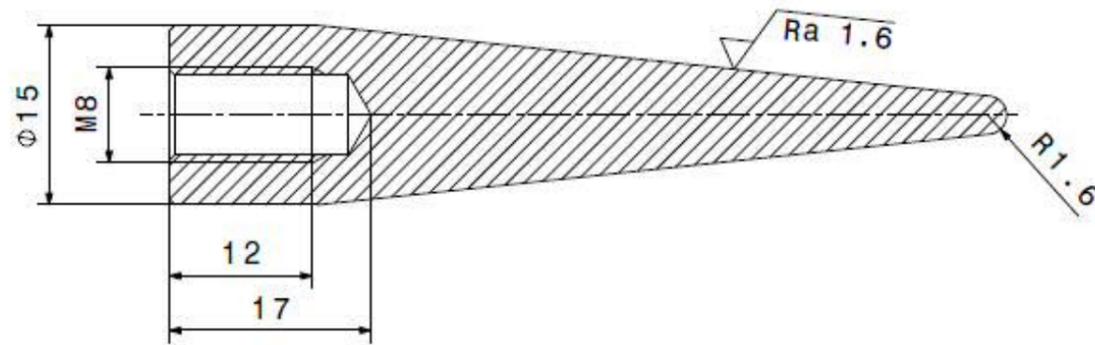
$\phi 114 H9$	$\phi 114.087$	$\phi 114.000$
$\phi 50 H9$	$\phi 50.062$	$\phi 50.000$
Grundabmaß	oberes Abmaß	unteres Abmaß



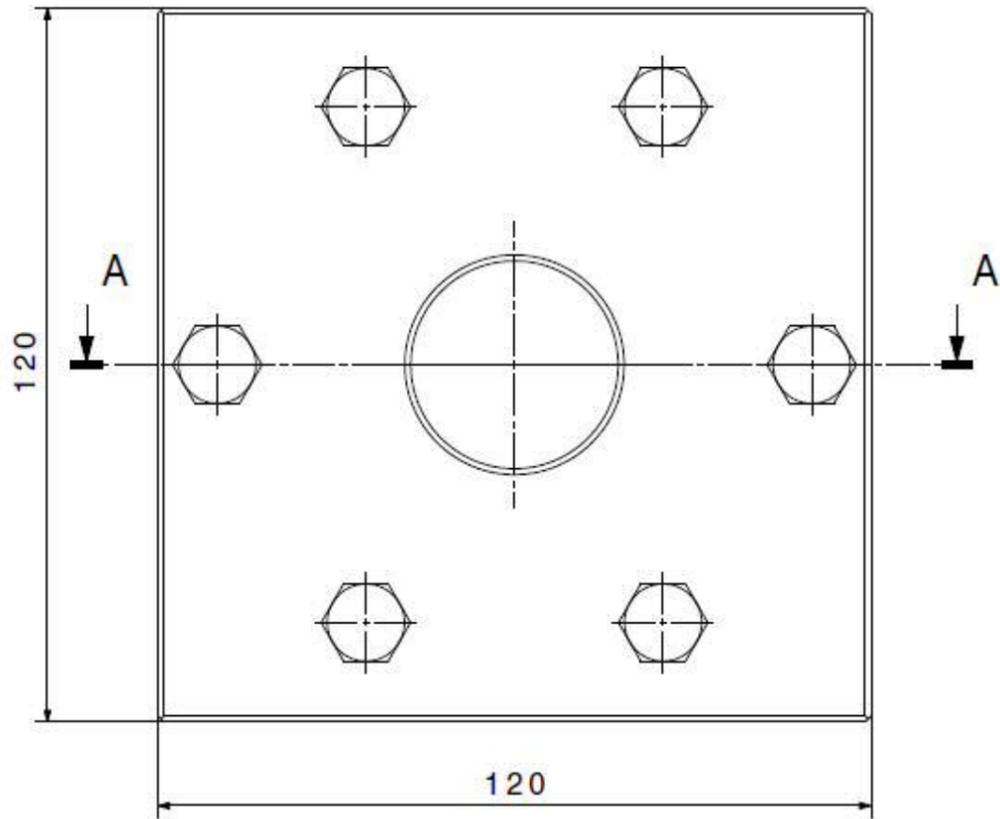
1	Grundplatte	01	-	01	AlMgSi1	$\phi 122 \times 40$	0.956
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr., Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz DIN EN 22768	VSI	Name		Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
mittel	gezeichnet	PLAIMER Martin		22.07.2014	Zeichnungsname: Grundplatte		
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname		3D-Dateiname		Zeichnungs-Nr.: 2014001	
	1:1	Grundplatte.CATDrawing		Grundplatte.CATPart		Index: 01	



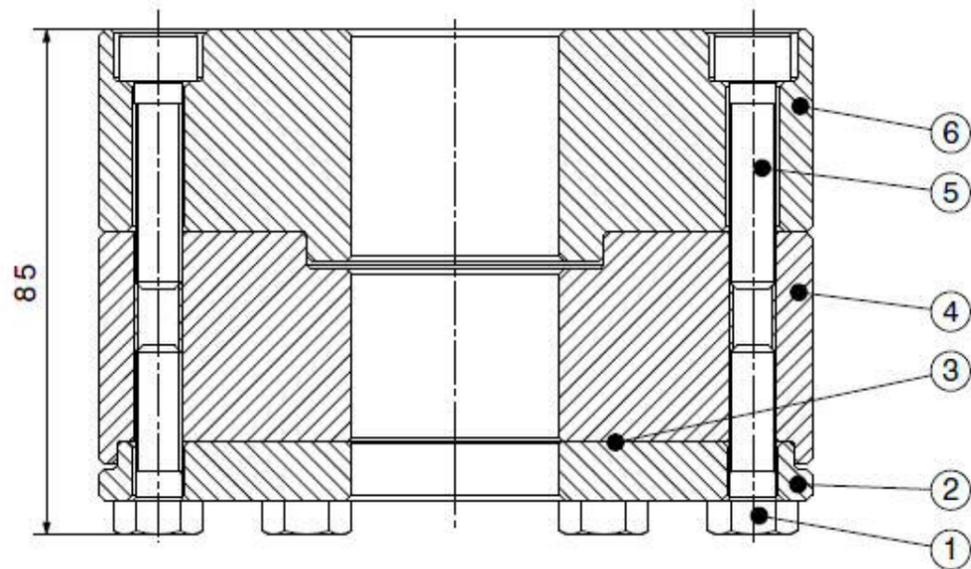
Schnitt A-A:



1	Puncture Penetration Impactor	01	-	01	11SMnPb30	$\varnothing 17 \times 67$	0.039
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr., Norm	Index	Werkstoff	Rohtmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz DIN EN 22768 mittel	VSI	Name	Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname	Zeichnungsname:		Puncture Penetration Impactor		
	2:1	3D-Dateiname	Zeichnungs-Nr.:		2014004	Index: 01	

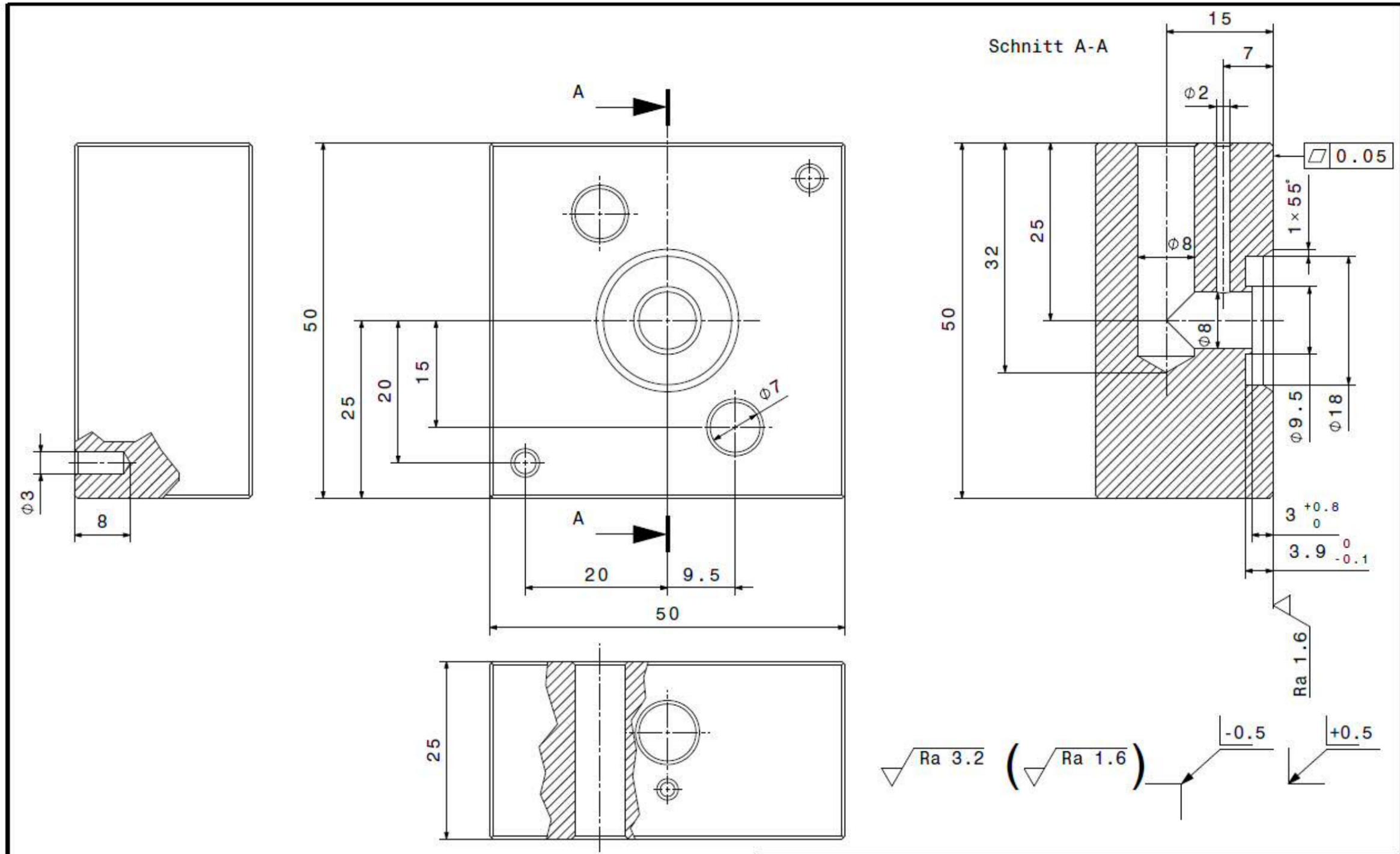


Schnitt A-A:

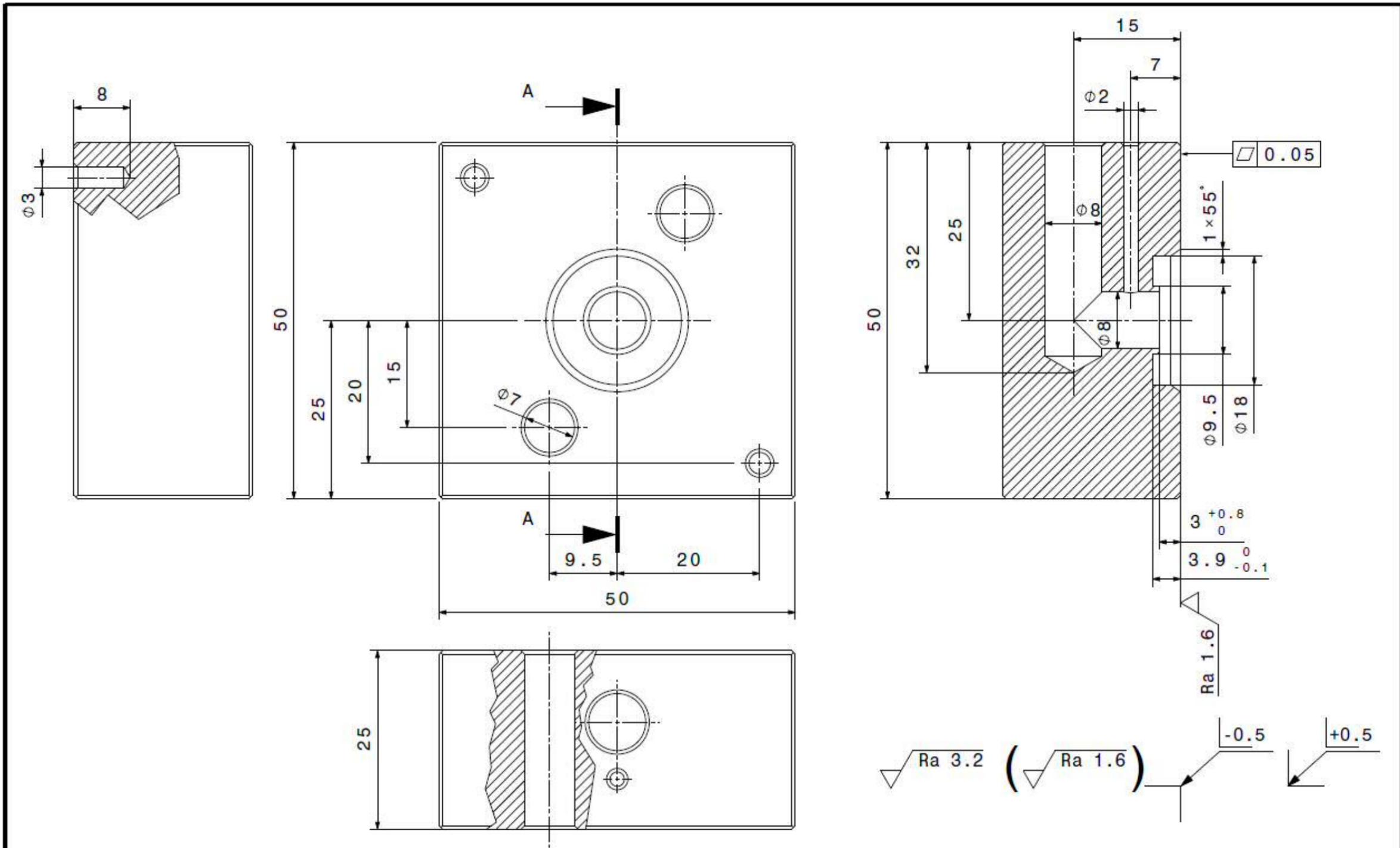


Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
6	Aufsatzplatte	01	2014005	01		AlMgSi1	Ø120x39	0.830
5	Schraube M8x35	06	DIN 912	01		8.8	M8x35	-
4	Grundplatte	01	2014001	01		AlMgSi1	Ø120x39	0.956
3	Separator	01	-	01		-	76x76x0.025	-
2	Aufspannplatte	01	2014002	01		AlMgSi1	Ø120x10	0.255
1	Schraube M8x25	06	DIN 933	01		8.8	M8x25	-

Allgemeintoleranz: ONORM EN 22768		VS1	Name	Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
-		gezeichnet	PLAIMER Martin	23.07.2014	Zeichnungsname: Assembly Puncture Penetration			
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname	3D-Dateiname		Zeichnungs-Nr.:		Index:	
	1:1	Assembly_Puncture_Penetration.CATDrawing	Assembly_Puncture_Penetration.CATProduct		2014003		01	



1	Gehäuse Ablauf	01	2014011	01	PMMA	50x50x25	0.069
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr., Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz ÖNORM EN 22768	VSI	Name		Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
mittel	gezeichnet	PLAIMER Martin		05.08.2014	Zeichnungsname: Gehäuse Ablauf		
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname		3D-Dateiname		Zeichnungs-Nr.: 2014011	
	1:1	Gehauese_Ablauf.CATDrawing		Gehauese_Ablauf.CATPart		Index: 01	



1	Gehäuse Zulauf	01	2014012	01	PMMA	50x50x25	0.069
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr., Norm	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemeintoleranz ÖNORM EN 22768	VSI	Name	Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
mittel	gezeichnet	PLAIMER Martin	05.08.2014	Zeichnungsname: Gehäuse Zulauf			
Projektion	Maßstab	2D-Dateiname	Gehäuse_Zulauf.CATDrawing		Zeichnungs-Nr.: 2014012		
	1:1	3D-Dateiname	Gehäuse_Zulauf.CATPart		Index: 01		