

Patrick Daniel Höschele, BSc.

Untersuchung von Schädigungsmechanismen im Bereich der Stromableiter von Li-Ionen Pouch Zellen in Folge mechanischer Belastungen

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades *Diplom-Ingenieur*
in der Studienrichtung *Maschinenbau*

Eingereicht an der
Technischen Universität Graz

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

Mitbetreuer: Dipl.-Ing. Simon Franz Heindl

Institut für Fahrzeugsicherheit



Graz, November 2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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 marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Graz am _____

Patrick Daniel Höschele

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich an dieser Stelle besonders bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Simon Franz Heindl für die tatkräftige Unterstützung bei allen möglichen, angefallenen Frage- und Problemstellungen, die wertvollen Ratschläge und Diskussionen und die Hilfestellungen während der Erarbeitung meiner Masterarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfgang Sinz für die Anregungen bei der Erstellung dieser Masterarbeit und für die Schaffung der Möglichkeit am Institut für Chemische Technologie von Materialien weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit durchführen zu können bedanken. Ebenso bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Ellersdorfer für die Fertigung der für die unterschiedlichen Prüfstände benötigten Bauteile und für die Vorschläge zur Konstruktion dieser. Ich möchte mich zudem bei Dott. mag. Luigi Aiello für die Hilfestellungen und die Unterstützung bei der Erstellung des finiten Elemente Modells bedanken.

Ich danke Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Steffan für die Möglichkeit zur Erstellung meiner Masterarbeit am Institut für Fahrzeugsicherheit.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts. Das gute Arbeitsklima und die tolle Zusammenarbeit haben die Erstellung dieser Arbeit als sehr angenehm gestaltet.

Ebenso gilt mein Dank dem Institut für Chemische Technologie von Materialien, im Speziellen Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Martin Wilkening, dafür dass weiterführende Untersuchungen an seinem Institut durchgeführt werden konnten.

Ich bedanke mich herzlich bei meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben und mich in jeder Art und Weise während meines ganzen Studiums unterstützt haben, sowie all meinen Freunden, die mich während meines Studiums begleitet haben.

Besonderer Dank gilt zuletzt Sarah Schuster, die mich während meines ganzen Studiums mit motivierenden Worten aufgebaut und mich zu jeder Zeit unterstützt hat und stets ein offenes Ohr für mich hatte.

ABSTRACT

Due to an increasing sensitization in terms of the use of fossil fuels and a growing environmental awareness, the automotive industry is facing stricter emission regulations. From today's perspective, electric or hybrid vehicles with lithium-ion traction batteries represent alternative drive concepts for fulfilling these regulations. Li-ion accumulators in the pouch cell design have a high energy density and are therefore being increasingly used as energy storage.

Li-ion cells show volume changes during a charge cycle, which is called swelling. Swelling can lead to movements of the cells within the battery module depending on its design, which can subsequently cause damage to the current collector of the cells. In this thesis damage mechanisms in the area of the current collector of a state of the art Li-ion pouch cell due to mechanical loads caused by swelling are investigated.

First, experiments were performed to determine the dependencies of the volume change of the Li-ion cell on the charging rate and preload force. Based on these results, a macroscopic finite element model was created to analyze the swelling-induced motion and reaction forces within a battery module. The stresses on the current collector of the cells, which are caused by movements in the battery module, were examined in more detail by a microscopic FE model and mechanical tests. Finally, the metrological detectability of damages, which can arise in the interior of the cell due to the occurring loads, was investigated on the basis of principle cells. For this purpose, a defined damage was inflicted on the separator and the pouch foil of the principle cells.

The simulation results of the microscopic model show a high load in the area of the current collector of the battery cell for the relevant displacement range. The occurring movements and reaction forces in the battery module can be reduced by appropriate measures. The results of the macroscopic simulation model show that compression pads with a low stiffness are particularly suitable for this purpose. The electrochemical impedance spectroscopy turns out to be a suitable measurement method for defect detection in the damage experiments and can record changes in the electrical properties due to the damage over a few charge/discharge cycles.

The results provide a basis for the optimization of battery modules with regard to safety and performance. With the help of the simulation models, future safety-related questions in the design of traction batteries can be handled.

KURZFASSUNG

Aufgrund einer steigenden Sensibilisierung hinsichtlich des Einsatzes fossiler Brennstoffe und eines erhöhten Verantwortungsbewusstseins gegenüber der Umwelt wird die Automobilbranche mit strenger werdenden Emissionsvorschriften konfrontiert. Elektro- oder Hybridfahrzeuge mit Lithium Ionen Traktionsbatterien stellen hierbei aus heutiger Sicht alternative Antriebskonzepte zur Erfüllung dieser Vorschriften dar. Li-Ionen Akkumulatoren in der Pouch-Zellen Bauweise weisen eine hohe Energiedichte auf und werden deshalb vermehrt als Energiespeicher verbaut.

Li-Ionen Zellen zeigen während eines Ladezyklus Volumenänderungen, was als Swelling bezeichnet wird. Durch Swelling kann es im Batteriemodul je nach Design zu Bewegungen der Zellen kommen, was in weiterer Folge Schädigungen an den Stromableitern der Zellen verursachen kann. In der vorliegenden Arbeit werden Schädigungsmechanismen im Bereich der Stromableiter einer State of the Art Li-Ionen Pouch-Zelle infolge von mechanischer Belastung durch Swelling untersucht.

Zunächst wurden Versuche durchgeführt, um die Abhängigkeiten der Volumenänderung der Li-Ionen Zelle von der Laderate und Vorspannkraft zu ermitteln. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein makroskopisches finite Elemente Modell erstellt, um die durch Swelling verursachten Bewegungen und Reaktionskräfte innerhalb eines Batteriemoduls zu analysieren. Die Belastungen an den Stromableitern der Zellen, welche durch Bewegungen im Batteriemodul entstehen, wurden durch ein mikroskopisches FE-Modell und mechanische Ersatzversuche näher betrachtet. Anhand von Prinzipzellen wurde schließlich die messtechnische Erfassbarkeit von Schädigungen untersucht, die im Inneren der Zelle aufgrund von den auftretenden Belastungen entstehen können. Hierzu wurden definierte Schäden am Separator und der Pouchfolie der Prinzipzellen erzeugt.

Die Simulationsergebnisse des mikroskopischen Modells zeigen für den relevanten Verschiebungsbereich eine hohe Belastung im Bereich der Stromableiter der Batteriezelle. Die auftretenden Bewegungen und Reaktionskräfte im Batteriemodul können durch passende Maßnahmen reduziert werden. Die Berechnungsergebnisse des makroskopischen Simulationsmodells haben ergeben, dass nachgiebige Pads mit niedriger Steifigkeit besonders dafür geeignet sind. Die elektrochemische Impedanz Spektroskopie stellt sich bei den Schädigungsversuchen als geeignetes Messverfahren zur Schadenserfassung heraus und kann Veränderungen der elektrischen Eigenschaften aufgrund der eingebrachten Schädigungen über wenige Lade-/Entladezyklen aufzeichnen.

Die Ergebnisse stellen eine Grundlage zur Optimierung von Batteriemodulen hinsichtlich Sicherheit und Performance dar. Mit Hilfe der Simulationsmodelle können in Zukunft sicherheitsrelevante Fragestellungen bei der Auslegung von Traktionsbatterien bearbeitet werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
<hr/>		
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel und Aufgabenstellung	3
2	STAND DER TECHNIK	5
<hr/>		
2.1	Elektrochemische Speicher für Fahrzeuganwendungen	5
2.2	Lithium Ionen Akkumulatoren	6
2.2.1	Zellenaufbau und Funktionsprinzip	6
2.2.2	Chemie der Zelle	7
2.2.3	Zelltypen	8
2.3	Elektrische Energiespeicher in Elektrofahrzeugen	9
2.3.1	Modulaufbau	9
2.4	Swelling	10
2.4.1	Swelling Mechanismen	10
2.4.2	Swelling durch Interkalation	16
2.4.3	Zusammenfassung der Swelling Mechanismen	16
2.5	Mögliche Schadensmechanismen	18
2.5.1	Auswirkungen von Swelling	18
2.5.2	Modellvorstellung	19
2.5.3	Schäden am Terminal Tab und Gehäuse	20
2.5.4	Schäden an den Stromableitern	21
2.5.5	Schäden in der Aktivschicht	22
2.5.6	Überblick über Schädigungen	22
2.6	Messmethoden zur Untersuchung der Eigenschaften von Li-Ionen Zellen	24
2.6.1	Innenwiderstandsmessung	24
2.6.2	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie	27
2.6.3	Acoustic Emission Monitoring	32
2.6.4	Weitere Verfahren	32
2.7	Simulationsmethoden	33
2.7.1	Finite Elemente Methode	33

2.7.2	Numerische Lösung von Gleichungssystemen	35
2.7.3	Makroskopische und mikroskopische Modellierung	35
2.8	Elektrotechnische Grundlagen	37
2.8.1	Lade-/Entladeverfahren	37
2.8.2	SOC Bestimmung durch Ah-Bilanzierung	38
3	UNTERSUCHTE ZELLE	39
3.1	Abmessungen	39
3.2	Zellenaufbau	40
3.3	Elektrische Eigenschaften	41
4	SWELLING VERSUCHE	42
4.1	Methode	42
4.1.1	Messgerätauswahl zur Ausdehnungsmessung	42
4.1.2	Messkette	43
4.1.3	Freies Swelling	44
4.1.4	Eingespanntes Swelling	49
4.2	Ergebnisse	54
4.2.1	Freies Swelling	54
4.2.2	Eingespanntes Swelling	58
4.2.3	Vergleich von Abhängigkeit der Vorspannkraft	61
4.3	Diskussion	62
4.3.1	Freies Swelling	62
4.3.2	Eingespanntes Swelling	64
4.3.3	Vergleich von Abhängigkeit der Vorspannkraft	65
5	UNTERSUCHUNG DER ELEKTRISCHEN MESSMETHODEN	66
5.1	Methode	66
5.1.1	Gegenüberstellung der Messmethoden	66
5.1.2	Schädigungsversuche	70
5.2	Ergebnisse	72
5.2.1	Gegenüberstellung der Messmethoden	72

Inhaltsverzeichnis	
5.2.2 Schädigungsversuche	75
5.3 Diskussion	77
5.3.1 Gegenüberstellung der Messmethoden	77
5.3.2 Schädigungsversuche	78
6 FINITE ELEMENTE MODELL	80
<hr/>	
6.1 Methode	80
6.1.1 Mechanische Versuche Stromableiter	80
6.1.2 Simulation	84
6.2 Ergebnisse	94
6.2.1 Mechanische Versuche Stromableiter	94
6.2.2 Simulation	98
6.3 Diskussion	108
6.3.1 Mechanische Versuche Stromableiter	108
6.3.2 Simulation	109
7 FAZIT	112
8 AUSBLICK	114
9 LITERATURVERZEICHNIS	116
A APPENDIX	A-1
<hr/>	
A.1 Bewertung der Messmethoden	A-1
A.2 Messgeräte	A-6
A.3 Fertigungszeichnungen – freies Swelling	A-9
A.4 Fertigungszeichnungen – eingespanntes Swelling	A-16

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1: Weltweiter Bestand an Elektrofahrzeugen [3]	1
Abbildung 1-2: Hazard Level nach EUCAR (in Anlehnung an [4])	2
Abbildung 1-3: Wirkkette Swelling	3
Abbildung 1-4: Herangehensweise	4
Abbildung 2-1: Einteilung elektrochemischer Energiespeicher	5
Abbildung 2-2: Energie- und Leistungsdaten unterschiedlicher Energiespeichertechnologien [8]	6
Abbildung 2-3: Aufbau einer Li-Ionen Zelle [11]	7
Abbildung 2-4: Kathoden-/Anodenmaterialien für Li-Ionen Zellen [1]	7
Abbildung 2-5: Unterschiedliche Gehäuse für Batteriezellen (in Anlehnung an [14])	8
Abbildung 2-6: Typischer Modulaufbau (Quelle: AVL List GmbH) [15]	9
Abbildung 2-7: Modulaufbau mit Compression Pads	10
Abbildung 2-8: Änderung der Batteriedicke während eines Lade- und Entladezyklus [20]	11
Abbildung 2-9: Graphitschichten in einer Li-Ionen Zelle [19]	11
Abbildung 2-10: Verschiedene Stages bei Li-Ionen Zellen mit Graphit Anode [19]	12
Abbildung 2-11: Swelling direkt nach Entladeschluss [22]	13
Abbildung 2-12: Ausdehnungseffekte bedingt durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten [27]	14
Abbildung 2-13: Prinzipielle Kinematik beim Swelling	19
Abbildung 2-14: Modellvorstellung für Schädigungsmechanismen	20
Abbildung 2-15: Wöhlerkurve [34]	21
Abbildung 2-16: Bestimmung des Innenwiderstands [35]	25
Abbildung 2-17: SOC Abhängigkeit des Innenwiderstands für Li-Ionen-Zellen (in Anlehnung an [37])	26
Abbildung 2-18: Abhängigkeit des Innenwiderstands von der Zelltemperatur [39]	26
Abbildung 2-19: Erfassung eines Impedanzspektrums	27
Abbildung 2-20: Charakteristische Bereiche im Impedanzspektrum einer Li-Ionen Zelle(in Anlehnung an [36])	29
Abbildung 2-21: Äquivalenter Schaltkreis für eine Batteriezelle [45]	30
Abbildung 2-22: Mikroskopisches Simulationsmodell einer Pouch-Zelle [66]	36
Abbildung 2-23: Makroskopisches Simulationsmodell einer Pouch-Zelle [65]	36
Abbildung 2-24: Ladekurve der untersuchten Zelle für ein CC-CV-Verfahren	37
Abbildung 3-1: Abmessungen der untersuchten Zelle	39
Abbildung 3-2: Separatorwicklung	40
Abbildung 3-3: Zellzerlegung; links: Pouchhülle; rechts: Stromableiter Kathodenseite (Quelle: ICTM, TU Graz)	40
Abbildung 3-4: Anbindungsstelle an Stromableiter (links: Anodenseite; rechts: Kathodenseite)	41
Abbildung 4-1: Swelling Testserien	42
Abbildung 4-2: Messkette Swellingversuche	43
Abbildung 4-3: Messaufbau freies Swelling	44
Abbildung 4-4: Programmablauf freies Swelling	48

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4-5: Messaufbau eingespanntes Swelling	49
Abbildung 4-6: Versuchsablauf Kompressionstests	50
Abbildung 4-7: Ablauf der Versuche zum eingespannten Swelling	51
Abbildung 4-8: Ergebnis Pulstests	54
Abbildung 4-9: Auswertung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten	55
Abbildung 4-10: Freies Swelling Ladevorgang	56
Abbildung 4-11: Freies Swelling Entladevorgang	57
Abbildung 4-12: Swellingverlauf nach Entladeschluss	57
Abbildung 4-13: Swelling- und Kraftverlauf für unterschiedliche Vorspannkraften beim Ladevorgang	59
Abbildung 4-14: Swelling über Kraftverlauf	59
Abbildung 4-15: Vorspannkraft Vergleich	60
Abbildung 4-16: Kompressionstests (links: nach Vorspannkraft sortiert; rechts: nach Laderate sortiert)	61
Abbildung 4-17: Vergleich von freiem und eingespanntem Swelling	61
Abbildung 4-18: Steifigkeiten Messaufbau	64
Abbildung 5-1: Gewichtung der Bewertungskriterien	69
Abbildung 5-2: Prinzipzelle	70
Abbildung 5-3: Beschädigung an Separator (links) und Pouch (rechts)	71
Abbildung 5-4: Ablaufdiagramm Schädigungsversuche	72
Abbildung 5-5: Lade-/Entladeprotokoll	72
Abbildung 5-6: Grafische Darstellung der Bewertung	74
Abbildung 5-7: Skaliertes Bewertungsprofil	74
Abbildung 5-8: Impedanz Spektroskopie für Schädigungsmechanismen	75
Abbildung 5-9: Kapazitätsverläufe Schädigungsmechanismen	76
Abbildung 5-10: Spannungs- und Stromverläufe Schädigungsmechanismen	77
Abbildung 5-11: Separator Durchstich mit Nadel	78
Abbildung 6-1: Versuchsaufbau mechanische Versuche Stromableiter	81
Abbildung 6-2: Baugruppenzeichnung Versuchsaufbau [73]	82
Abbildung 6-3: Spannungsmessung mechanische Versuche Stromableiter	83
Abbildung 6-4: Vorgehensweise bei der FE-Modellierung	84
Abbildung 6-5: Vernetzte Pouch-Zelle	85
Abbildung 6-6: Modulmodell ohne Compression Pads	86
Abbildung 6-7: Ausdehnungskoeffizienten für Materialmodell für eine 2kN Vorspannkraft und 2C Laderate	87
Abbildung 6-8: Modulmodell mit Compression Pads	88
Abbildung 6-9: Schichtenaufbau des FE-Modells	89
Abbildung 6-10: FE Modell Anodenseite	90
Abbildung 6-11: Plastische Materialdaten Anodenseite	91
Abbildung 6-12: Plastische Materialdaten Kathodenseite	92
Abbildung 6-13: Feder Modell	93
Abbildung 6-14: Anodenseite Kraft- und Spannungsverlauf	95

Abbildung 6-15: Ergebnisse Anodenseite	95
Abbildung 6-16: Kathodenseite Kraft- und Spannungsverlauf	96
Abbildung 6-17: Ergebnis Kathodenseite	97
Abbildung 6-18: Vergleich der Mittelwerte	97
Abbildung 6-19: Gefitteter Ausdehnungsverlauf	98
Abbildung 6-20: Abhängigkeit der maximalen Kraft von der Gehäusesteifigkeit	98
Abbildung 6-21: Einfluss der Gehäusesteifigkeit auf Kraftverlauf	99
Abbildung 6-22: Einfluss der Gehäusesteifigkeit auf Verschiebungsverlauf für eine Vorspannkraft von 6 kN	99
Abbildung 6-23: Einfluss Compression Pads auf Kraftverlauf bei einer Vorspannkraft von 6 kN	100
Abbildung 6-24: Einfluss Compression Pads auf Verschiebungsverlauf bei einer Vorspannkraft von 6 kN	101
Abbildung 6-25: Steifigkeiten (lila: 1.000.000 N/mm; grün: 10.000 N/mm)	102
Abbildung 6-26: Einfluss der aufgebrauchten Druckkraft für Versuche auf der Anodenseite	102
Abbildung 6-27: Ergebnisse für Anodenseite	103
Abbildung 6-28: Simulationsergebnis Material 730_30	104
Abbildung 6-29: Simulationsergebnis Material 730_30 ohne Pouchfolie	104
Abbildung 6-30: Vergleich der Materialdaten anodenseitig	105
Abbildung 6-31: Ergebnisse für Kathodenseite	106
Abbildung 6-32: Simulationsergebnis Material 303_60 ohne Pouchfolie	107
Abbildung 6-33: Vergleich der Materialdaten kathodenseitig	107
Abbildung 6-34: Schadensvergleich (links: Anodenseite; rechts: Kathodenseite)	108
Abbildung 8-1: Optimierung eines Batteriemoduls	115

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Wertebereiche für Swelling durch Interkalation (in Anlehnung an [30])	16
Tabelle 2-2: Swelling Mechanismen	17
Tabelle 2-3: Zusammenfassung der Schädigungsmechanismen	23
Tabelle 3-1: Abmessungen und Anzahl verschiedener Bauteile für die betrachtete Zelle (Quelle: ICTM)	39
Tabelle 3-2: Elektrische Eigenschaften der untersuchten Zelle	41
Tabelle 4-1: Berechnung zur Anforderung an die Messgenauigkeit	43
Tabelle 4-2: Testmatrix freies Swelling für Zelle 1	46
Tabelle 4-3: Testmatrix freies Swelling für Zelle 2	47
Tabelle 4-4: Testmatrix eingespanntes Swelling für Zelle 1	52
Tabelle 4-5: Testmatrix eingespanntes Swelling für Zelle 2	53
Tabelle 4-6: Absolute Swellingwerte und prozentuelles Swelling Wert bei einer Zelldicke von 11,2 mm	56
Tabelle 5-1: Bewertungsskala	67
Tabelle 5-2: Gewichtung der Hauptbewertungskriterien	68
Tabelle 5-3: Gewichtung der Kriterien der Kategorie Aufwand	69
Tabelle 5-4: Elektrische Kennwerte für eine Prinzipzelle	71
Tabelle 5-5: Bewertungsergebnis	73
Tabelle 6-1: Testmatrix Mechanische Versuche Stromableiter	83
Tabelle 6-2: Variation der Simulationsparameter	88
Tabelle 6-3: Materialparameter für das Kupfer der Anodenseite	91
Tabelle 6-4: Materialparameter für das Aluminium der Kathodenseite	92

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

BMS	Batteriemanagementsystem
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CC	Constant Current
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CV	Constant Voltage
DMC	Dimethylcarbonat
DOD	Depth of Discharge
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
FMEA	Failure Mode and Effects Analysis
Li	Lithium
LiCoO ₂	Lithiumcobaltoxid
LTO	Lithiumtitanat
max.	maximal
min	Minuten
NMC	Kathodenmaterial mit Nickel-Mangan-Cobalt
O ₂	Sauerstoff
OCV	Open Circuit Voltage
rep.	repetition (Wiederholung)
RVE	Repräsentatives Volumenelement
sec	Sekunden
SEI	Solid-Electrolyte-Interface
SOC	State of Charge
SOH	State of Health
z.B.	zum Beispiel

FORMELZEICHEN UND EINHEITEN

Formelzeichen:	Bezeichnung	Einheit
A	Elektrodenfläche	mm ²
B	Verzerrungsverschiebungsmatrix	mm ⁻¹
C	Elastizitätsmatrix	N mm ⁻²
c	Federsteifigkeit	N mm ⁻¹
C	Kapazität	C
E	Verzerrungsmatrix	mm ⁻¹
e	Elementarladung	C
f	Kraftvektor	N
H	Verschiebungsinterpolationsmatrix	-
Δh	Dickenänderung	mm
I	Strom	A
i _{HR}	Hauptreaktionsstrom	A
K	Steifigkeitsmatrix	N mm ⁻¹
m	Masse	kg
N _A	Avogadro Konstante	mol ⁻¹
n _{Li}	Menge an Lithium	mol
R	Widerstand	Ω
R _i	Innenwiderstand	Ω
R ²	Bestimmtheitsmaß	-
R _m	Zugfestigkeit	MPa
R _{p0,2}	Streckgrenze	MPa
t	Zeit	s
U	Spannung	V
u	Verschiebungsvektor	mm
û	Knotenverschiebungsvektor	mm
V	Volumen	mm ³
ΔV	Volumenänderung durch Interkalation	mm ³
Z	Impedanz	Ω
Z'	Realteil der Impedanz	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz	Ω

α	Temperaturausdehnungskoeffizient	mm K^{-1}
α_{Inter}	Ausdehnung bei Graphit durch Interkalation	%
ϵ	Verzerrungsvektor	-
φ	Phasenverschiebung	rad
σ	Spannungsvektor	MPa
ω	Kreisfrequenz	rad s^{-1}

Einheiten:

A	Ampere
Ah	Amperestunden
C	Coulomb
°C	Grad Celsius
J	Joule
kg	Kilogramm
m	Meter
mm	Millimeter
mm^2	Quadratmillimeter
mm^3	Kubikmillimeter
mol	Stoffmenge (Mol)
N	Newton
Pa	Pascal
rad	Radian
s	Sekunden
V	Volt
W	Watt
Ω	Widerstand

1 EINLEITUNG

1.1 Motivation

Durch den Gebrauch von konventionellen Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr kommt es zur Verknappung von begrenzten Ressourcen und zum Ausstoß klimaschädlicher Abgase. Auf lange Sicht kann der Verbrennungsmotor die Anforderung an die zukünftige, umweltfreundliche Mobilität und damit verbundene Schadstofflimitationen nicht erfüllen, weshalb alternative Antriebskonzepte relevanter werden. [1, 2]

Eine zukunftsweisende und nachhaltige Alternative zum Verbrennungsmotor stellt dabei ein teilweiser oder vollständig elektrischer Antrieb eines Fahrzeugs dar. Durch neue Regulierungen hinsichtlich der Emissionsgrenzen von Schadstoffen wird schließlich eine zunehmende Elektrifizierung von Fahrzeugen angestrebt. [1]

In Abbildung 1-1 ist die Entwicklung des weltweiten Bestandes von Elektrofahrzeugen in den Jahren von 2012 bis 2016 zu sehen. Der Verlauf lässt eine steigende Tendenz für die Zukunft erwarten.

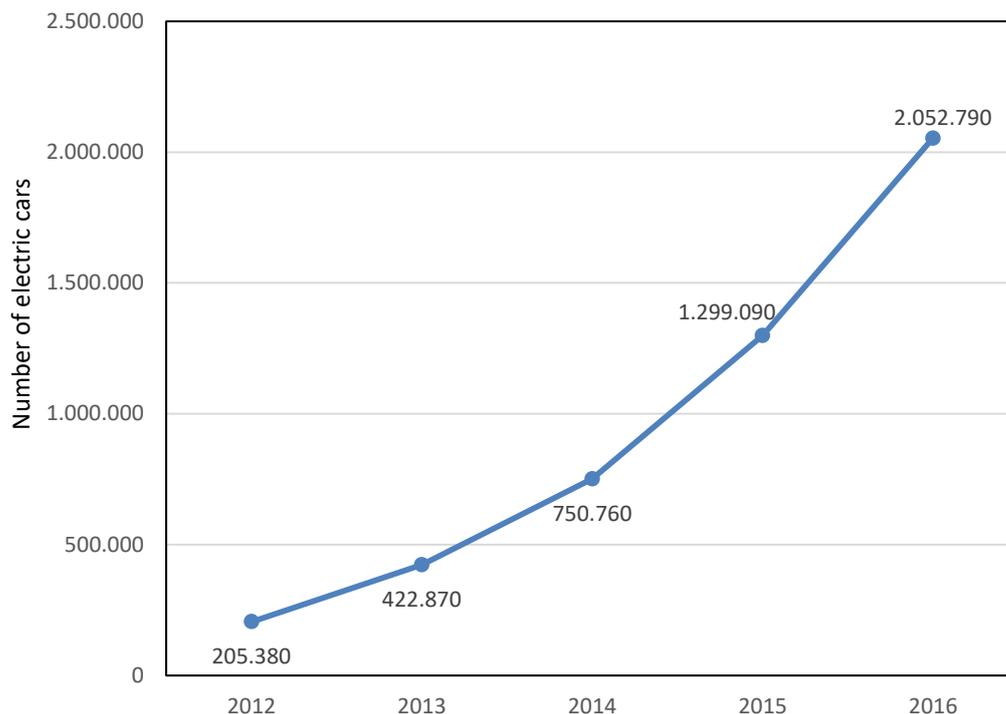


Abbildung 1-1: Weltweiter Bestand an Elektrofahrzeugen [3]

Einen wichtigen Baustein der Elektrifizierung stellt dabei die Batterietechnologie dar. Die zum Antrieb benötigte elektrische Energie wird hierzu meist in Akkumulatoren gespeichert. Unter den verschiedenen, möglichen Zellchemien hat sich aufgrund der hohen Energiedichte die Li-Ionen Zelle als praktischer Energiespeicher erwiesen [4].

Die Batterie selbst stellt dabei ein sicherheitsrelevantes Bauteil dar, da es unter bestimmten Lastbedingungen, beispielsweise durch einen Crash oder unsachgemäßen Gebrauch, zu Defekten bzw. chemischen Reaktionen kommen kann, welche schwerwiegende Folgen mit sich tragen können. So kann es durch eine mechanische Belastung der Batteriezelle zum Beispiel zu einem Ausgasen von giftigen bzw. brennbaren Gasen, zur Rauchentwicklung oder im schlimmsten Fall zu exothermen chemischen Reaktionen mit einem Brand der Batteriezelle (Thermal Runaway) kommen. [5]

Mit Hilfe der sogenannten Hazard Levels werden mögliche Gefahren, die beispielsweise durch mechanische Belastungen entstehen können, nach ihrer Schwere bzw. deren Folgen bewertet. Bei EUCAR (European Council for Automotive R&D) wurden zu diesem Zweck sieben Gefahrenstufen eingeführt (siehe Abbildung 1-2). [4]

Hazard Level		Classification Criteria, Effect
0	No effect	No effect, no loss of functionality
1	Passive Protection activated	No defect, no leakage, no venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, no exothermic reaction or thermal runaway, cell reversibly damaged, repair of protection device needed
2	Defect Damage	No leakage, no venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, no exothermic reaction or thermal runaway, cell irreversibly damaged, repair needed
3	Leakage > 50 %	No venting, no fire or flame, no rupture, no explosion, weight loss ≤ 50 % of the electrolyte weight electrolyte = solvent + salt
4	Venting > 50 %	No fire or flame, no rupture, no explosion, weight loss ≥ 50 % of the electrolyte weight
5	Fire or Flame	No rupture, no explosion, i.e. no flying parts
6	Rupture	No explosion, but flying parts, ejection of parts of the active mass
7	Explosion	Explosion, i.e. disintegration of the cell

Abbildung 1-2: Hazard Level nach EUCAR (in Anlehnung an [4])

Es gibt eine Vielzahl an normierten Abuse-Tests bei denen die Batteriezellen unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt werden und die jeweiligen Gefahrenstufen bestimmt werden können. Diese Gefahren werden in mechanischen Tests wie z.B. Nagelpenetrationstests, Impaktortests oder Droptests bestimmt. Des Weiteren werden Versuche mit elektrischen Belastungen wie Überladen oder Tiefentladung oder Tests, bei denen Umwelteinflüssen wie extreme Temperaturbelastungen untersucht werden, durchgeführt. Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse ergeben sich schließlich elektrische, chemische, thermische und mechanische Risiken, die es für einen sicheren Einsatz zu vermeiden gilt. [5]

Beim alltäglichen Betrieb von Batteriezellen kommt es zu Zuständen, die durch Normtests nicht oder nur zum Teil abgedeckt werden. Beim Laden ändert sich das Volumen einer Batteriezelle in Abhängigkeit des Ladezustands. Dies wird auch als Swelling bezeichnet und kann in weiterer Folge zu Bewegungen im Batteriemodul führen. Durch diese Verschiebungen können vor allem am Stromableiter Schäden entstehen, welche wiederum einen Ausfall bzw. einen Thermal Runaway der Batteriezelle zur Folge haben könnten. Beim Moduldesign werden aus diesem Grund verschiedene Maßnahmen ergriffen, welche diese Bewegungen verringern.

1.2 Ziel und Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, wie die Sicherheit eines Batteriemoduls mit Rücksichtnahme auf das Swelling Phänomen gesteigert werden kann, ohne die Performance zu beeinträchtigen. Dazu gilt es zu untersuchen, welche Schäden durch Swelling und dadurch hervorgerufene Bewegungen im Modul entstehen und wie diese detektiert werden können. Die durch das Swelling verursachte Wirkkette kann Abbildung 1-3 entnommen werden.

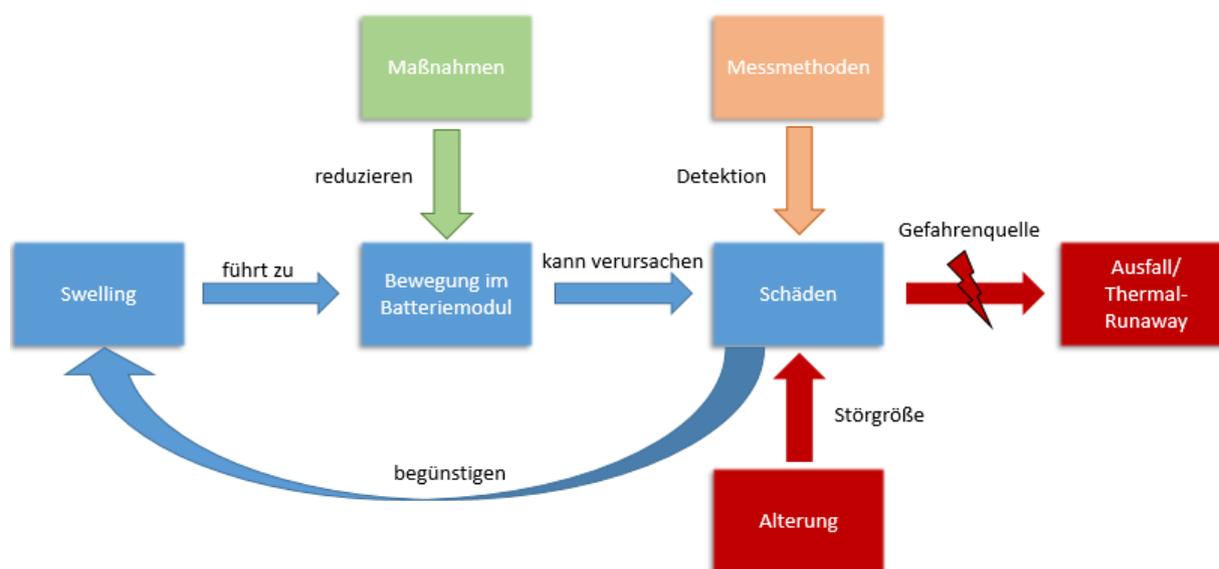


Abbildung 1-3: Wirkkette Swelling

Anhand von Abbildung 1-3 soll in diesem Abschnitt das Ziel dieser Arbeit erläutert und die sich daraus ergebenden Aufgabenstellungen näher beschrieben werden. Zunächst soll das Swellingverhalten für die zu untersuchende Pouch-Zelle betrachtet werden, um Informationen über die Bewegungen im Batteriemodul und Maßnahmen zur Reduzierung dieser generieren zu können. Die Detektion möglicher Schäden und die Auswahl einer passenden Messmethode zur Erfassung von Schädigungen ist ein weiterer Teil dieser Arbeit. Schließlich sollen Schädigungsmechanismen an den Stromableitern mittels eines finiten Elemente Modells untersucht werden.

Zusammenfassend soll diese Arbeit folgende Forschungsfragen beantworten:

- Kann es aufgrund von Swelling im Bereich der Stromableiter zu Schäden kommen?
- Was sind hierfür relevante Schädigungsmechanismen?
- Wie können auftretende Schäden mittels (elektrischer) Messmethoden festgestellt werden?

Diese Fragen sollen durch eine Literaturrecherche mit anschließender Durchführung von Versuchen und der Erstellung eines validierten FE-Modells zur Untersuchung von Schädigungsmechanismen im Bereich der Stromableiter beantwortet werden und liefern damit die Grundlage für ein optimiertes Moduldesign. Die Herangehensweise kann Abbildung 1-4 entnommen werden. Die Literaturrecherche teilt sich dabei in drei große Bereiche auf. Aufbauend auf den in der Literatur gefunden Informationen werden Versuche geplant. Es werden schließlich Simulationsmodelle erstellt, welche die Versuchsergebnisse abbilden sollen. Die ausgegrauten Bereiche in der Abbildung werden in dieser Arbeit nicht behandelt, stellen aber zukünftige Arbeitsfelder im Rahmen des durchgeführten Projektes dar.

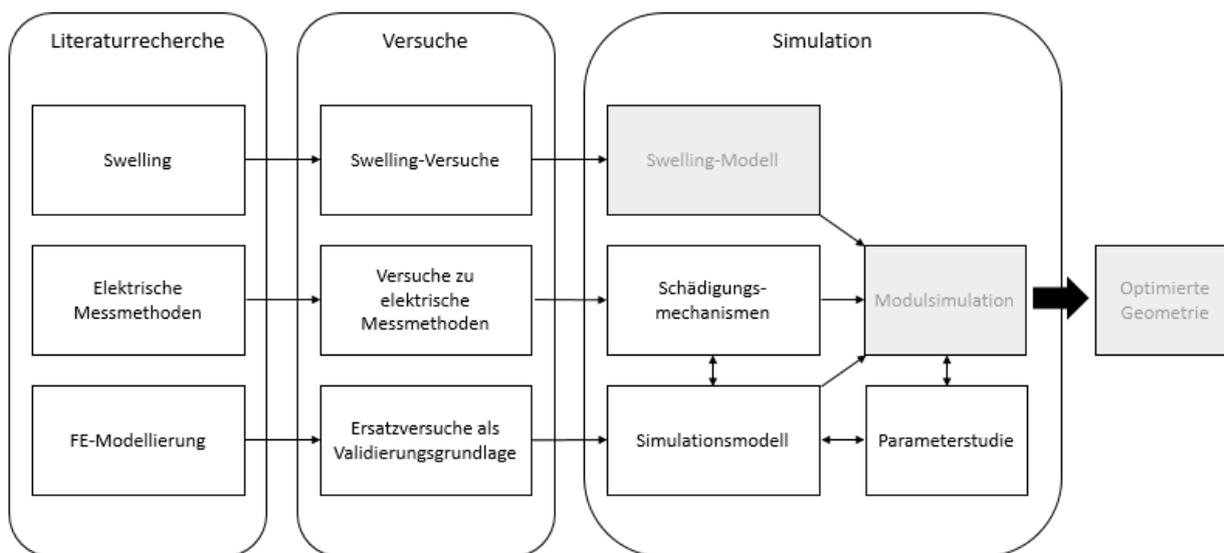


Abbildung 1-4: Herangehensweise

2 STAND DER TECHNIK

2.1 Elektrochemische Speicher für Fahrzeuganwendungen

Elektrochemische Speicher stellen in der Elektromobilität einen wichtigen Baustein dar und müssen für Fahrzeuganwendungen verschiedene Anforderungen erfüllen. Als probate Energiespeicher haben sich die sekundären Batterien, im speziellen Lithium Ionen Akkumulatoren, etabliert. Eine Zusammenfassung verschiedener elektrochemischer Energiespeicher mit einigen Beispielen kann Abbildung 2-1 entnommen werden (siehe auch [6–8]).

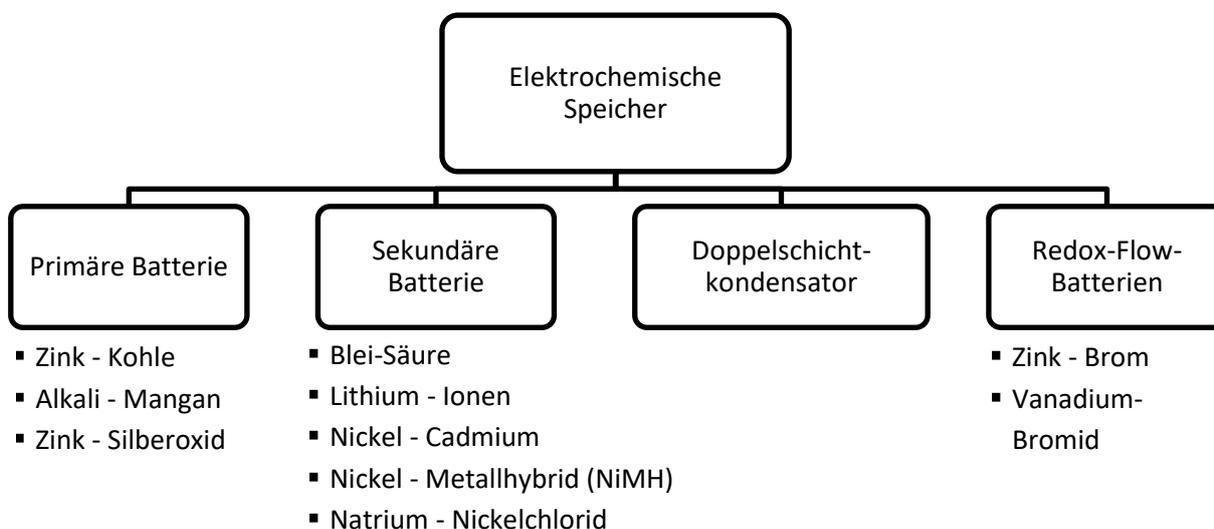


Abbildung 2-1: Einteilung elektrochemischer Energiespeicher

Bei der Dimensionierung eines Batteriesystems gibt es für ein Elektrofahrzeug drei wichtige Auslegungsparameter. Einer dieser Parameter ist die Zellspannung. Durch hohe Spannungen kann der Strom bei den auftretenden Leistungen begrenzt und dadurch die Verluste reduziert und die Kabelquerschnitte verringert werden. Für Elektrofahrzeuge werden im Hochvoltbereich Auslegungsspannungen von 300-800 Volt gewählt [9], was durch eine Reihenschaltung mehrerer Batteriezellen erreicht wird. Eine weitere wichtige Auslegungsgröße ist die Batteriekapazität, welche den Reichweitenanforderungen gerecht werden muss. Hier muss ein wirtschaftlicher Weg gefunden werden, um die gewünschte Reichweite bei einer vertretbaren Batteriegröße zu ermöglichen. Für eine durchschnittliche Anwendung ergibt sich für eine Reichweite von 100-150 km eine Kapazitätsanforderung von 15-25 kWh. Um einen gewünschten Beschleunigungswert bzw. eine Höchstgeschwindigkeit zu erreichen, muss die Batteriezelle eine gewisse Leistung bereitstellen können. Es zeigt sich hier, dass ein typischer Leistungsbedarf von 30-70 kW ausreichend ist. [1]

In Abbildung 2-2 wird die spezifische Leistung und die spezifische Energie verschiedener Energiespeicher ersichtlich. Die Li-Ionen Technologie zeigt dabei in beiden Bereichen vergleichsweise hohe Werte und scheint damit einen guten Trade-Off zwischen Leistung und spezifischer Kapazität darzustellen. Aus diesem Grund werden in Elektrofahrzeugen bevorzugt Li-Ionen Batterien verbaut.

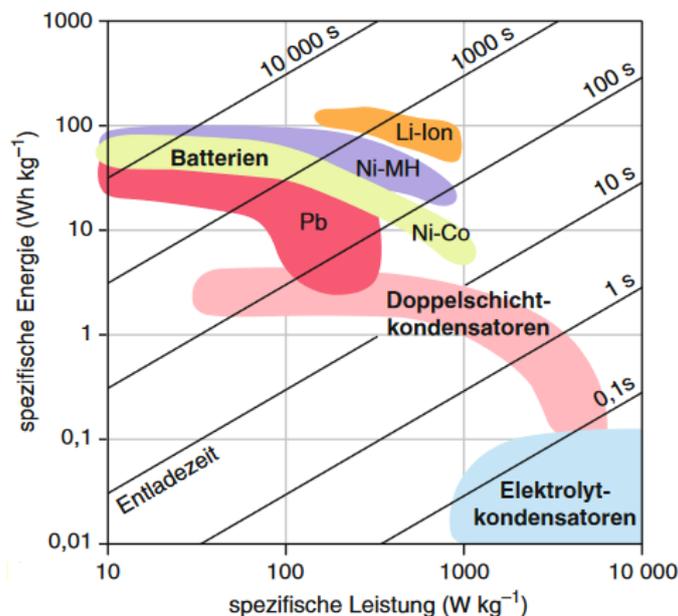


Abbildung 2-2: Energie- und Leistungsdaten unterschiedlicher Energiespeichertechnologien [8]

2.2 Lithium Ionen Akkumulatoren

2.2.1 Zellenaufbau und Funktionsprinzip

In Abbildung 2-3 ist der generelle Aufbau einer Li-Ionen Zelle zu erkennen. Eine Zelle ist schichtweise aufgebaut, wobei abwechselnd eine Kathoden- und Anodenschicht angeordnet ist. Zwischen den Elektroden befindet sich jeweils ein poröser Separator, der für eine elektrische Isolierung dieser sorgen soll. Für Li-Ionen soll allerdings eine Durchlässigkeit gewährleistet sein. Die Batteriezelle ist mit einem ionenleitfähigen Elektrolyten gefüllt. Der eingesetzte Elektrolyt muss wasserfrei sein, da es aufgrund des Spannungspotentials sonst zu einer Zersetzung von diesem kommt [1]. Aus diesem Grund werden hierfür meist organische Lösungsmittel wie Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylencarbonat (EC) verwendet [10]. Um die Li-Ionen aufnehmen zu können, befinden sich beidseitig Stromableiter, welche als Träger der zugehörigen Aktivschicht dienen. In diese Aktivschicht werden je nach Batteriebetrieb (Laden oder Entladen) entweder auf der Kathoden- oder Anodenseite Li-Ionen eingelagert. Als Stromableiter wird hierbei kathodenseitig Aluminium und anodenseitig Kupfer benutzt. Beim Entladen der Batteriezelle werden die anodenseitig eingelagerten Li-Ionen aus dem Aktivmaterial ausgelagert, was auch als Deinterkalation bezeichnet wird. Bei diesem Vorgang werden Elektronen abgegeben. In weiterer Folge wandern die freien Li-Ionen in Richtung Kathode

und passieren dabei den Separator. Dort werden die Li-Ionen in das kathodenseitige Aktivmaterial eingelagert. Beim Ladevorgang wird dieser Prozess umgekehrt und die Li-Ionen wandern von der Kathoden- zur Anodenseite und werden dort wieder in das Aktivmaterial eingelagert, was auch als Interkalation bezeichnet wird. [4]

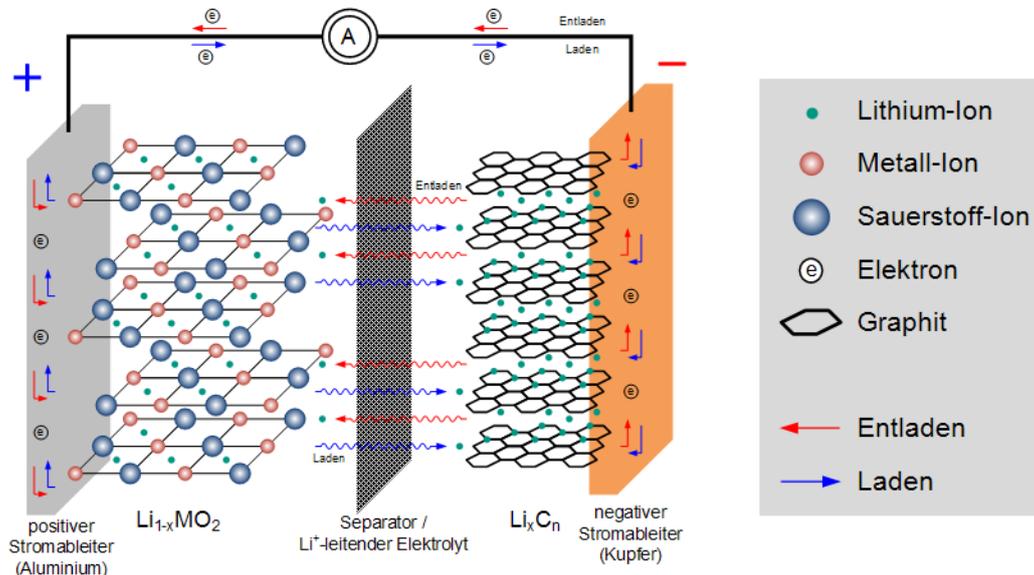


Abbildung 2-3: Aufbau einer Li-Ionen Zelle [11]

2.2.2 Chemie der Zelle

Die unterschiedlichen Materialkombinationen auf der Anoden- und Kathodenseite weisen verschiedene Eigenschaften bezüglich Sicherheit und Lebensdauer auf. Einige dieser Merkmale sind in Abbildung 2-4 ersichtlich. Ein weiterer Einflussfaktor ist zudem der verwendete Elektrolyt. Die Betrachtungen zu möglichen Materialien in der Aktivschicht beschränken sich dabei auf Li-Ionen Zellen mit flüssigem Elektrolyt. Die Batterieeigenschaften, die sich durch die Kombination verschiedener Aktivmaterialien ergeben, können nicht anhand der einzelnen Ausprägungsmerkmale abgeschätzt bzw. im Vornhinein bestimmt werden. [1]

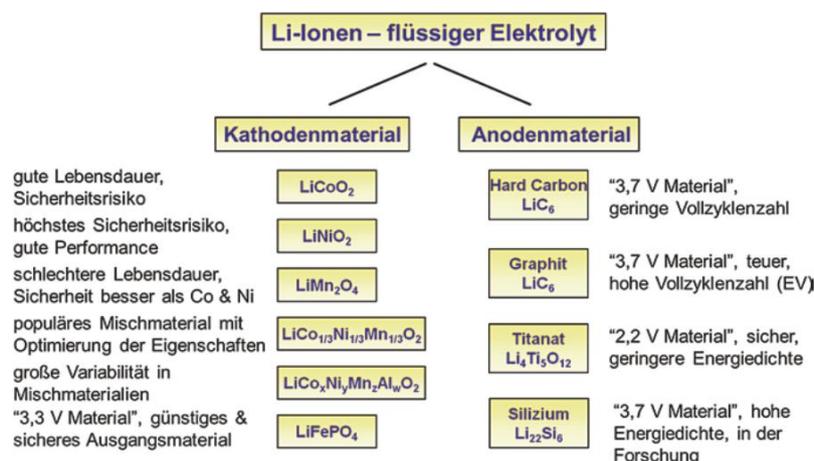


Abbildung 2-4: Kathoden-/Anodenmaterialien für Li-Ionen Zellen [1]

Die Bezeichnung NMC stellt eine Abkürzung für Li-Ionen Zellen mit einer Nickel-Mangan-Cobalt Kathode dar und soll an dieser Stelle kurz näher erläutert werden, da die in dieser Arbeit zu untersuchende Batteriezelle solch eine Chemie aufweist. Bei diesem Aktivmaterial sind unterschiedliche Mischungsverhältnisse der einzelnen chemischen Elemente denkbar. Im Allgemeinen lautet die chemische Zusammensetzung für solche Mischoxide $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. Je nach stöchiometrischer Zusammensetzung ergibt sich schließlich die Bezeichnung der Zelle. [12]

Eine typische Materialpaarung für die Anoden- und Kathodenseite stellt schließlich die Graphit-NMC 111 Zelle dar, welche kathodenseitig ein Mischungsverhältnis von $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ aufweist.

2.2.3 Zelltypen

In Abbildung 2-5 sind die unterschiedlichen Gehäusebauarten für Batteriezellen abgebildet. Zu diesen gehören die Rundzelle, die prismatische Zelle und die Pouch-Zelle. Die zwei erst genannten Bauarten besitzen ein steifes Metallgehäuse. Bei der Pouch-Zelle handelt es sich um ein preisgünstiges Herstellungsverfahren bei dem Skalierung sehr einfach durchführbar ist. Die umgebende Pouchfolie ist ein Komposit aus einer Aluminium- und mehreren Plastikfolien [13]. Pouch-Zellen weisen ein gutes Oberflächen-Volumen Verhältnis auf und können damit effizient gekühlt werden. Ein weiterer Vorteil ist die hohe erreichbare Energiedichte, die auf die leichte Pouchfolie zurückzuführen ist. Die Biegesteifigkeit ist im Vergleich zu den anderen Bauarten sehr gering und lässt daher keine großen mechanischen Belastungen zu. [1, 4]

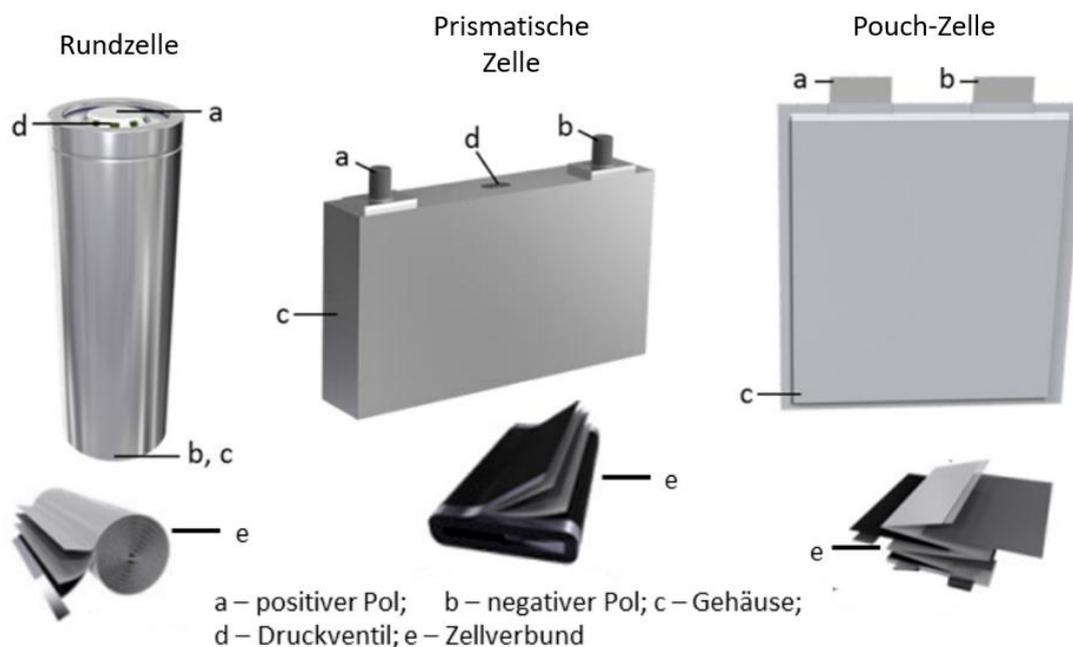


Abbildung 2-5: Unterschiedliche Gehäuse für Batteriezellen (in Anlehnung an [14])

2.3 Elektrische Energiespeicher in Elektrofahrzeugen

2.3.1 Modulaufbau

Die einzelnen Batteriezellen werden in einem Modul verbaut und elektrisch kontaktiert. Die Module selbst werden wiederum zu einem Batteriepack verschalten.

In Abbildung 2-6 ist der Aufbau des zu untersuchenden Moduls dargestellt. Es werden hier jeweils zwei Pouch-Zellen nebeneinander in eine Aluminiumschale gepackt, welche auch als Cartridge bezeichnet wird. Diese dienen einer optimalen Wärmeabfuhr und stabilisieren die Zellen, die selbst nur geringe mechanische Belastungen aufnehmen können. Die Terminal Tabs werden in diesem Fall paarweise mit einer Stromableiterschiene verbunden. Das Batteriemodul besteht in dieser Ausführung aus 16 Zellen.



Abbildung 2-6: Typischer Modulaufbau (Quelle: AVL List GmbH) [15]

In Abbildung 2-7 ist ein weiterer möglicher Modulaufbau zu erkennen. In dieser Version werden die Cartridges durch sogenannte Compression Pads ersetzt, welche in der Abbildung dunkelblau gefärbt sind. Diese Pads weisen eine nichtlineare Federcharakteristik auf und sollen eine konstante Vorspannkraft über die Lade- und Entladezyklen auf die Batteriezellen aufbringen. In einer Studie von Cannarella (2014) zeigte sich, dass die Größe der Vorspannkraft die Lebensdauer der Batteriezelle beeinflusst [16]. Bei Untersuchungen von A123 Systems wurde eine optimale Vorspannkraft hinsichtlich der Lebensdauer für eine Pouch-Zelle gefunden [17]. Eine weitere Funktion der Compression Pads stellt der Ausgleich von Volumenänderungen der Batteriezellen bei den Lade- bzw. Entladevorgängen dar, welche unterschiedliche Ursachen haben können. Diese sollen im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

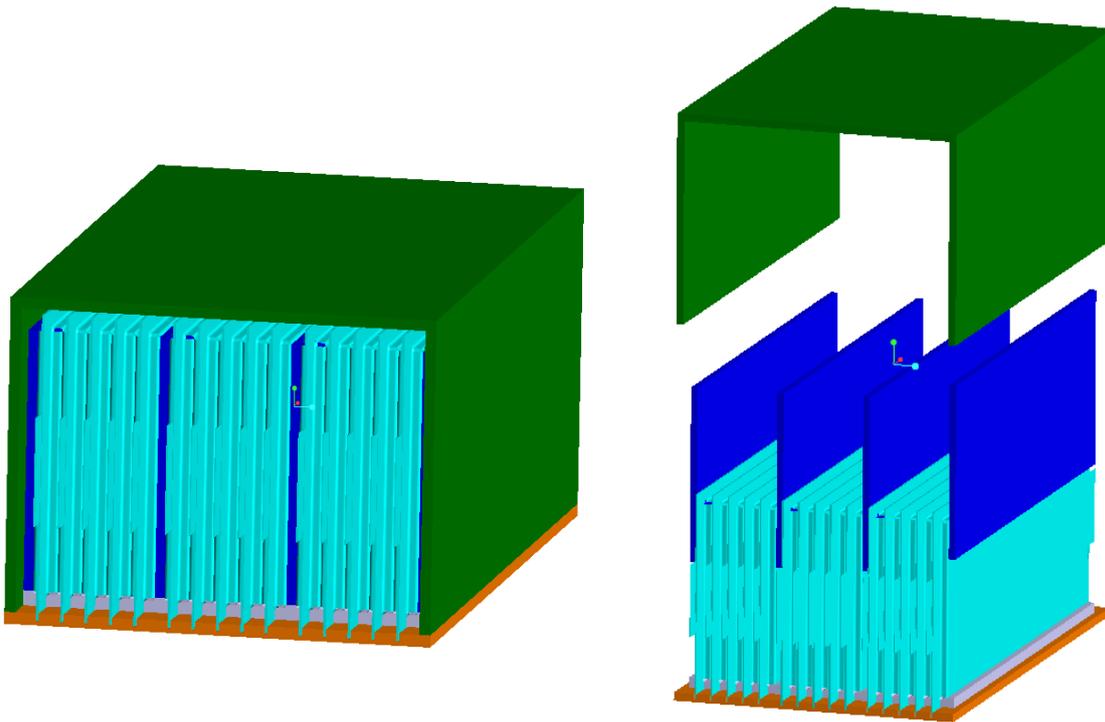


Abbildung 2-7: Modulaufbau mit Compression Pads

2.4 Swelling

Als Swelling wird im Allgemeinen die Volumenänderung einer Batteriezelle während Lade- und Entladezyklen bezeichnet. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Mechanismen näher betrachtet und Einflussfaktoren auf das Swelling herausgearbeitet. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die aktuellen Forschungsergebnisse im Bereich Swelling und zeigt interessante Aspekte im Zusammenhang mit der zu untersuchenden Fragestellung auf.

2.4.1 Swelling Mechanismen

Das Ausdehnungsverhalten von Batteriezellen kann auf einige Phänomene zurückgeführt werden, wobei verschiedene physikalische und chemische Effekte eine Rolle spielen. Im Allgemeinen kann das Swelling in zwei Gruppen unterteilt werden. Zum einen gibt es das reversible Swelling, welches sich durch eine zyklische Volumenänderung über den Ladezustand der Batteriezelle auszeichnet, und das irreversible Swelling, welches eine dauerhafte Volumenänderung der Batteriezelle beschreibt.

2.4.1.1 Reversibles Swelling

Das reversible Swelling zeichnet sich durch ein zyklisches Verhalten aus und kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Zum einen wird es durch die Interkalation von Li-Ionen in die Aktivschichten und zum anderen durch thermische Ausdehnung der Zellenkomponenten verursacht. [18]

Die Interkalation beschreibt dabei das Einlagern von Li-Ionen in die Aktivmaterialien. Bei einem Ladevorgang werden dabei Li-Ionen in die Anode eingelagert und verzerren bzw. verändern dort die vorhandene Gitterstruktur, wodurch es zu einer Volumenzunahme kommt. [19]

In Abbildung 2-8 ist ein typischer Verlauf der Batteriedicke für mehrere Lade- und Entladezyklen ersichtlich. In diesem Fall wurde eine Li-Ionen Pouch-Zelle mit 670 mAh mit einer Lade- bzw. Entladerate von 1C bei konstant gehaltener Temperatur vermessen. [20]

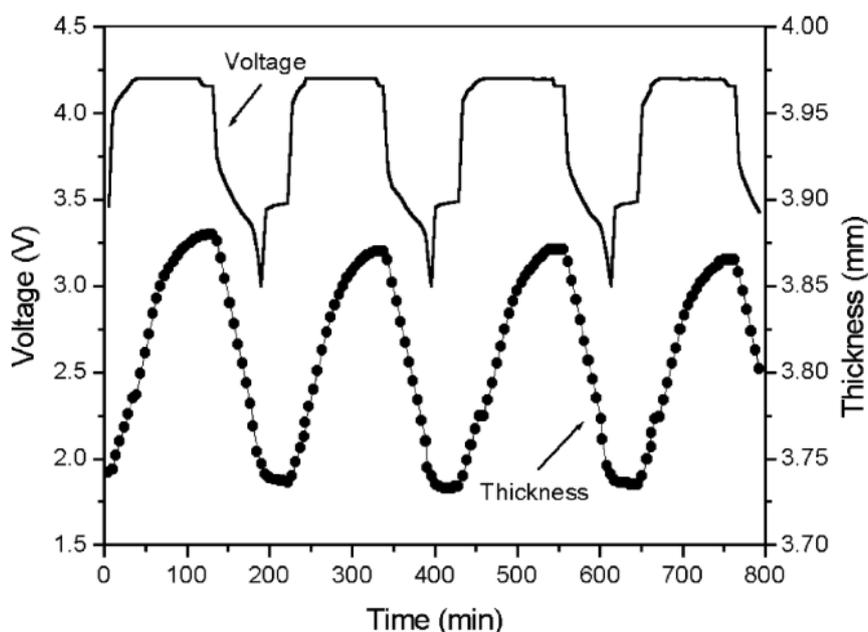


Abbildung 2-8: Änderung der Batteriedicke während eines Lade- und Entladezyklus [20]

Bei einer genaueren Betrachtung des Swellingverlaufs zeigen sich drei Bereiche mit unterschiedlicher Änderungsrate. Dies kann auf das Staging Phänomen zurückgeführt werden [21]. Dieses Phänomen tritt bei Li-Ionen Zellen mit Graphitanoden auf und ist durch die Thermodynamik des Systems bedingt. Graphit besteht aus Schichten, die durch Van der Waals Kräfte zusammengehalten werden. Zwischen diese Schichten lagern sich Li-Ionen beim Ladevorgang ein. Hierbei gibt es energetisch günstigere Zustände als die zufällige Verteilung der Li-Ionen. [19]

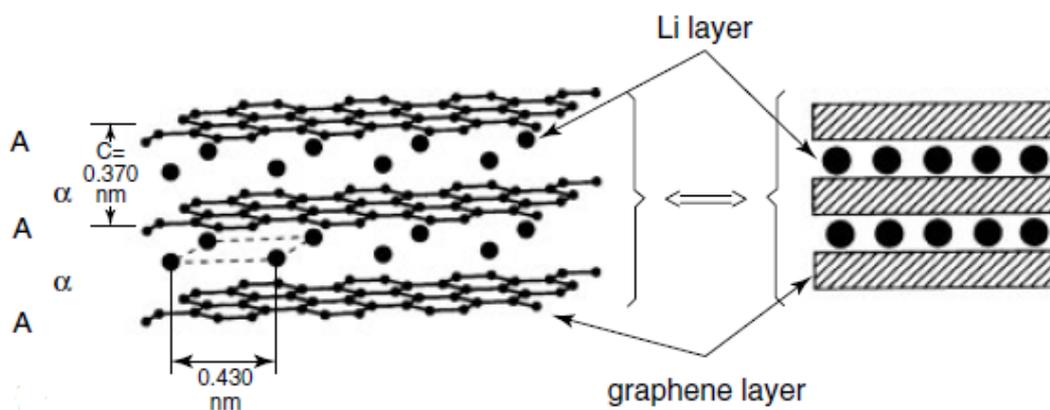


Abbildung 2-9: Graphitschichten in einer Li-Ionen Zelle [19]

In Abbildung 2-10 kann sind die verschiedenen Stufen in Abhängigkeit von x in Li_xC_6 dargestellt. Die auftretenden Plateaus zeigen hierbei 2 Phasen-Gebiete. Die verschiedenen Phasen zeigen dabei folgende Zusammensetzungen: I- LiC_6 ; II- LiC_{12} ; II L- LiC_{18} ; III- LiC_{25-30} ; IV- LiC_{36-50} . Im entladenen Zustand besitzt das Graphit eine hexagonale (ABABAB) bzw. eine rhombohedrische (ABCABC) Struktur, welche sich nach der Interkalation von Li-Ionen in eine AAAAAA-Stapelstruktur umwandelt. Die verschiedenen Stufen sagen aus, wie viele Graphitschichten mit Li-Ionen besetzt sind. So wird beispielsweise unter der Phase II verstanden, dass jede zweite Graphitschicht von Li-Ionen besetzt wird. In der Phase I kommt es zur vollen Besetzung des Graphitgitters. Die interkalierten Li-Ionen lagern sich dabei jeweils in die Mitte der C_6 -Graphit Ringe zwischen 2 Schichten ein. [4, 8, 19]

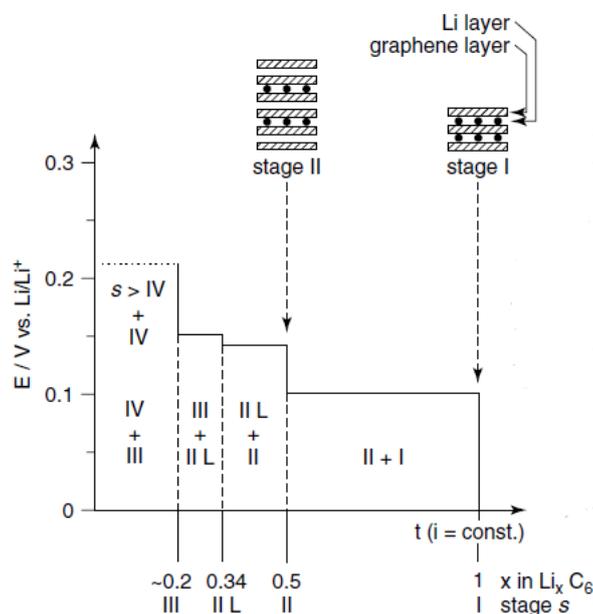


Abbildung 2-10: Verschiedene Stages bei Li-Ionen Zellen mit Graphit Anode [19]

Durch die chemischen Reaktionen und Interkalationsprozesse kommt es im Inneren einer Batteriezelle zur Temperaturerhöhung, welche für das thermische Swelling sorgt. Die Wärme entsteht dabei durch innere Widerstände der Batteriezelle wie z.B. den Elektroden und dem Separator, welche die Li-Ionen und frei werdenden Elektronen überwinden müssen. [22]

Aufgrund der vielen Kontaktstellen innerhalb der Batteriezelle und der Koppelung verschiedener Materialien stellt sich das Phänomen des thermischen Swellings als äußerst komplex dar und wird von unterschiedlichen Wissenschaftlern mittels phänomenologischer Simulationsmodelle abgebildet. [22, 23]

In Abbildung 2-11 ist das Swelling Verhalten einer Batteriezelle direkt nach Entladeschluss dargestellt. Hierbei bezeichnen s_T , s_{Li} und s_h das gesamte Swelling, das Swelling durch Interkalation von Li-Ionen und das thermische Swelling. Das Swelling durch Interkalation wurde dabei mit einer sehr niedrige Entladerate von 0,2C bestimmt, da hierbei thermische Effekte keinen signifikanten Einfluss haben. [22]

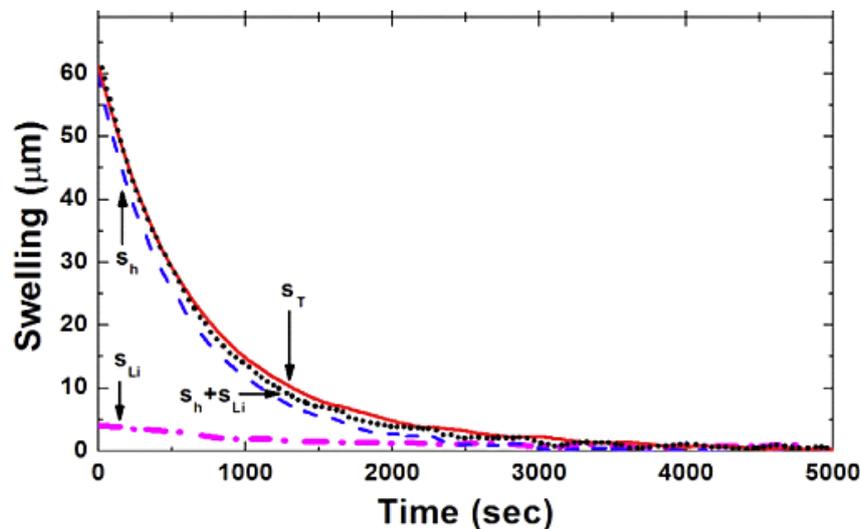


Abbildung 2-11: Swelling direkt nach Entladeschluss [22]

Der reversible Anteil am Swelling setzt sich bei diesen Versuchen und Simulationsmodellen also insgesamt aus dem Interkalationsanteil und einem thermischen Anteil zusammen. Durch diese Überlegung können phänomenologische Simulationsmodelle erstellt werden, welche dieses Verhalten abbilden. Bei der näheren Betrachtung zeigten sich bei den Modellen der verschiedenen Autoren deutliche Unterschiede bei den Simulationsansätzen. Im Simulationsmodell von Rieger et al. (2016) macht der thermische Anteil des Swellings nur einen Bruchteil des Gesamtwertes aus. Dies stellt sich in der Arbeit von Oh et al. (2016) umgekehrt dar. [22, 23]

Dadurch stellt sich die Frage, ob das thermische Swelling nur aufgrund des phänomenologischen Ansatzes besteht und durch andere Effekte erklärt werden kann. Diese Befunde werden im Folgenden näher betrachtet.

In weiteren Studien zeigte sich, dass beim Lithium Plating ein reversibler Anteil besteht, welcher zusätzlich zum reversiblen Swelling gezählt werden kann. Das Lithium Plating ist ein Alterungsmechanismus, welcher unter bestimmten Betriebsbedingungen auftreten kann. Die Autoren Bitzer und Gruhle (2014) und Birkenmaier et al. (2015) beschreiben in ihren Untersuchungen, dass vor allem bei niedrigen Laderaten ein großer Teil des Lithium Plating reversibel ist. [21, 24]

In Abhängigkeit vom Zelltyp kommt es vor allem bei niedrigen Temperaturen und hohen Laderaten zum Lithium Plating [25]. Dabei kommt es bei bestimmten Betriebsbedingungen zur Bildung von metallischem Lithium, welches sich als eine Schicht auf dem Aktivmaterial absetzt [25] und zusätzlich zur Vergrößerung der Solid-Electrolyt-Interface-Schicht (SEI) beitragen kann, indem das metallische Lithium mit dem Elektrolyt reagiert [21]. Durch die Bildung von metallischem Lithium entsteht eine zweite Komponente, welche im Vergleich zur reinen Interkalation der Li-Ionen in das Gitter des Aktivmaterials mehr Platz einnimmt [21].

In anderen Literaturstellen wurden noch weitere Überlegungen zum Interkalationsprozess gemacht. Hierbei wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Diffusion der Li-Ionen innerhalb der aktiven Schicht langsam im Vergleich zu den De- bzw. Interkalationsprozessen stattfindet [26, 27]. Andere Untersuchungen zeigen, dass es in Abhängigkeit von der aktuell eingenommenen Phase im Li_xC_6 zu unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten kommen kann [8]. Dadurch könnte der Dickenverlauf nach Entladeschluss, welcher sich in Abbildung 2-11 ergibt, auch einem anderen Phänomen zugeschrieben werden.

In Abbildung 2-12 ist die zugrunde liegende Modellvorstellung zu sehen. Durch die schnelle Interkalation in der äußeren Region und der langsamen Diffusion ins Innere des Aktivmaterials, kommt es an der Randschicht zu einer stärkeren Volumenzunahme. Diese baut sich schließlich nach einiger Zeit wieder ab, sobald die Diffusionsprozesse beendet sind. [27]

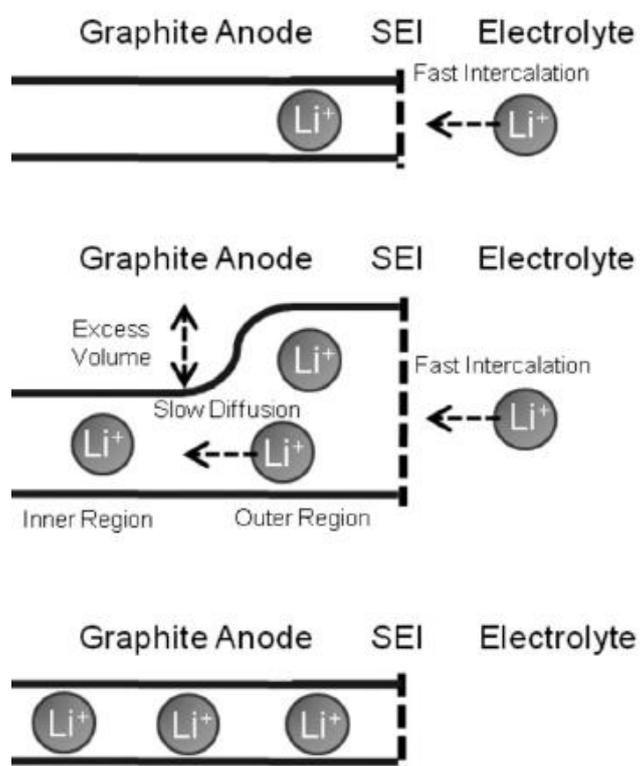


Abbildung 2-12: Ausdehnungseffekte bedingt durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten [27]

Es bleibt also unklar, welche physikalischen Effekte tatsächlich hinter den genannten Messergebnissen stehen, da die verschiedenen Autoren jeweils nur einen Teil der anderen möglichen Einflussfaktoren ausschließen bzw. in ihre Überlegungen einfließen lassen.

2.4.1.2 Irreversibles Swelling

Durch verschiedene chemische Reaktionen können bleibende Änderungen der Batteriezellendicke auftreten. Dies wird im Folgenden als irreversibles Swelling bezeichnet.

Die Anode einer üblichen Li-Ionen Zelle befindet sich für die Komponenten des Elektrolyten außerhalb der elektrochemischen Stabilität. Dadurch kommt es an der Anode zur irreversiblen Reduktion des Elektrolyten bei der Li-Ionen verbraucht werden. [28]

Beim ersten Ladevorgang einer Batteriezelle bildet sich die SEI-Schicht auf der Anode aus, welche diese vor chemischen Reaktionen mit dem Elektrolyt und Korrosionsreaktionen schützt. Des Weiteren wird dadurch ein besserer Kontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt hergestellt. Im Lauf der Lebensdauer der Batteriezelle lagern sich auf der SEI-Schicht weitere Schichten ab, welche sich durch chemische Nebenreaktionen ausbilden, wodurch die Menge an nutzbaren Li-Ionen und damit die speicherbare Kapazität reduziert wird. [4, 28]

Ähnliche Reaktionen laufen auch während der Nutzungsdauer einer Li-Ionen Zelle ab, was zu einer Dickenzunahme der SEI-Schicht und somit der Zelle führt. [28]

In der Untersuchung von Lee et al. (2003) zeigte sich bei der Zyklisierung einer neuen Batteriezelle eine weitere Dickenzunahme, die nach Bildung der SEI-Schicht stattfand. Die Autoren führen dieses Phänomen darauf zurück, dass die Polymerverbindungen wie beispielsweise der Binder und der Separator durch die Aufnahme von Elektrolyt anschwellen. [20]

Zusätzliche Effekte, die zu einer irreversiblen Dickenzunahme führen können, sind verschiedene Alterungseffekten bei denen unterschiedliche, unerwünschte Nebenreaktionen innerhalb der Batteriezelle stattfinden. [28]

Unter bestimmten Betriebsbedingungen kann es bei einer Li-Ionen Zelle zur Bildung von Gasen kommen. In einer Studie von Jung et al. (2017) wurden verschiedene $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Kathodenmaterialien auf ihre zyklische Stabilität untersucht. Hierbei zeigte sich eine Bildung von CO_2 , CO , O_2 und weiteren Gasen, wobei diese Reaktionen irreversibel in der Zelle abliefen. [12]

Das entstehende Gas kann in weiterer Folge eine Volumenzunahme der Batteriezelle verursachen.

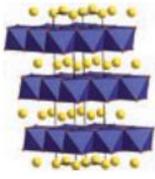
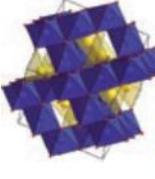
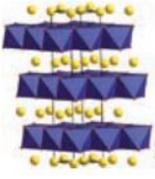
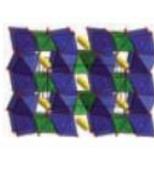
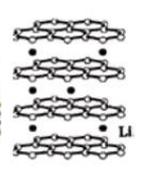
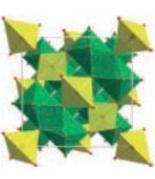
Ein weiterer Alterungsmechanismus ist der irreversible Teil des Lithium Platings. Die Volumenzunahme durch Lithium Plating wurde in vielen unterschiedlichen Studien näher untersucht und die Messung der Zelldicke wurde hierbei als Möglichkeit zur Schadensdetektion bzw. zur Erfassung der Alterungserscheinung vorgeschlagen. [21, 24, 29]

2.4.2 Swelling durch Interkalation

In vielen Untersuchungen und Messungen zeigte sich, dass das Swelling durch Interkalation vor allem von den verwendeten Materialien der Aktivschicht abhängt. In Anlehnung an Dambrowski (2013) sind in Tabelle 2-1 wichtige Zahlenwerte zum Swelling durch Interkalation für die gängigsten Materialien zusammengefasst. Graphit als Anodenmaterial weist dabei eine relative Volumenänderung durch einen Ladezyklus von 10 % auf. NMC auf der Kathodenseite zeigt Ausdehnungswerte von weniger als 2 %. [30]

Die gesamte Volumenausdehnung der Zelle hängt schließlich von der Kombination der verwendeten Materialien ab. Des Weiteren spielt die Menge und Dicke der verschiedenen Aktivschichten eine Rolle.

Tabelle 2-1: Wertebereiche für Swelling durch Interkalation (in Anlehnung an [30])

	Kathodenseite				Anodenseite	
Abkürzung	LCO (Cobalt)	LMO (Mangan)	NMC (Schicht)	LFP (Eisen- Phosphat)	C	LTO
Chem. Bezeichnung	LiCoO_2	LiMn_2O_4	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	LiFePO_4	Graphit	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Relative Vol.-änderung [%]	2 - 3	6,5 - 14	< 2	6,8	10	< 0,1
Strukturtyp	Schicht 	Spinell 	Schicht 	Olivin 	Schicht 	Spinell 

2.4.3 Zusammenfassung der Swelling Mechanismen

Um einen Überblick über die in der Literatur aufgeführten Swellingarten zu bekommen, sind in Tabelle 2-2 die unterschiedlichen Mechanismen nochmals zusammenfassend aufgelistet und deren jeweilige relative Auswirkung und bedeutenden Einflussparameter dargestellt. Da in der vorliegenden Arbeit lediglich der reversible Teil des Swellings von Interesse ist, beschränkt sich die folgende Zusammenfassung auf die reversiblen Mechanismen.

Tabelle 2-2: Swelling Mechanismen

Mechanismus	Relative Auswirkung	Einflussparameter	Literatur
Interkalation	Je nach Materialpaarung und Volumenprozent in einer Batteriezelle sehr großer Einfluss	Abhängig von Chemie	Dambrowski (2013) [24]
Thermisches Swelling	<p><u>Unterschiedliche Auffassung in Literatur:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Oh et al. (2016): großer Einfluss; Swelling durch Interkalation abgegrenzt von thermischen Swelling durch Versuch mit kleiner C-Rate (0,2 C) Rieger et al. (2016): geringer Einfluss; thermischer Ausdehnungskoeffizient von $1,1 \mu\text{m K}^{-1}$ 	C-Rate, Zellchemie, Zellenaufbau	Oh et al. (2016) [16] Rieger et al. (2016) [17]
Lithium Plating (reversibel)	Laut Bitzer und Gruhle (2014) große Auswirkung; reversibles Swelling wird auf Interkalation und reversibles Plating zurückgeführt	Temperatur, C-Rate	Bitzer und Gruhle (2014) [15]
Diffusions-geschwindigkeiten	Auswirkung auf räumliche Ausdehnungsverteilung und den instationären Vorgängen beim Swelling → Untersuchungen zeigen, dass Swelling vor allem am Rand der Partikel der jeweiligen Aktivschicht stattfindet [25]	C-Rate, (vermutlich auch Temperatur; allerdings keine nähere Untersuchung)	Wang et al. (2004) [25] Wang et al. (2007) [20] Sommer et al. (2015) [21]

reversibel

2.5 Mögliche Schadensmechanismen

Durch das im vorherigen Kapitel beschriebene Swelling Phänomen kann es im Batteriemodul zu Bewegungen der Batteriezellen kommen. Durch diese Relativbewegung können Schäden entstehen, die die Funktion des Batteriemoduls beeinflussen. Um solche Schäden untersuchen zu können, werden im Folgenden mögliche Schadensmechanismen näher betrachtet. Im nächsten Kapitel wird schließlich auf die Detektion solcher Schäden mittels geeigneter Messmethoden eingegangen.

2.5.1 Auswirkungen von Swelling

Um mögliche Schadensmechanismen ableiten zu können, werden zunächst die Auswirkungen von Swelling betrachtet. In Abhängigkeit von der Geometrie und dem Aufbau des Batteriemoduls kann es durch Swelling zu Bewegungen innerhalb des Moduls während den Lade- bzw. Entladevorgängen kommen. Durch diese Bewegungen im Modul können Schädigungen der Batteriezelle nicht ausgeschlossen werden. Diese Bewegungen hängen vor allem von der Steifigkeit des Gehäuses ab und können durch ausgleichende Elemente wie Compression Pads reduziert werden.

In Abbildung 2-13 ist die prinzipielle Kinematik beim Swelling zu erkennen. Die Anbindungspunkte der Terminal Tabs sind dabei fix im Modul vorgegeben. Der Ladezustand SOC (state of charge) 0 % stellt den entladenen und der SOC Wert von 100 % den geladenen Zustand dar. Auf der rechten Seite ist ein Batteriemodul mit abgestimmten Compression Pads zu sehen. In diesem Fall kommt es zu keiner Bewegung der Zellen innerhalb des Moduls und die Zellenausdehnung wird von den Compression Pads aufgenommen. Auf der linken Seite ist die Kinematik für schlecht ausgelegte Compression Pads dargestellt. Durch die Bewegung der Zellen kommt es an der markierten Stelle zur Biegung des Terminal Tabs über die Veränderung des Ladezustands. Diese Biegung wird auf die einzelnen Stromableiter im Inneren der Zelle übertragen und sorgt dort für eine Zug- und eine Biegebelastung, was in weiterer Folge für Schädigungen sorgen kann. Mögliche Schädigungsmechanismen, die aus dieser Belastung resultieren können, werden im folgenden Abschnitt erläutert.

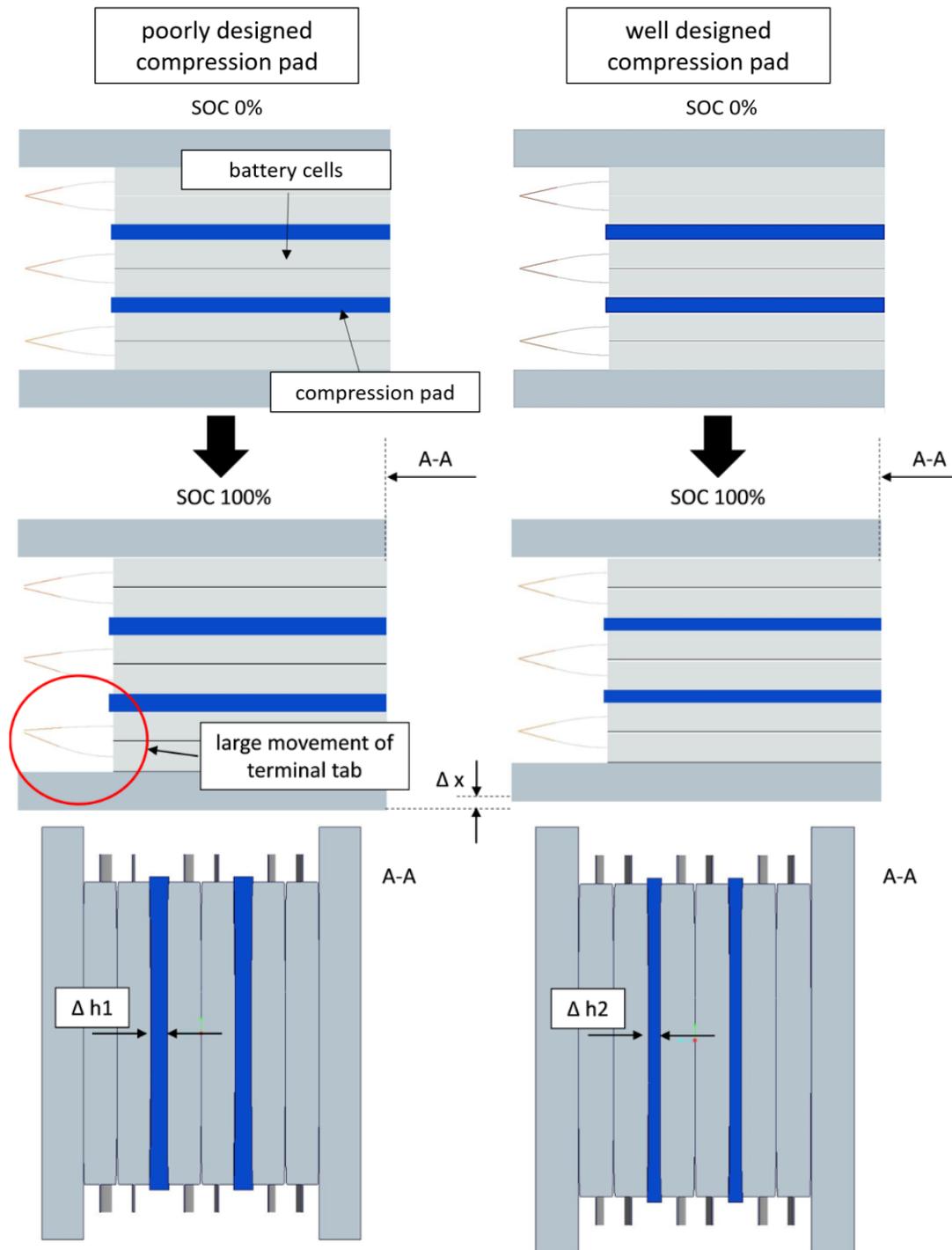


Abbildung 2-13: Prinzipielle Kinematik beim Swelling

2.5.2 Modellvorstellung

In Abbildung 2-14 ist die schematische Darstellung einer Batteriezelle im gealterten Zustand zu erkennen. Es sind Dendriten vorhanden, die über die Lebensdauer der Zelle durch Nebenreaktionen entstehen und eine Kurzschlussgefahr darstellen [31].

Die mit Zahlen markierten Stellen in Abbildung 2-14 zeigen verschiedene Schädigungsmechanismen, die durch die beschriebenen Belastungen entstehen können. Für weitere Schadensmechanismen

wird auf eine Arbeit von Hendricks et al. (2015) [32] hingewiesen. In dieser Arbeit wird eine Vielzahl von möglichen Schäden diskutiert und die Auftretenswahrscheinlichkeit und Schadensfolgen in FMEA-ähnlicher (Failure Mode and Effects Analysis) Art beschrieben. Die folgenden Schadensmechanismen stützen sich teilweise auf diese Arbeit und stellen einen Ausschnitt der dort aufgezählten Mechanismen für den relevanten Lastfall dar.

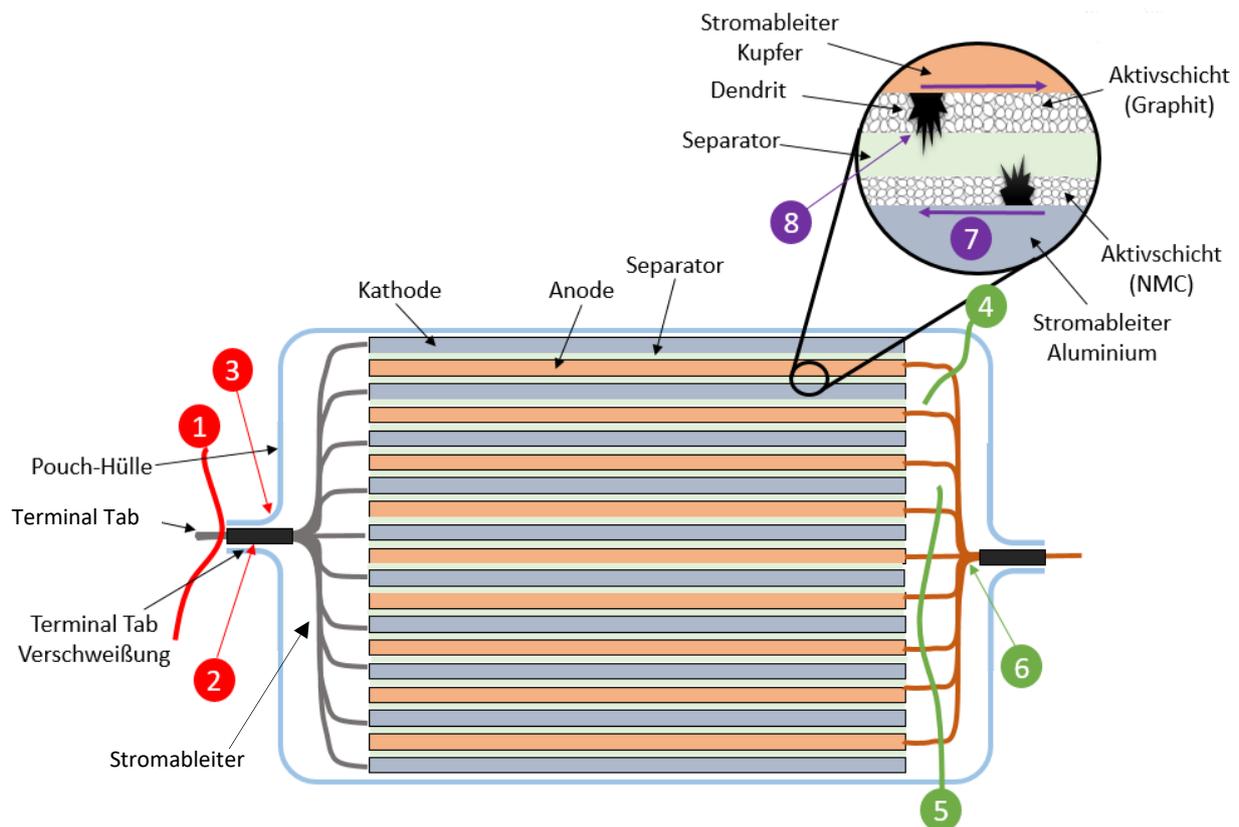


Abbildung 2-14: Modellvorstellung für Schädigungsmechanismen

2.5.3 Schäden am Terminal Tab und Gehäuse

Durch die Biegewechselbelastung kann es zu Schäden am Terminal Tab oder an der Pouchhülle kommen. Die Zellen sind in das Batteriemodul eingeklebt und an den Terminal Tabs fest mit der Stromableiterschienen verbunden. Dadurch kommt es bei Bewegungen der Zellen im Batteriemodul zu Belastungen an den beschriebenen Stellen. Je nach Größe der Spannungsamplitude während der Schwingungen kann es nach einer gewissen Zeit zu einem Dauerfestigkeitsbruch im Bereich des Terminal Tabs kommen (siehe Nummer 1 in Abbildung 2-14). Eine Schwingung soll hierbei das Hin- und Her-Bewegen einer Zelle und damit das Biegen der Terminal Tabs während eines Ladezyklus bezeichnen. Da es sich bei den verbauten Materialien Kupfer und Aluminium um Stoffe mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur handelt, sinkt die ertragbare Lastspielzahl bei Dauerfestigkeitsversuchen ab und es existiert keine Dauerfestigkeit im eigentlichen Sinn. Für kubisch-flächenzentrierte Werkstoffe ist eine ertragbare Lastspielzahl von 10^8 Schwingungen festgelegt. Kubisch-flächenzentriert steht dabei für eine Gitterstruktur der einzelnen Werkstoffelementarzellen.

Das Dauerfestigkeitsverhalten wird beispielsweise in Wöhlerkurven dargestellt und kann Abbildung 2-15 entnommen werden. [33, 34]

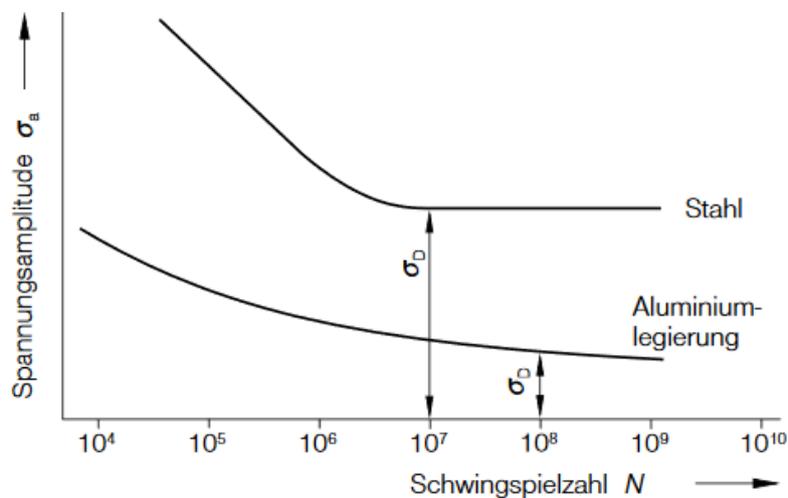


Abbildung 2-15: Wöhlerkurve [34]

Durch die Wechselbelastung wäre auch ein teilweises Öffnen der Pouchfolie denkbar (siehe Nummer 3 in Abbildung 2-14). Dadurch wird das aufgebrauchte Vakuum ausgeglichen und der Elektrolyt kann ausdiffundieren.

Durch das Austrocknen der Zelle kann es schließlich zur Dendritenbildung kommen, wodurch eine Kurzschlussgefahr entsteht. Des Weiteren handelt es sich beim Elektrolyten um ein stark korrosives Medium, wodurch beim Eindringen von Umgebungsluft Alterungsmechanismen begünstigt ablaufen können. [4]

Eine weitere Folge der Wechselbelastung könnte eine Versprödung bzw. andere Schädigungen an der Fügestelle der Stromableiter sein (siehe Nummer 2 in Abbildung 2-14). Durch diese Effekte kann es zu einem Anstieg des Innenwiderstands der Zelle kommen [32].

2.5.4 Schäden an den Stromableitern

Durch die auftretenden Belastungen kann es auch zu Schäden an den Stromableitern im Inneren der Zelle kommen (siehe Nummer 4 bis 6 in Abbildung 2-14). Die Belastungsamplituden hängen dabei von der maximalen Bewegung der Zellen innerhalb des Batteriemoduls ab. Die Biegung am Terminal Tab wird über die Fügestelle an die Stromableiter übertragen. Dabei wären verschiedene Schädigungsszenarien denkbar. Zum einen kann ein einzelner Stromableiter durch die Wechselbeanspruchung mit der Zeit abreißen, was zunächst mit einem Kapazitätsverlust einhergehen würde. Im weiteren Betrieb können weitere Stromableiter abreißen. Im schlimmsten Fall können alle Elektroden gleichzeitig direkt an der Schweißnaht abgetrennt werden, was einen sofortigen Verlust der Zelle im Modul bedeutet.

2.5.5 Schäden in der Aktivschicht

Im Inneren der Batteriezelle kann es in Folge von Swelling an weiteren Stellen zu Schäden kommen. Durch eine Relativbewegung von den einzelnen Elektroden zueinander kann es zu Partikelbrüchen in den jeweiligen Aktivschichten kommen (siehe Nummer 7 in Abbildung 2-14). Durch Schäden an den Partikeln kommt es zu einer reduzierten Kapazität, was in diesem Fall beispielsweise auf die vermehrte SEI-Bildung mit irreversiblen Reaktionen mit Li-Ionen zurückzuführen ist [32].

Durch solche Relativbewegungen kann es bei vorhandenen Dendriten zu einem Durchstich des Separators kommen, wodurch ein Kurzschluss mit anschließendem Thermal-Runaway folgen kann (siehe Nummer 8 in Abbildung 2-14). Ein Loch im Separator stellt eine Kurzschlussfläche dar, an der es zur hohen Energiefreisetzung und lokalen Erhitzung kommt [32].

2.5.6 Überblick über Schädigungen

Zusammenfassend wird in Tabelle 2-3 ein Überblick über die zuvor beschriebenen Schädigungsmechanismen und deren Folge für die geschädigte Batteriezelle gegeben. Im Fall von intensiven Belastungen sind die genannten Schäden nicht ausschließbar und sollten vor allem deshalb im Zusammenhang mit ihrer Erfassbarkeit und ihren Folgen näher untersucht werden.

Tabelle 2-3: Zusammenfassung der Schädigungsmechanismen

Gruppe	Nr	Schaden	Folge	Schädigungsmechanismus	Erfassbarkeit
Terminal Tab / Gehäuse	1	Abriss des gesamten Stromableiters	Spannungseinbruch Zelle	Dauerfestigkeit Belastungspuls	Evtl. Risswachstum messbar
	2	Versprödung/ Schädigung an Fügestelle	Steigender Innenwiderstand / Korrosion	Dauerfestigkeit	Innenwiderstandsänderung messbar
	3	Öffnen der Pouchfolie	Ausrinnen Elektrolyt → Einfluss auf Zelle	Dauerfestigkeit Belastungspuls	Änderung chem. Eigenschaften messbar
Stromableiter	4	Abriss einzelner Elektrode	Kapazitätsverlust	Dauerfestigkeit Belastungspuls	Kapazitätsverlust
	5	(Stufenweiser) Abriss mehrerer Elektroden	Kapazitätsverlust / Spannungsabfall	Dauerfestigkeit Belastungspuls	Kapazitätsverlust
	6	Abriss der Elektroden an Schweißnaht	Sofortiger Spannungseinbruch	Dauerfestigkeit Belastungspuls	Evtl. Risswachstum messbar
Aktivschicht	7	Relativbewegung der Elektroden	Partikelbruch in Aktivschicht	Reibung durch Relativbewegung	Kapazitätsverlust
	8	Kurzschluss durch Relativbewegung Aktivschichten	Dendriten in Aktivschicht → Thermal Runaway	Reibung durch Relativbewegung / Vorschädigung	Evtl. messbar durch Innenwiderstandsänderung/ Impedanzänderung

2.6 Messmethoden zur Untersuchung der Eigenschaften von Li-Ionen Zellen

In diesem Abschnitt werden verschiedene Messmethoden vorgestellt, welche sich zur Beurteilung der Eigenschaften von Li-Ionen Zellen eignen. Die Methoden wurden hierzu im Rahmen einer Literaturrecherche näher untersucht und hinsichtlich ihres Potentials zur Schadensdetektion an den Stromableitern bzw. im Inneren von Batteriezellen bewertet.

Die vorgestellten Messmethoden werden schon für verschiedenste Funktionen im Batteriemanagementsystem (BMS) eingesetzt, könnten allerdings auch für andere Anwendungszwecke wie z.B. einer Schadensdetektion innerhalb einer Batteriezelle geeignet sein. Um den Einsatzzweck im Fahrzeug, also außerhalb von Laborbedingungen, bewerten zu können, wurden die verschiedenen Einflussparameter herausgearbeitet, welche die Messmethode beeinflussen.

2.6.1 Innenwiderstandsmessung

Bei einer Innenwiderstandsmessung wird an der Batterie ein sprunghaftes Stromsignal aufgebracht und die Spannungsantwort gemessen (siehe Abbildung 2-16). Der Innenwiderstand lässt sich nach Gleichung (2-1) berechnen. Hierzu wird die Definition des Ohm'schen Widerstandes benutzt und das Verhältnis zwischen der Differenz der Spannungen vor und nach dem Strompuls und der Amplitude des Strompulses gebildet. In Abbildung 2-16 zeigt sich, dass die Größe der Spannung nach dem Strompuls vom Zeitpunkt der Messung abhängt. Damit ist auch der Innenwiderstand vom Zeitpunkt der Spannungsmessung abhängig. [35]

Für die Innenwiderstandsmessung wird von einem theoretisch idealen Strompuls ausgegangen, welcher in der Realität nicht erzeugt werden kann. Dies sollte bei der Auswertung und Interpretation des Innenwiderstands vor allem dann bedacht werden, wenn Vergleiche zwischen unterschiedlichen Ergebnissen gemacht werden. Diese Messungen lassen nur dann vergleichende Aussagen zu, wenn dieselben Parameter benutzt wurden. [35]

$$\text{Innenwiderstand: } R_i = \left| \frac{U(t_1) - U(t_2)}{I(t_1) - I(t_2)} \right| \quad (2-1)$$

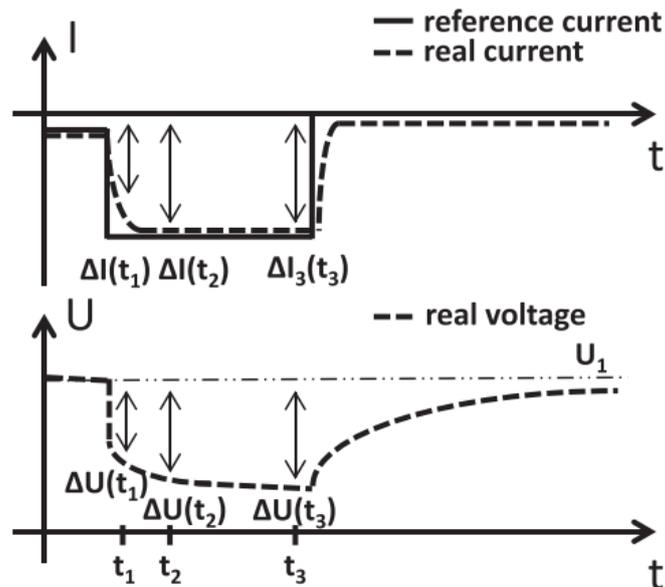


Abbildung 2-16: Bestimmung des Innenwiderstands [35]

2.6.1.1 Einflussparameter

Der Innenwiderstand wird von unterschiedlichen Parametern beeinflusst, welche für eine sinnvolle Anwendung bekannt sein müssen.

Mit der Alterung der Batteriezelle kommt es zu einer Vergrößerung der SEI Schicht, was zu einer Erhöhung des Innenwiderstands führt. [21]

Die Temperatur spielt bei der Innenwiderstandsbestimmung eine große Rolle, da hier eine hohe Korrelation besteht. In einer Studie von Andre et al. (2011) zeigte sich, dass bei sinkender Temperatur der Innenwiderstand der Batteriezelle steigt (siehe auch Abbildung 2-18). [36]

Des Weiteren zeigt der Innenwiderstand für Li-Ionen-Zellen eine geringe Abhängigkeit vom SOC. Der Innenwiderstand steigt für kleine SOC Werte an (siehe Abbildung 2-17). [37]

Der Wert des Innenwiderstands hängt davon ab, wann das Spannungssignal ausgewertet wird. In einer Studie von Zhao et al. (2010) wurde gezeigt, dass bei einer Spannungsauswertung nach einer kurzen Zeitspanne (in diesem Fall $t = 10 \text{ ms}$) der Ohm'sche Widerstand dominiert und bei einer Auswertung nach einer langen Zeitspanne (in diesem Fall $t = 2 \text{ s}$) zusätzlich die limitierenden elektrochemischen Prozesse mit in die Messung eingehen. In derselben Studie wurde zudem gezeigt, dass sich für Batterien die Stromunterbrechungsmethode eignet. Bei dieser Methode wird zunächst ein konstanter Lade- bzw. Entladestrom aufgebracht, welcher nach einer kurzen Einlaufzeit unterbrochen wird. Der Innenwiderstand hängt damit zusätzlich von der Form des Strompulses ab. [38]

Der Innenwiderstand wird im geringen Maße von den im Messsystem vorhandenen Induktivitäten beeinflusst, welche sich durch die Amplitude des Strompulses und der Leiterlängen verändern. Diese Einflüsse können vernachlässigt werden. [35]

2.6.1.2 Eignung zur Anwendung im Fahrzeug

Wenn die Zusammenhänge zwischen Innenwiderstand und Einflussparameter injektiv sind und damit eine eindeutige Zuordnung zwischen den beiden Größen möglich ist, können diese zur indirekten Bestimmung von Zustandsgrößen benutzt werden. Falls die Injektivität nicht gegeben ist, müssen weitere Messgrößen in Betracht gezogen werden, um die Eindeutigkeit zu gewährleisten.

In Abbildung 2-17 ist der Zusammenhang zwischen SOC und Innenwiderstand für eine Li-Ionen Zelle dargestellt. Da der Innenwiderstand allerdings nur wenig SOC-sensitiv ist, kann die Innenwiderstandsmessung kaum für die SOC-Bestimmung benutzt werden. [37]

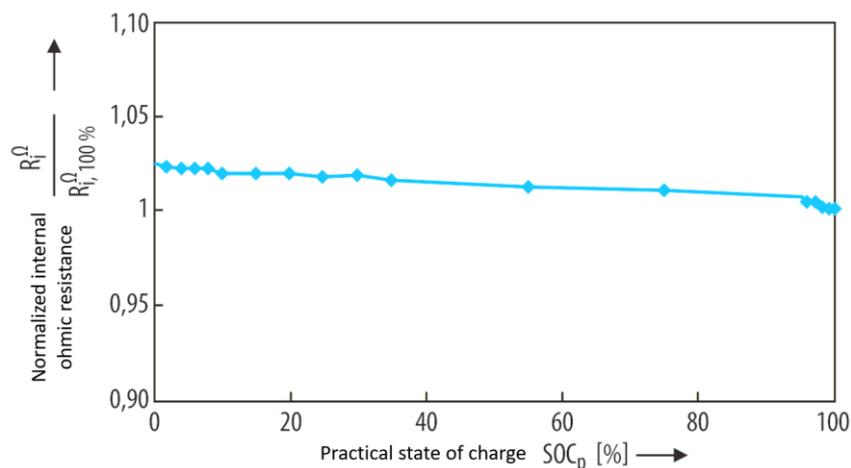


Abbildung 2-17: SOC Abhängigkeit des Innenwiderstands für Li-Ionen-Zellen (in Anlehnung an [37])

Die Temperatur zeigt beim Innenwiderstand einen größeren Einfluss. Daher muss die Zelltemperatur bei der Innenwiderstandsmessung berücksichtigt werden (siehe Abbildung 2-18).

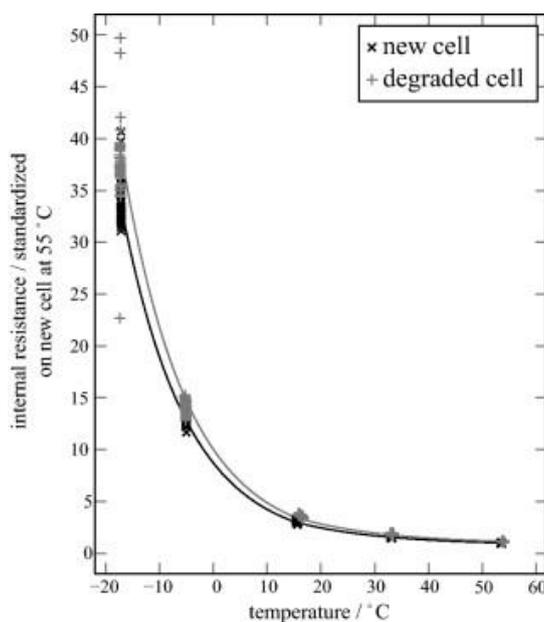


Abbildung 2-18: Abhängigkeit des Innenwiderstands von der Zelltemperatur [39]

Die Alterung der Zelle geht zudem mit einer Erhöhung des Innenwiderstands einher [21] und könnte damit über eine Innenwiderstandsmessung abgeschätzt werden.

2.6.2 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) wird ein System mit einer wechselnden Eingangsgröße beaufschlagt und die Ausgangsgröße gemessen. Hierbei kann zwischen der potentiostatischen und galvanostatischen Anregung unterschieden werden, wobei bei der zuerst genannten Methode die Spannung und bei der anderen Methode der Strom als Eingangsgröße variiert wird. Um den SOC-Zustand nicht zu verändern, wird bei Batterien die galvanostatische Methode angewandt. Als Eingangsgrößenverlauf wird ein sinusförmiges Signal mit der Kreisfrequenz ω verwendet. Die Frequenz ω des Signals wird schließlich variiert und die Größe und Phasenverschiebung φ des Ausgangssignals gemessen, um damit die Impedanz Z des Systems zu bestimmen. [37]

Eine schematische Darstellung für die Impedanzfassung ist in Abbildung 2-19 zu erkennen.

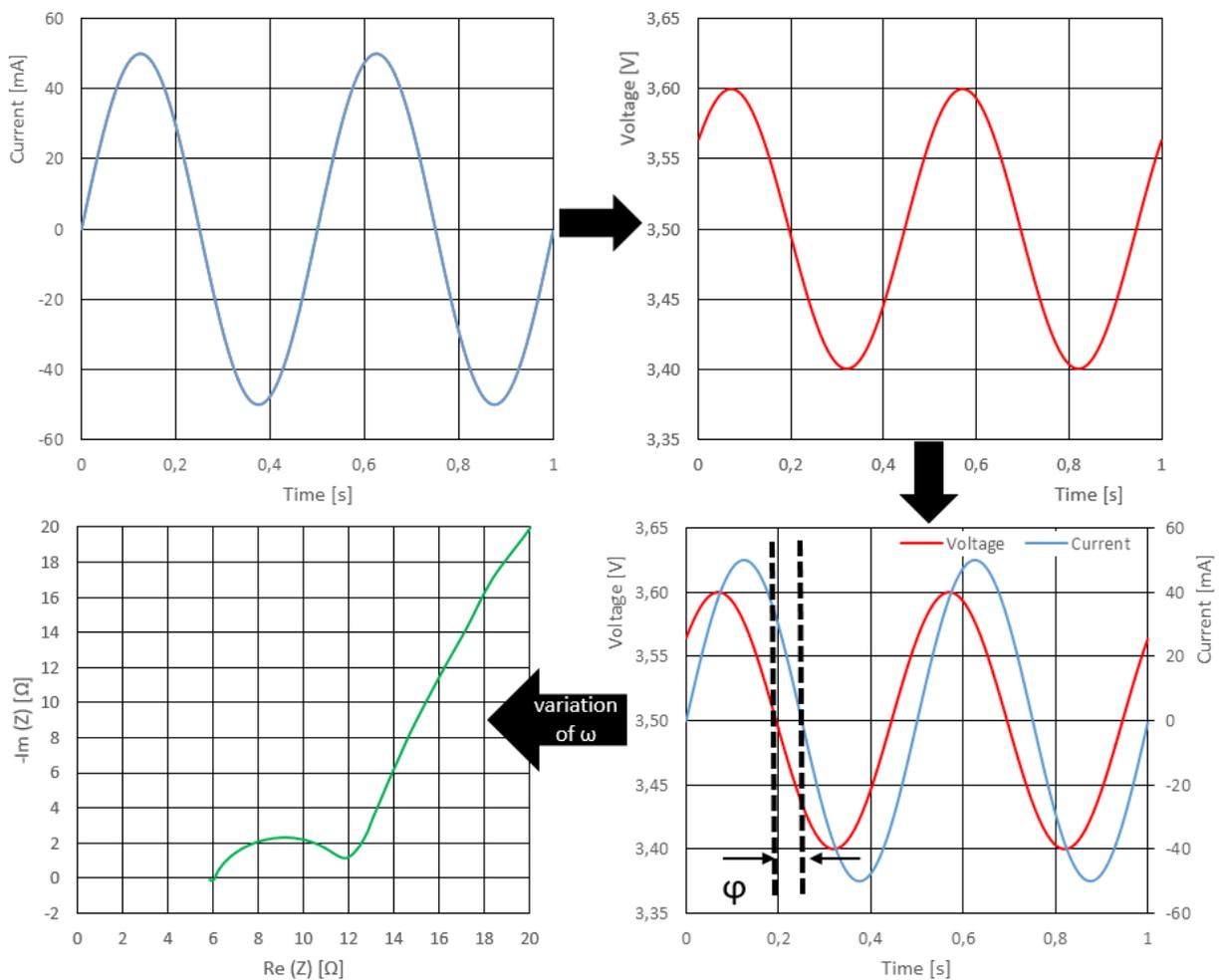


Abbildung 2-19: Erfassung eines Impedanzspektrums

Die Impedanz berechnet sich als Quotient aus der gemessenen Spannung und des angelegten Stroms (siehe Gleichung (2-2)). Gleichung (2-2) zeigt, dass zwischen der Eingangs- und Ausgangsgröße eine Phasenverschiebung φ besteht. Die Impedanz kann schließlich mit Hilfe des Betrags in einen Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden (siehe Gleichungen (2-3), (2-4), (2-5)).

$$\text{Impedanz:} \quad Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{U} \cdot \sin(\omega t)}{\hat{I} \cdot \cos(\omega t - \varphi)} = |Z| \cdot \frac{\sin(t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (2-2)$$

$$\text{Realteil Impedanz:} \quad Z' = |Z| \cdot \cos(\varphi) \quad (2-3)$$

$$\text{Imaginärteil Impedanz:} \quad Z'' = |Z| \cdot \sin(\varphi) \quad (2-4)$$

$$\text{Betrag Impedanz:} \quad |Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2-5)$$

Die Impedanz kann damit als Übertragungsfunktion des zu untersuchenden Systems aufgefasst werden. [36, 37, 40]

Um die EIS anwenden zu können, muss sich das Übertragungssystem wie ein lineares, zeitinvariantes, kausales und stabiles System im Sinne der Systemtheorie verhalten. Die Linearität ist für eine Batterie nicht gegeben, da es sich bei den beschreibenden Gleichungen und stattfindenden Reaktionen um Nichtlinearitäten handelt. Zudem besteht bei der Strom-Spannungskennlinie ein nichtlinearer Zusammenhang, weshalb nur eine Betrachtung im Kleinsignalbereich, also eine Anregung mit kleinen Stromamplituden, erlaubt ist. Bei einem linearen Systemverhalten kann das Ausgangssignal einer zusammengesetzten Eingangsfunktion durch eine Linearkombination aus den einzelnen Antwortsignalen der jeweiligen Anteile der Eingangsfunktion erzeugt werden. [40–42]

Die Bedingung der Zeitinvarianz kann vor allem bei niedrigen Frequenzen nicht mehr gewährleistet werden, da sich hier über ein Schwingspiel während der Messung beispielsweise der Ladezustand der Batterie ändert. [37, 40]

Durch die sogenannte Kramers-Kronig Transformation kann die Gültigkeit der Messdaten überprüft werden. Bei dieser Methode wird eine Berechnung des Realteils der Impedanz durch dessen Imaginärteil durchgeführt und die Messergebnisse damit abgeglichen. [41, 43, 44]

Das Ergebnis der EIS kann schließlich grafisch mit Hilfe von Nyquist-Plots dargestellt werden, in denen der Real- und Imaginärteil der Impedanz auf den Achsen aufgetragen wird. [36, 45]

Da in einer Batterie die verschiedenen Phänomene unterschiedliche Zeitkonstanten haben, können den auftretenden Frequenzen in einem Impedanzspektrum unterschiedliche physikalische

Phänomene zugewiesen werden. In Abbildung 2-20 ist ein Nyquist Plot mit einer schematischen Darstellung eines Impedanzspektrums für eine Li-Ionen Zelle mit den charakteristischen Bereichen zu erkennen. [36]

Der erste Bereich beschreibt dabei den hochfrequenten Bereich und zeigt damit das induktive Verhalten des Systems auf. Hier fließen Induktivitäten der metallischen Stoffe in der Batteriezelle selbst und der Anschlusskabel ein. [36]

Der zweite Bereich stellt sich als Punkt dar, welcher an der Abszisse abgelesen werden kann, und beschreibt den ohmschen Widerstand der Zelle. Dieser Widerstand setzt sich dabei aus den Widerständen der Elektroden samt Aktivmaterialien, den Separatoren, dem Elektrolyten und den Stromableitern inklusive Anschlusskabel zusammen (siehe Abbildung 2-21). [36]

Der dritte Bereich wird auch als erster Halbkreis (first semi-circle) bezeichnet und wird zu großen Teilen durch die SEI-Schicht beeinflusst und wird deshalb dieser zugeschrieben. [36, 46]

Der vierte Bereich wird als zweiter Halbkreis (second semi-circle) bezeichnet und kann als Doppelschichtkapazität (double layer capacity) und Ladungstransferwiderstand interpretiert werden. In Untersuchungen von Li et al. (2001) und Ning et al. (2003) zeigten sich durch Alterungseffekte für den zweiten Halbkreis höhere Werte im imaginären Teil der Impedanz. [36, 47, 48]

Der fünfte Bereich stellt die langsamen Diffusionsprozesse dar, welche in der Batteriezelle stattfinden. Diese sind demnach im Bereich niedriger Frequenzen des Impedanzspektrums zu finden. [36]

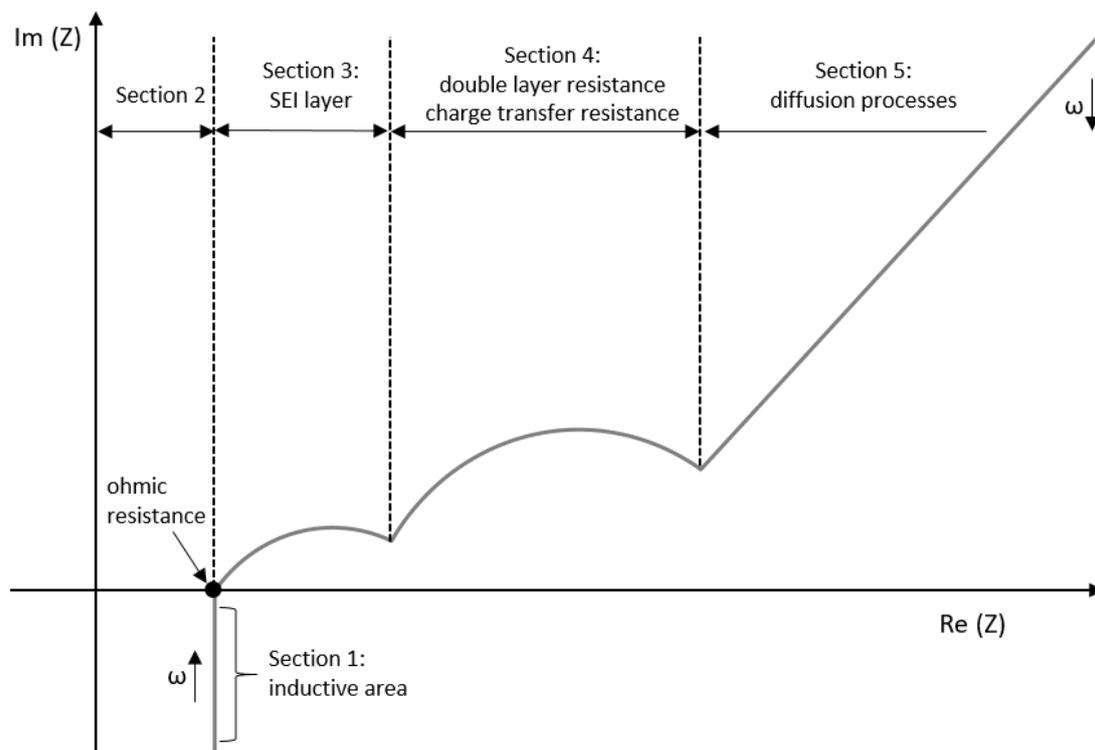


Abbildung 2-20: Charakteristische Bereiche im Impedanzspektrum einer Li-Ionen Zelle(in Anlehnung an [36])

In Abbildung 2-21 ist ein äquivalenter Schaltkreis für eine Batteriezelle zu erkennen. Die unterschiedlichen Bereiche im Impedanzspektrum können dabei durch einfache elektrische Elemente dargestellt werden, um so ein mathematisches Berechnungsmodell für Simulationen und dergleichen zu erhalten. Die ersten zwei Bereiche werden dabei durch eine Induktivität L und einen Widerstand R_1 abgebildet, welcher aus den zuvor genannten Anteilen besteht. Die restlichen Bereiche des Spektrums werden durch Parallelschaltungen von jeweils einem Widerstand und einem Kondensator dargestellt. Für eine Nachbildung des Batterieverhaltens müssen in diesem Fall also acht Parameter bestimmt werden. Dies geschieht in der Praxis durch einen Optimierungsalgorithmus, der die zu bestimmenden Parameter so variiert, dass sich das Impedanzspektrum des äquivalenten Schaltkreises an die Messergebnisse annähert. Der hier gezeigte äquivalente Schaltkreis stellt den einfachsten Fall dar. Neben diesem Ansatz sind weitere Ersatzmodelle in der Literatur zu finden. [45]

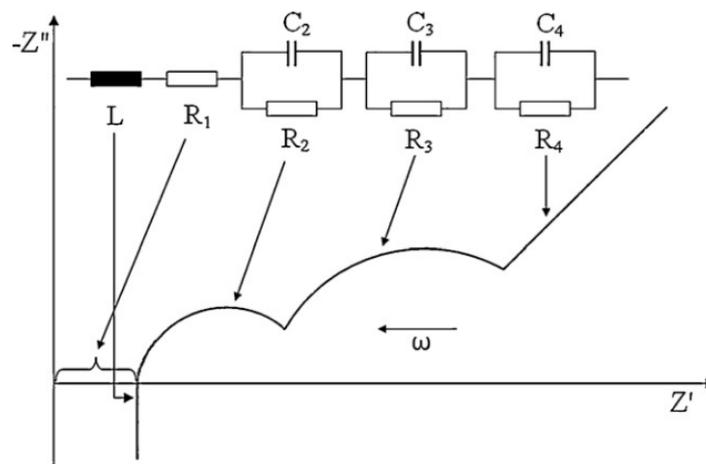


Abbildung 2-21: Äquivalenter Schaltkreis für eine Batteriezelle [45]

2.6.2.1 Einflussparameter

Mit der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie lässt sich eine große Menge an Informationen über die chemischen und physikalischen Prozesse innerhalb einer Batteriezelle gewinnen. Die verschiedenen Einflussparameter, die für eine zuverlässige Messung bekannt sein müssen, werden im Folgenden näher erläutert.

In einer Untersuchung von Budde-Meiwes et al. (2011) zeigte sich, dass der aufgeprägte Wechselstrom einen Einfluss auf das Impedanzspektrum hat. Es ergaben sich für höhere Ströme hierbei kleinere Impedanzwerte. [41]

In derselben Studie von Budde-Meiwes wurde des Weiteren ein Einfluss der „Short-Time-History“ auf das Impedanzspektrum gefunden. Je nachdem welche Lade- bzw. Entladegeschichte die Zelle durchlaufen hat, wird vor allem der zweite Halbkreis des Spektrums beeinflusst. Diese Effekte sind nach einer längeren Wartezeit nicht mehr zu beobachten und können deshalb zu den kurzzeitigen, nicht-stationären Effekten gezählt werden. [41]

In unterschiedlichen Studien zeigte sich bei der Impedanz eine starke Abhängigkeit von der Zelltemperatur. Die Temperaturänderung beeinflusst hierbei vor allem die beiden Halbkreise im Impedanzspektrum. [36, 49]

Das Impedanzspektrum einer Batteriezelle weist eine starke Abhängigkeit vom Ladezustand auf. Es zeigt sich dabei für steigende SOC-Zustände vor allem eine Änderung im ersten und zweiten Halbkreis. Für einen sinkenden Ladezustand nehmen in diesem Fall die Doppelschichtkapazität und der Ladungstransferwiderstand zu. [41, 50]

Ein weiterer Einflussparameter ist die Zellenkapazität. Eine Änderung der Kapazität kann mit einer Impedanz Spektroskopie erfasst werden und damit beispielsweise Aussagen über den Alterungszustand der Zelle getroffen werden. [48, 51]

In einer Studie von Schindler et al. (2016) wurde das Li-Plating Verhalten näher untersucht. Es zeigte sich, dass mit Hilfe einer EIS Aussagen über den Plating-Zustand getroffen werden können. [52]

2.6.2.2 Eignung zur Anwendung im Fahrzeug

Anhand der Vielzahl von Einflussparametern des Impedanzspektrums können verschiedene Anwendungszwecke generiert werden.

In einer Studie von Love et al. (2014) und in einer Studie von Huhman et al. (2017) wird ein SOH-Monitoring (state of health) für eine einzelne Frequenz aus dem EIS-Spektrum vorgeschlagen. Dies ist in Bereichen möglich in denen das Impedanzspektrum wenig SOC sensitiv ist. In dieser Untersuchung war dies im Bereich des ersten Halbkreises der Fall. Die Sensitivität wurde dabei durch statistische Methoden nachgewiesen. [53, 54]

In einer Arbeit von Westerhoff et al. (2016) wurde eine Möglichkeit vorgestellt den SOC einer Batteriezelle mittels einer Impedanz Spektroskopie abzuschätzen. Hierzu wurde anhand der Impedanzdaten ein vereinfachtes äquivalentes Batteriemodell erstellt (siehe Abbildung 2-21). Die Messung des SOC wurde schließlich anhand der Änderung der Parameter eines RC-Glieds im Ersatzschaltbild bestimmt. [50]

In einer Arbeit von Spinner et al. (2015) wird ein Verfahren zur Bestimmung der Batterietemperatur anhand von EIS-Messungen vorgestellt. In diesem Fall wurde ein Frequenzband gesucht, das temperatursensitiv ist und nur eine geringe Abhängigkeit von anderen Einflüssen zeigt. Mit Hilfe eines semi-empirischen Modells kann anhand einer vermessenen Frequenz im Impedanzspektrum die Zelltemperatur abgeschätzt werden. [49]

2.6.3 Acoustic Emission Monitoring

Beim Acoustic Emission Monitoring handelt es sich um ein relativ neues Verfahren, welches in der Batterieforschung angewandt wird. Es zeichnet sich vor allem durch die elektrische Entkoppelung aus.

Prinzipiell wird bei dieser Messmethode die elastische Energie gemessen, die bei einer mechanischen Verformung in einem Material spontan freigesetzt wird. Die entstehenden Wellen werden durch das Material transportiert und können an der Oberfläche mittels eines speziellen Piezosensors erfasst werden. So können beispielsweise Brüche im Aktivmaterial gemessen werden, welche durch Interkalation oder andere mechanische Beanspruchungen verursacht werden. [55, 56]

2.6.3.1 Einflussparameter

In einer Studie von Choe et al. (2015) zeigte sich, dass zwei Arten von gemessenen akustischen Events (AE-Events) unterschieden werden können. Zum einen gibt es Signale vom Typ 1, welche sich durch kurze Dauern und hohe Amplituden auszeichnen. Diese Signale könnten demnach einen Hinweis auf Brüche in der Aktivschicht geben. Signale vom Typ 2 haben eine lange Dauer und eine geringe Amplitude und können Aufschluss über fortlaufende Schäden wie Gasbildung durch Korrosionsreaktionen oder SEI-Schicht Bildung geben. [57]

Durch eine Steigerung der Laderate wird ein vermehrtes Aufbrechen von Partikeln in den Aktivschichten erwartet. Dieser Zusammenhang zeigte sich bei einer Untersuchung von Ohzuku (1997). Durch diese Untersuchung scheint ein möglicher Anwendungszweck des Acoustic Emission Monitoring in der SOH Bestimmung zu liegen. [58]

2.6.4 Weitere Verfahren

Es gibt weitere Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Zustands einer sekundären Batterie. Diese Methoden weisen unterschiedliche Messmethoden und Informationsgehalte auf. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Vertreter gegeben werden. Es wird hierbei nur auf Verfahren eingegangen, die während dem Betrieb der Batterie durchgeführt werden können. Für weitere Verfahren sei auf die Arbeit von Harks et al. (2015) hingewiesen, die eine Zusammenfassung verschiedener Messverfahren darstellt [59].

2.6.4.1 Neutronenreflektometrie

Bei der Neutronenreflektometrie wird ein stark gebündelter Neutronenstrahl auf das zu vermessende Bauteil gesendet und die Intensität des reflektierten Signals gemessen, welches von der Eindringtiefe abhängt. Die Eindringtiefe hängt wiederum von der chemischen Zusammensetzung der durchleuchteten Objekte ab. Da das Verfahren eine große Eindringtiefe erzeugen kann, ist es für konventionelle Batterien einsetzbar und kann Schädigungen sichtbar machen. [59]

2.6.4.2 X-Ray Methoden

Es gibt in der Batterieforschung verschiedene Vermessungsmöglichkeiten mittels Röntgenstrahlung. In einer Arbeit von Wang et al. (2004) wurde beispielsweise mithilfe von Röntgenstrahlung das Innere einer Batteriezelle während dem Lade- und Entladevorgang vermessen, um so das Swelling Verhalten der Zelle näher zu untersuchen [60].

Da die verschiedenen Methoden mittels Röntgenstrahlung nicht allzu hohe Eindringtiefen aufweisen, müssen für Vermessungen meist Vorbereitungsmaßnahmen getroffen werden. So ist zum Beispiel ein für Röntgenstrahlen durchgängiges Material zu wählen, um ein Durchleuchten der gewünschten Bauteile zu gewährleisten. [59]

2.7 Simulationsmethoden

In diesem Abschnitt werden die für den späteren Teil relevanten Aspekte für die Erstellung eines finiten Elemente Modells näher erläutert. Es wird kurz im Allgemeinen auf die Methode und anschließend detailliert auf die Modellierung in der Batterieforschung eingegangen. Für eine ausführliche Beschreibung der Methodik sei auf die einschlägige Literatur wie z.B. von Klaus-Jürgen Bathe verwiesen [61].

Das folgende Unterkapitel ist an das Buch *Finite Element Procedures* von Klaus-Jürgen Bathe angelehnt [61].

2.7.1 Finite Elemente Methode

Die finite Elemente Methode ist ein numerisches Lösungsverfahren bei dem kontinuierliche mathematische Systeme diskretisiert werden. Die kontinuierliche Geometrie wird dabei durch sogenannte finite Elemente aufgeteilt an denen im Anwendungsbereich der Mechanik Gleichgewichtsbedingungen an den Knotenpunkten der Elemente erfüllt werden müssen. In der linearen, statischen Gleichgewichtsrechnung lässt sich das zu erfüllende Gleichgewicht durch Gleichung (2-6) beschreiben. Dabei steht \mathbf{K} für die Steifigkeitsmatrix, $\hat{\mathbf{u}}$ für den Verschiebungsvektor der Knotenpunkte und \mathbf{f} für den Kraftvektor an den Knotenpunkten.

$$\text{Gleichgewicht:} \quad \mathbf{K} \cdot \hat{\mathbf{u}} = \mathbf{f} \quad (2-6)$$

Die Steifigkeitsmatrix ergibt sich aus der Wahl der Elemente und Ansatzfunktionen und wird nach Gleichung (2-7) berechnet. Diese Gleichung kann beispielsweise aus der Methode der virtuellen Verschiebungen hergeleitet werden. Der Index m zeigt dabei an, dass die Steifigkeitsmatrix durch eine Assemblierung der Steifigkeitsmatrizen der einzelnen Elemente entsteht. In der Gleichung beinhaltet die Elastizitätsmatrix \mathbf{C} die Materialeigenschaften und die Matrix \mathbf{B} stellt einen

Zusammenhang zwischen den Verzerrungen und Verschiebungen her und wird auch als Verzerrungsverschiebungsmatrix bezeichnet.

Steifigkeitsmatrix:
$$\mathbf{K} = \sum_m \int_{V^m} \mathbf{B}_m^T \cdot \mathbf{C}_m \cdot \mathbf{B}_m dV_m \tag{2-7}$$

Die Verzerrungsverschiebungsmatrix lässt sich nach Gleichung (2-8) bestimmen. Dabei beschreibt \mathbf{E} die Verzerrungsmatrix und dient zur Berechnung der Verzerrungen aus den globalen Elementverschiebungen. Die Matrix \mathbf{H} stellt die Verschiebungsinterpolationsmatrix dar und hängt von den Ansatzfunktionen und dem gewählten Element ab.

Verzerrungsverschiebung:
$$\mathbf{B}_m = \mathbf{E}_m \cdot \mathbf{H}_m \tag{2-8}$$

Schließlich können die Knotenpunktverschiebungen durch Invertierung der Steifigkeitsmatrix nach Gleichung (2-6) berechnet werden. Mit Hilfe dieser Größen können schließlich die Verzerrungen und damit die Spannungen an den jeweiligen Elementen berechnet werden. Gleichung (2-9) zeigt die Berechnung der Verzerrungen $\boldsymbol{\varepsilon}$ aus den globalen Verschiebungen \mathbf{u} .

Verzerrungen:
$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \end{pmatrix} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{u} \tag{2-9}$$

Die Spannungen lassen sich schließlich nach Gleichung (2-10) berechnen.

Spannungen:
$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \tag{2-10}$$

Für die Wahl der Ansatzfunktionen werden meist lineare oder quadratische Funktionen verwendet. Durch eine lineare Ansatzfunktion wird beispielsweise eine lineare Interpolation der Spannungs-, Verzerrungs- und Knotenverschiebungswerte zwischen den einzelnen Knotenpunkten angewandt.

2.7.2 Numerische Lösung von Gleichungssystemen

Im Fall eines linearen Systems können die unbekanntes Verschiebungen durch Invertierung der Steifigkeitsmatrix in Gleichung (2-6) berechnet werden. Hierzu kann ein direktes Lösungsverfahren angewandt werden. Das Gaußsche Eliminationsverfahren gehört zur Gruppe der direkten Solver. Bei diesem Verfahren werden die Unbekannten der Reihe nach eliminiert und dadurch die Lösung berechnet. [62]

Bei nichtlinearen Gleichungssystemen müssen andere Lösungsverfahren angewandt werden. In diesen Fällen hängt die Steifigkeitsmatrix selbst von den Verschiebungen ab. Durch iterative Verfahren kann durch sukzessives Einsetzen einer immer genauer werdenden Näherungslösung die richtige Lösung approximiert werden. Bei anderen Berechnungsverfahren (z.B. Newton-Raphson) wird die zu berechnende Gleichung wie in (2-11) umgestellt. Diese Gleichung wird schließlich durch eine Linearisierung vereinfacht, wodurch die Lösung mittels eines direkten Solvers berechnet werden kann. [63]

$$\text{Nichtlineares System: } \mathbf{K}(\hat{\mathbf{u}}) \cdot \hat{\mathbf{u}} - \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad (2-11)$$

Des Weiteren wird bei numerischen Berechnungsverfahren noch zwischen expliziten und impliziten Verfahren unterschieden. Bei expliziten Verfahren wird die Berechnung der Unbekannten nur unter Einbeziehung der bisher bekannten Lösungswerte gemacht. Bei impliziten Verfahren wird der zu berechnende Wert selbst in die Betrachtung mit einbezogen. [63]

Dieser Zusammenhang kann Gleichung (2-12) und (2-13) entnommen werden.

$$\text{Explizites Verfahren: } \hat{\mathbf{u}}^{n+1} = g(\hat{\mathbf{u}}^n, \hat{\mathbf{u}}^{n-1}, \hat{\mathbf{u}}^{n-2}, \dots) \quad (2-12)$$

$$\text{Implizites Verfahren: } \hat{\mathbf{u}}^{n+1} = g(\hat{\mathbf{u}}^{n+1}, \hat{\mathbf{u}}^n, \hat{\mathbf{u}}^{n-1}, \dots) \quad (2-13)$$

2.7.3 Makroskopische und mikroskopische Modellierung

In der Batterieforschung werden derzeit zwei Modellierungsansätze verfolgt. Im mechanischen Simulationsbereich wird meist zwischen makroskopischen und mikroskopischen Simulationsmodellen unterschieden. Diese Modelle basieren auf unterschiedlichen Modellannahmen und eignen sich für unterschiedliche Anwendungszwecke.

Die mikroskopische Modellierungsmethode ist vor allem für die detaillierte Abbildung von Belastungen und Verformungen von Batteriezellen geeignet. Dabei werden die einzelnen Bauteile so modelliert, wie sie schließlich in der Zelle verbaut sind (siehe Abbildung 2-22). Durch die Vielzahl an Elementen und Kontakt- bzw. Interaktionsgebieten ergeben sich sehr komplexe Simulationsmodelle, die eine aufwendige Materialparametrierung benötigen. Der Vorteil dieser Methode ist die

Möglichkeit einer genaueren Untersuchung von mechanischen Zuständen und Schädigungsmechanismen. [13, 64, 65]

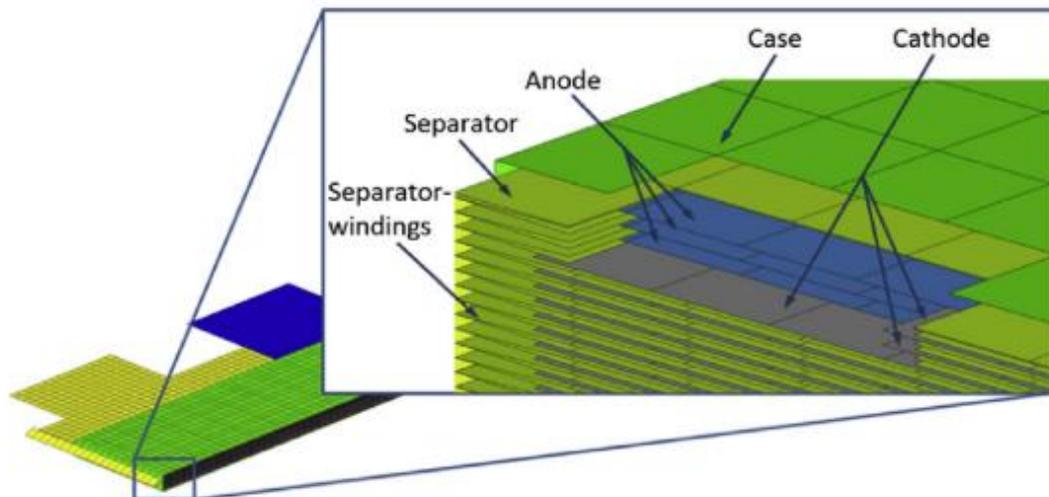


Abbildung 2-22: Mikroskopisches Simulationsmodell einer Pouch-Zelle [66]

Bei der makroskopischen Modellierungsmethode wird das globale Verhalten der Zelle abgebildet. Dazu wird ein repräsentatives Materialmodell erstellt, welches die Summensteifigkeit der einzelnen Schichten bzw. Elemente innerhalb der Batteriezelle darstellt, was in der Literatur als repräsentatives Volumenelement (RVE) bezeichnet wird. In Abbildung 2-23 ist ein Simulationsmodell für eine Pouch-Zelle mit repräsentativen Volumenelementen dargestellt. Für makroskopische Simulationsmodelle ergeben sich gegenüber den mikroskopischen Modellen einige Vorteile. Durch das Zusammenführen mehrerer Bauteile kann die Anzahl der benötigten Elemente reduziert werden und es bestehen weniger Interaktionsstellen. Dadurch ergeben sich sehr recheneffiziente Modelle, die allerdings keine detaillierten Aussagen über Belastungen innerhalb der Zelle schließen lassen. [64]

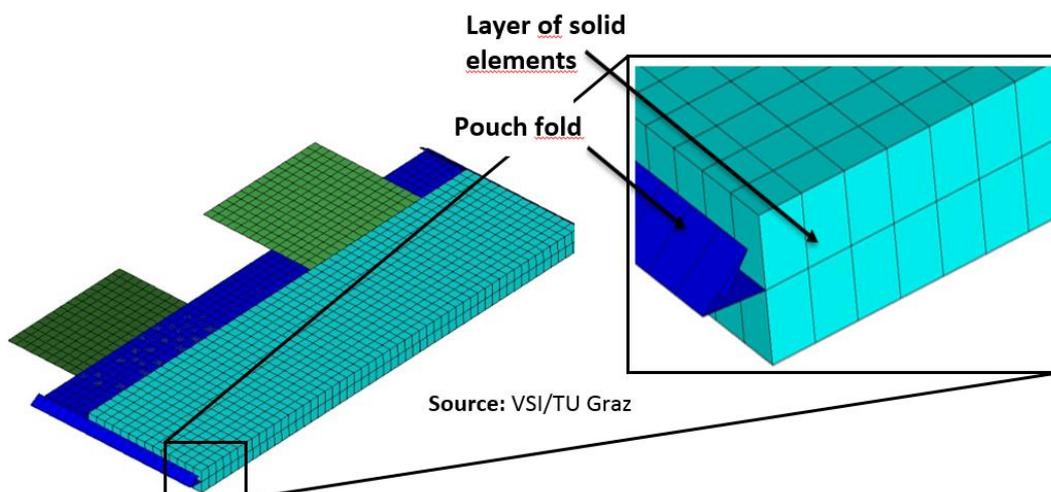


Abbildung 2-23: Makroskopisches Simulationsmodell einer Pouch-Zelle [65]

2.8 Elektrotechnische Grundlagen

2.8.1 Lade-/Entladeverfahren

Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine Batteriezelle zu Laden bzw. Entladen. Die Definition eines Ladeverfahrens ist notwendig, um eine Tiefenentladung bzw. ein Überladen der Batteriezelle zu vermeiden. Eines dieser Verfahren hat die Bezeichnung CC-CV-Verfahren, was für *constant current constant voltage* steht. Bei diesem Ladeverfahren wird die Batterie zunächst mit einem konstanten Ladestrom bis zur Ladeendspannung geladen. Dies entspricht der Konstantstromphase. Diese Spannung ist ein vom Hersteller festgelegter Wert bei dem es zu keiner Überladung der Batterie kommt und hängt von der verwendeten Chemie ab. Anschließend wird der Strom so geregelt, dass die Spannung konstant gehalten wird, was als Konstantspannungsphase bezeichnet wird. Der Strom wird soweit reduziert bis ein definierter Grenzwert erreicht wird. Beim Entladen wird der Vorgang umgekehrt und die Batterie zunächst bis zur Entladeschlussspannung mit konstantem Strom entladen. Danach wird der Entladestrom bei konstanter Spannung reduziert bis wiederum ein Grenzwert unterschritten wird. Die Entladeschlussspannung darf nicht unterschritten werden, da es dadurch zur Tiefenentladung der Zelle kommt. [1, 4]

Den Spannungs- und Stromverlauf für solch ein Ladeverfahren ist für die zu untersuchende Zelle Abbildung 2-24 zu entnehmen.

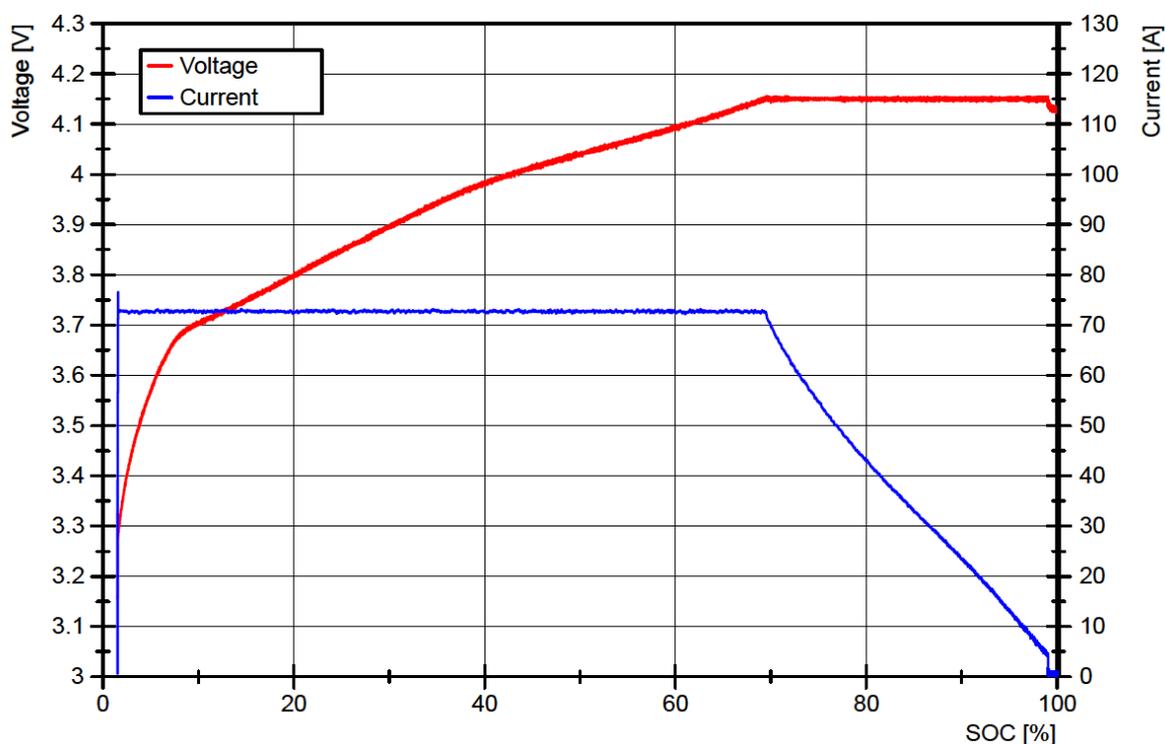


Abbildung 2-24: Ladekurve der untersuchten Zelle für ein CC-CV-Verfahren

Ein weiteres Verfahren ist das CC-Verfahren bei dem es nur eine Konstantstromphase gibt und der Lade- bzw. Entladevorgang mit Erreichen der jeweiligen Grenzspannung beendet ist.

2.8.2 SOC Bestimmung durch Ah-Bilanzierung

Die Amperestundenbilanzierung stellt ein Verfahren zur SOC Bestimmung bei Batteriezellen dar. Dabei wird die aufgenommene bzw. abgegebene Ladungsmenge vorzeichengetreu über die Integration des Stromes berechnet. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung (2-14). Hierbei stehen SOC_0 , C und i_{HR} für den Ladezustand zu Messungsbeginn, die speicherbare Kapazität und den Hauptreaktionsstrom. Der Hauptreaktionsstrom ist die Differenz aus dem Batteriestrom und dem Nebenreaktionsstrom und kann nicht direkt gemessen werden. Aus diesem Grund und durch unvermeidbare Fehler bei der Integration des Stromes muss ein Referenzpunkt zur Rekalibrierung vorhanden sein. Der Vollladezustand bzw. der entladene Zustand wären als Referenzpunkte geeignet. [30]

Ladezustand:
$$SOC(t) = SOC_0 + \frac{1}{C} \int_0^T i_{HR}(t) dt \quad (2-14)$$

3 UNTERSUCHTE ZELLE

3.1 Abmessungen

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die zu untersuchende Batteriezelle gegeben. Diese Informationen sind notwendig, um ein Simulationsmodell mit passenden geometrischen Abmaßen aufzubauen. Bei der betrachteten Zelle handelt es sich um eine Li-Ionen Pouch-Zelle der Firma LG Chem Ltd., welche im Renault ZOE verbaut wurde und eine Graphit-NMC-Chemie aufweist. Die genaue chemische Zusammensetzung ist dabei nicht bekannt.

In Tabelle 3-1 sind die wichtigsten Abmessungen der Batteriezelle und der verschiedenen verbauten Bauteile zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Abmessungen und Anzahl verschiedener Bauteile für die betrachtete Zelle (Quelle: ICTM)

	Anzahl	Länge [mm]	Breite [mm]	Dicke [mm]
Zelle		325	135	11,2
Zellkörper (ohne Falz)		275	110	11,2
Anode	32	270	105	0,12
Kupferfolie				0,01
Anode Aktivschicht				0,055
Kathode	31	270	105	0,16
Aluminiumfolie				0,02
Kathode Aktivschicht				0,07
Separatoren (klein)	42	275	110	0,02
Separator (groß)	1	275	2500	0,02
Pouchfolie	1			0,15

In Abbildung 3-1 sind die Abmessungen für die untersuchte Zelle zu erkennen.

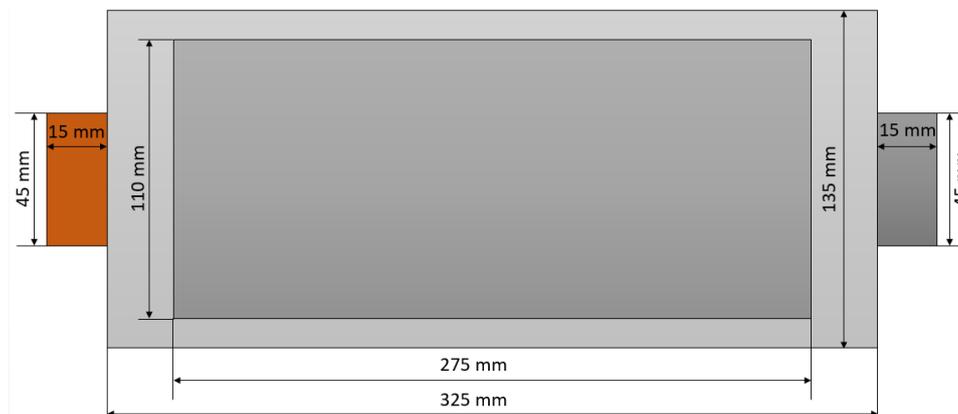


Abbildung 3-1: Abmessungen der untersuchten Zelle

In Abbildung 3-2 ist die Separatorwicklung zu sehen. Der große Separator umwickelt dabei jeweils ein galvanisches Element. Die einzelnen Elektroden innerhalb eines Elements werden dabei durch einen kleinen, eingelegten Separator voneinander getrennt. Der große Separator hat zudem die Funktion, die einzelnen Schichten durch die Wicklung zusammenzuhalten.

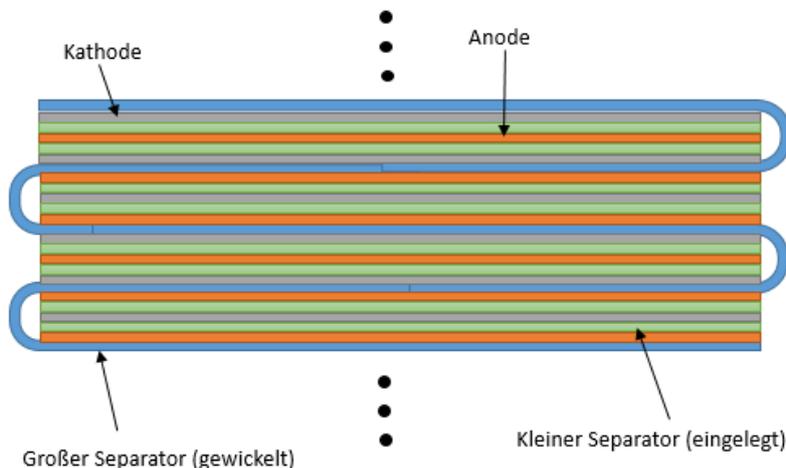


Abbildung 3-2: Separatorwicklung

3.2 Zellenaufbau

Die zu untersuchende Batteriezelle weist das Prinzip von beidseitig beschichteten Elektroden mit gegenüberliegenden Stromableitern auf. Die Stromableiter sind bei dieser Zelle mittels Ultraschallschweißverfahren mit den Terminal Tabs verbunden.

In Abbildung 3-3 ist das Ergebnis einer Zellzerlegung zu erkennen, die am Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM) an der Technischen Universität Graz durchgeführt wurde. Es zeigte sich dabei, dass 42 kleine Separatoren verbaut sind. Die einzelnen Elementarzellen werden schließlich durch Wicklung eines großen Separators zusammengehalten (siehe Abbildung 3-2). Die Pouchfolie ist an den Rändern rundum verschweißt.

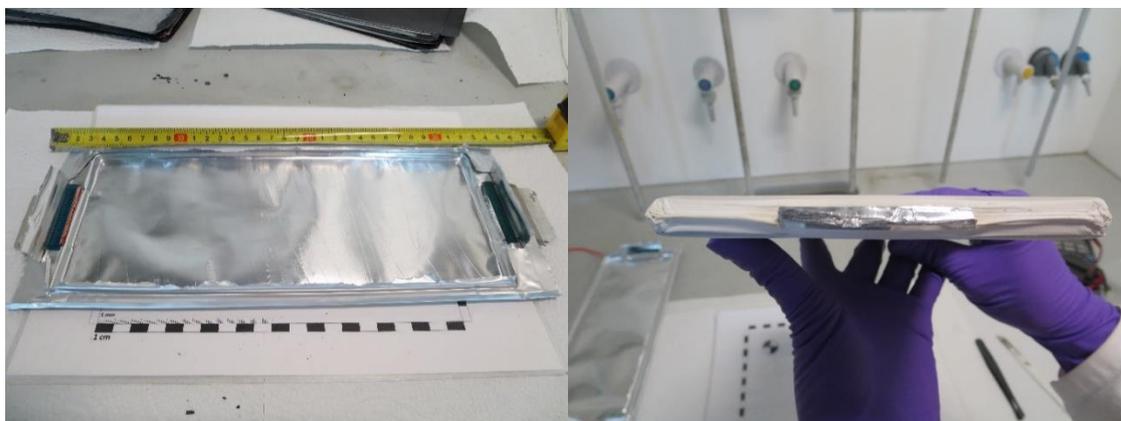


Abbildung 3-3: Zellzerlegung; links: Pouchhülle; rechts: Stromableiter Kathodenseite (Quelle: ICTM, TU Graz)

In Abbildung 3-4 ist der Bereich der Stromableiter für die Anoden- als auch für die Kathodenseite zu erkennen. Das für ein Ultraschallschweißverfahren typische Muster ist auf beiden Seiten zu identifizieren. An dieser Stelle werden anodenseitig die 32 negativen Elektroden, die als Trägermaterial eine Kupferfolie besitzen, mit einem beschichteten Terminal Tab aus Kupfer verschweißt. Auf der Kathodenseite werden die 31 positiven Elektroden, die als Trägermaterial eine Folie aus Aluminium besitzen, mit einem Terminal Tab aus Aluminium verschweißt.

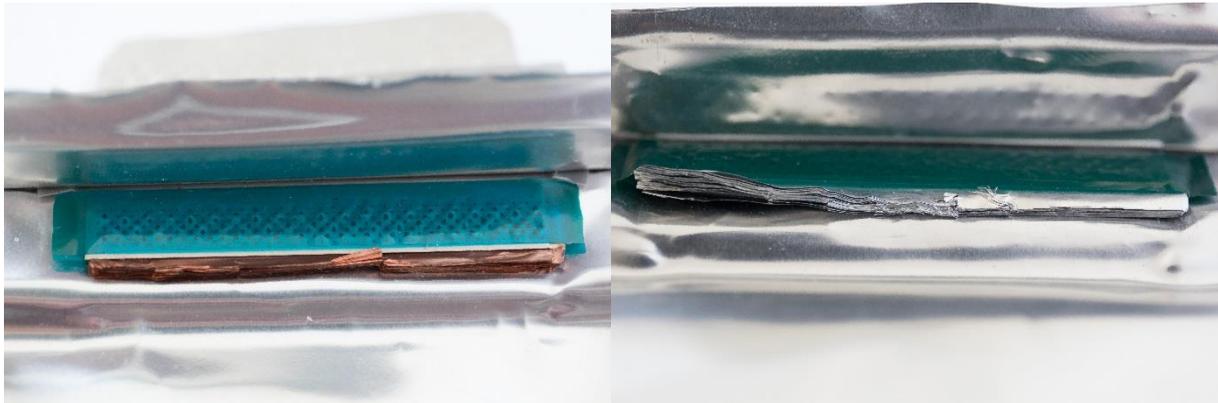


Abbildung 3-4: Anbindungsstelle an Stromableiter (links: Anodenseite; rechts: Kathodenseite)

3.3 Elektrische Eigenschaften

Laut Angaben des Herstellers besitzt die zu untersuchende Li-Ionen Zelle eine Kapazität von 36 Ah. Die Ladeendspannung liegt bei 4,15 V und die Entladeschlussspannung liegt bei 2,95 V. Zusammenfassend sind in Tabelle 3-2 die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Zelle aufgelistet.

Tabelle 3-2: Elektrische Eigenschaften der untersuchten Zelle

Pouch-Zelle	LG Chem Ltd.
Kapazität	36 Ah
Nominale Spannung	3,75 V
Ladeendspannung	4,15 V
Entladeschlussspannung	2,95 V

4 SWELLING VERSUCHE

4.1 Methode

Um das Ausdehnungsverhalten der zu untersuchenden Batteriezelle zu charakterisieren, wurden unterschiedliche Versuche durchgeführt. Das Ziel dieser Versuche war die Bestimmung der Maximalwerte und des zeitlichen Verlaufs der Volumenänderung in Abhängigkeit von zwei Einflussparametern. Diese waren die Laderate und die Vorspannkraft, welche auf die Zelle aufgebracht wurde. Mit Hilfe dieser Informationen können Optimierungen hinsichtlich der geometrischen Gestaltung der Batteriemodule durchgeführt werden.

In einer Studie von Cannarella und Arnold (2014) zeigten sich in Abhängigkeit der Vorspannkraft unterschiedliche Maximalamplituden in den in Folge eines Ladezyklus auftretenden Reaktionskräften, welche durch das Swelling erzeugt werden. Da die auftretenden Kräfte die Alterungsprozesse maßgeblich beeinflussen und eine optimale Vorspannkraft hinsichtlich Lebensdauer der Batteriezelle existiert, wurden in den durchgeführten Versuchen neben der Dickenänderung zusätzlich die Reaktionskräfte gemessen. [16]

Die Testreihe wurde dabei in zwei Teile aufgeteilt und jeweils ein Durchlauf mit zwei Batteriezellen durchgeführt, um die Plausibilität der Messergebnisse gewährleisten zu können. In der ersten Testreihe wurde das freie Swelling einer Batteriezelle und in der zweiten Testserie das Swelling einer eingespannten Zelle vermessen. Abbildung 4-1 kann der Programmablauf für die Swellingversuche entnommen werden.

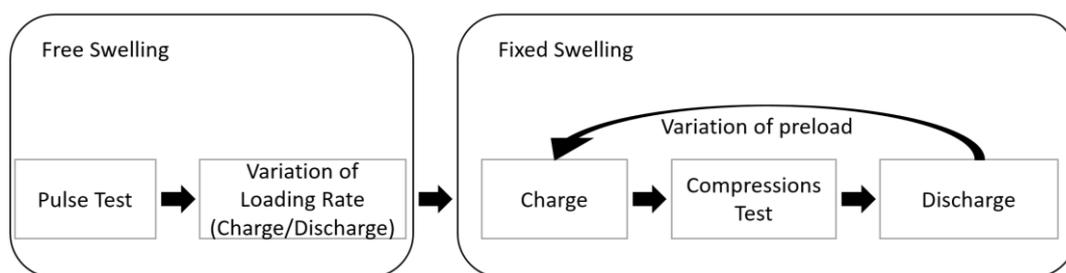


Abbildung 4-1: Swelling Testserien

4.1.1 Messgerätauswahl zur Ausdehnungsmessung

Die benutzten Messgeräte zur Ausdehnungsmessung müssen eine ausreichende Genauigkeit aufweisen, um selbst die Ausdehnung bei niedrigen SOC Werten messen zu können. Die Zelle weist eine Dicke von 11,2 mm auf und es wird eine gewünschte Fehlertoleranz von max. 5 % festgelegt. Für die Berechnung wurde ein maximaler Swellingwert von 1 % bzw. 2 % angenommen (siehe auch [18, 20, 67]). Zur Berechnung der notwendigen Messgenauigkeit wird hierzu zunächst der Messbereich bestimmt. Dies entspricht dem Swellingwert für einen SOC von 100 %. Von diesem Wert

wird die Fehlertoleranz von 5 % bestimmt. Bei einem Messpunkt mit SOC 10 % wird mit einer linearen Annahme die notwendige Messgenauigkeit berechnet. Bei einer linearen Approximation stellt sich bei einem SOC Wert von 10 % ein Zehntel des Ausdehnungswertes bei SOC 100 % ein.

Tabelle 4-1: Berechnung zur Anforderung an die Messgenauigkeit

Anforderungen an Messgenauigkeit	Min	Max	Einheit
Dicke der Batteriezelle	11,2	11,2	mm
Swellingwert	1	2	%
Messbereich (100 % SOC)	112	224	μm
Fehlertoleranz von 5 % bei 100 % SOC	5,6	11,2	μm
Messgenauigkeit für Messpunkt bei 10 % SOC	0,56	1,12	μm

In Tabelle 4-1 ist das Ergebnis der Berechnung zu den Anforderungen an die Messgenauigkeit ablesbar. Es zeigte sich, dass bei einem Swellingwert von 1 % eine Genauigkeit von 0,56 μm notwendig ist. Aus diesem Grund wurde zur Ausdehnungsmessung ein Messtaster mit einer Systemgenauigkeit von 0,5 μm gewählt (siehe Anhang A.2.1).

4.1.2 Messkette

Für die Datenaufzeichnung wurden verschiedene Geräte benötigt, die in der Messkette in Abbildung 4-2 abgebildet sind. Die Lade- und Entladezyklen wurden mit einem frei programmierbaren Ladegerät durchgeführt (siehe Anhang A.2.2). Die Datenaufzeichnung wurde durch einen Real-Time Controller realisiert (siehe Anhang A.2.3). Die Temperaturmessung geschah an verschiedenen Stellen der Batteriezelle mittels Thermoelemente vom Typ K. Die Ausdehnungsmessung wurde durch Messtaster realisiert, die an einem Positionsanzeigergerät angeschlossen wurden (siehe Anhang A.2.4). Dieses Gerät kommunizierte über eine serielle RS-232 mit einem PC, der selbst ein Signal an den Real-Time Controller sendete. Um die Reaktionskräfte durch die Zellausdehnung zu messen, wurde eine Kraftmessdose mit einem Messbereich von 25 kN benutzt (siehe Anhang A.2.5). Ein zweiter PC speicherte die Daten vom Real-Time Controller. Für die Messdatenaufzeichnung wurde eine Aufzeichnungsrate von 10 Hz gewählt, um die aufgezeichnete Datenmenge gering zu halten.

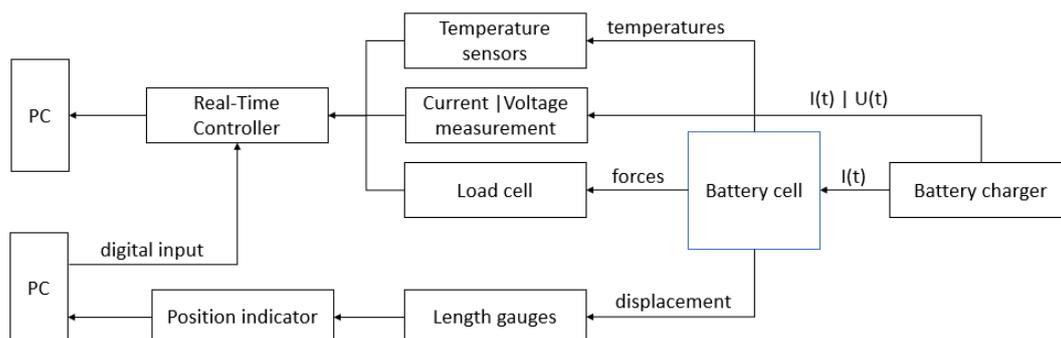


Abbildung 4-2: Messkette Swellingversuche

4.1.3 Freies Swelling

In Abbildung 4-3 ist der Messaufbau für die Versuchsreihe mit der nicht eingespannten Zelle ersichtlich. Die Batteriezelle wurde dabei auf einer Seite mit der Batteriefalz in einer Klemmvorrichtung eingeklemmt, sodass die Zelle senkrecht und frei beweglich zur Auflagefläche hängt. In der Abbildung ist diese Stelle unten links unter dem Begriff „Fixing point“ zu finden. Um ein Verschieben bzw. ein Schiefstellen der Batteriezelle während der Versuchsdauer zu verhindern, wurde der untere Batteriefalz mit zwei Metallteilen eingeklemmt. Um weitere Informationen aus den Versuchen zu gewinnen, wurden mehrere Temperatursensoren an unterschiedlichen Stellen angebracht. Es wurden sowohl an der Vorder- (*Top*) als auch an der Rückseite (*Bottom*) drei Sensoren vorgesehen. Des Weiteren wurden die Temperaturen an den beiden Anschlussklemmen, am Gehäuse und der Umgebung gemessen. Die Ausdehnung der Batteriezelle wurde beidseitig mit Messtastern ermittelt. Hierzu wurde am Messaufbau eine variabel einstellbare Konstruktion vorgesehen. Der Messtaster wurde dabei mit Hilfe einer Klemmhülse in einen Halter eingebaut, welcher wiederum in verschiedene Nuten am Messaufbau eingespannt werden konnte und eine variable Höheneinstellung ermöglichte. Der Halter des zweiten Messtasters wurde mit Hilfe einer Wasserwaage an dem ersten Halter ausgerichtet, um so zu gewährleisten, dass die Messung an zwei genau gegenüberliegenden Punkten stattfindet. Die seitlichen Bauteile der Konstruktion wurden elektrisch isoliert, um so einen Kurzschluss während des Prüfprogramms zu verhindern. Die Fertigungszeichnungen zum gezeigten Prüfstand können Anhang A.3 entnommen werden.

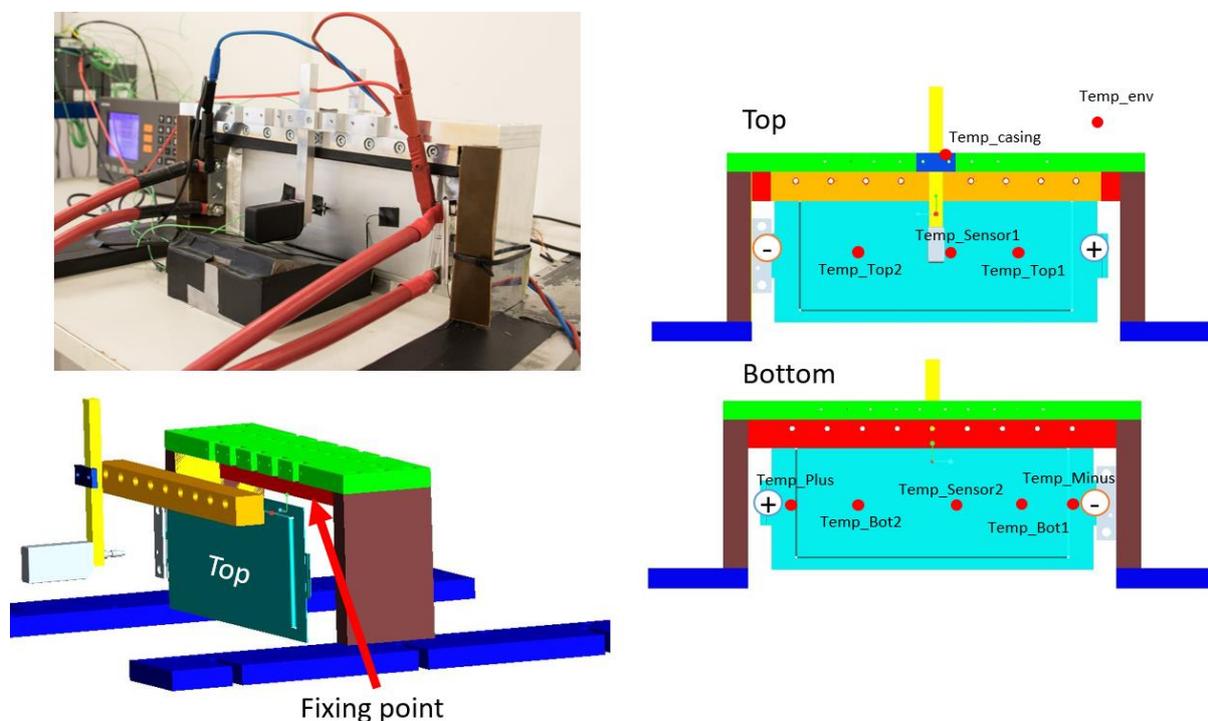


Abbildung 4-3: Messaufbau freies Swelling

Zunächst wurde ein Pulstest bei unterschiedlichen Ladezuständen durchgeführt, um das thermische Ausdehnungsverhalten der Batteriezelle zu bestimmen. Bei diesem Pulstest wurde bei einem SOC von 75 %, 50 % und 25 % abwechselnd in einem Intervall von 2 Sekunden ein Lade- und anschließend ein Entladestrom von 72 A (2C) aufgebracht. Dadurch ändert sich der SOC Zustand der Zelle in Summe nicht. Die Batteriezelle selbst fungiert durch die Aufbringung des Stromes als Wärmequelle. Bei der ersten getesteten Zelle wurde für jeden SOC Zustand eine 120-minütige Versuchsdauer vorgesehen. Die zweite Zelle durchlief ein kürzeres Testprogramm mit 30 Minuten pro SOC Zustand, da sich nach einigen Minuten schon ein stationärer Zustand einstellte.

Nach den Pulsversuchen wurden einfache Ladezyklen mit der Zelle durchgeführt. Diese wurde mit einem CC-CV-Verfahren geladen und mit einem CC-Verfahren entladen. Dabei wurden verschiedene Laderaten aufgebracht. In diesem Fall wurden die Laderaten von 7,2 A (0,2C), 36 A (1C), 72 A (2C) und 180 A (5C) untersucht. Der Testdurchlauf wurde mit Ausnahme des 0,2C Versuchs mit einer zweiten Batteriezelle wiederholt, um die Ergebnisse zu plausibilisieren. Für die zweite Zelle mussten wegen einer Störung der Messtechnik Wiederholungsversuche durchgeführt werden. Die Testmatrix für beide Zellen sind in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-2: Testmatrix freies Swelling für Zelle 1

	Versuch	Ent-/Laden	Lade- rate [C]	Pause [min]	Anmerkung
Laden	S03A00	Laden	2		Laden von Lagerzustand auf 100 % SOC
Pulstest	S03A03	75 % SOC	2	30	2 sec Pulsintervalle / 120 min
	S03A04	50 % SOC	2	30	2 sec Pulsintervalle / 120 min
	S03A05	25 % SOC	2	30	2 sec Pulsintervalle / 120 min
Laderate: 1 C	S03A06	Laden	1	30	-
	S03A07	Entladen	1	30	-
	S03A08	Laden	1	30	-
	S03A09	Entladen	1	30	-
Laderate: 2 C	S03A10	Laden	2	30	-
	S03A11	Entladen	2	30	-
	S03A12	Laden	2	30	-
	S03A13	Entladen	2	30	-
Laderate: 5 C	S03A14	Laden	5	30	-
	S03A15	Entladen	5	30	-
	S03A16	Laden	5	30	-
	S03A17	Entladen	5	30	-
Laderate: 0,2 C	S03A01	Laden	0,2	0	-
	S03A02	Entladen	0,2	0	-

Tabelle 4-3: Testmatrix freies Swelling für Zelle 2

	Versuch	Ent-/Laden	Lade- rate [C]	Pause [min]	Anmerkung
Laden	S03B00	Laden	2		Laden von Lagerzustand auf 100 % SOC
Pulstest	S03B03	75 % SOC	2	30	Verkürzte Dauer im Vergleich zu Zelle 1 / 30 min
	S03B04	50 % SOC	2	30	Verkürzte Dauer im Vergleich zu Zelle 1 / 30 min
	S03B05	25 % SOC	2	30	Verkürzte Dauer im Vergleich zu Zelle 1 / 30 min
Laderate: 1 C	S03B06	Laden	1	30	-
	S03B07	Entladen	1	30	-
	S03B08	Laden	1	30	-
	S03B09	Entladen	1	30	-
Laderate: 2 C	S03B10	Laden	2	30	Abbruch Messtaster
	S03B11	Entladen	2	30	Abbruch Messtaster
	S03B12	Laden	2	30	Abbruch Messtaster
	S03B13	Entladen	2	30	Abbruch Messtaster
Laderate: 5 C	S03B14	Laden	5	30	Abbruch Messtaster
	S03B15	Entladen	5	30	Abbruch Messtaster
	S03B16	Laden	5	30	Abbruch Messtaster
	S03B17	Entladen	5	30	Abbruch Messtaster
Laderate: 2 C	S03B10e	Laden	2	30	Ersatzversuch für S03B10
	S03B11e	Entladen	2	30	Ersatzversuch für S03B11
Laderate: 5 C	S03B14e	Laden	5	30	Ersatzversuch für S03B14
	S03B15e	Entladen	5	30	Ersatzversuch für S03B15

In Abbildung 4-4 ist zusammenfassend eine grafische Darstellung für den Programmablauf für das freie Swelling zu sehen. In einem ersten Schritt musste die Zelle auf einen Ladezustand von 100 % SOC geladen werden, da der jeweilige Lagerzustand der Zellen zunächst nicht bekannt war. Am Ende der einzelnen Versuche war eine Pause von 30 Minuten vorgesehen.

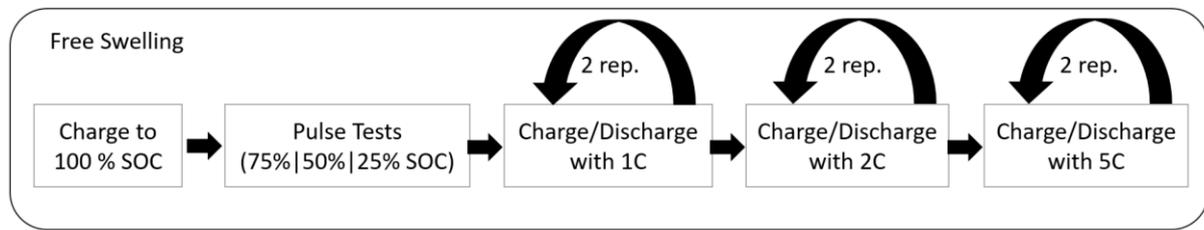


Abbildung 4-4: Programmablauf freies Swelling

Um die gemessenen Ausdehnungswerte zu plausibilisieren, kann eine überschlägige Berechnung zum Swelling durchgeführt werden. Diese Berechnung lehnt sich an die Ausführungen in einer Arbeit von Bitzer und Gruhle (2014) an. [21]

In einer vereinfachten Betrachtung kann angenommen werden, dass für einen Ladungstransfer von der Anoden- zur Kathodenseite von 1 Ah eine Menge an Lithium entsprechend Gleichung (4-1) benötigt wird. Dabei entsprechen die Zeichen n_{Li} , C, e und N_A der benötigten Menge an Li in mol, der übertragenen Ladung in As, der Elementarladung in As und der Avogadro Zahl. [21]

$$\text{Menge Li für 1 Ah: } n_{Li}(1 \text{ Ah}) = \frac{C}{e \cdot N_A} \quad (4-1)$$

Theoretisch können 6 Atome des anodenseitigen Graphits ein Li-Ion aufnehmen. Um eine Ladungsmenge von 1 Ah zu übertragen, wird also eine Menge von $6 \cdot n_{Li}$ Kohlenstoffatomen benötigt. In der mit Li-Ionen voll beladenen Konfigurationen, also in der hexagonalen Struktur, benötigt das Graphit ein Volumen von $5,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Für das Swelling wird ein in der Literatur erwähnter Wert von 10 % für das Graphit angesetzt. Damit ergibt sich gemäß Gleichung (4-2) die Volumenzunahme durch die Ladungsaufnahme von 1 Ah. In der Gleichung entsprechen α_{inter} und $V_{m,C}$ dem Ausdehnungswert durch Swelling und dem Volumen des Graphits in hexagonaler Struktur. [21]

$$\text{Volumenzunahme: } \Delta V(1 \text{ Ah}) = \alpha_{inter} \cdot 6 \cdot n_{Li} \cdot V_{m,C} \quad (4-2)$$

4.1.4 Eingespanntes Swelling

Eine zweite Testreihe sollte die Abhängigkeit der Volumenausdehnung von der aufgetragenen Vorspannkraft untersuchen. Eine Darstellung des Messaufbaus kann Abbildung 4-5 entnommen werden. Zwischen die Platten wurde eine Kraftmessdose (KMD) (siehe Anhang A.2.5) eingelegt, um den durch das Swelling bedingten Kraftverlauf zu messen.

Es sollen wiederum die Temperaturen an unterschiedlichen Stellen gemessen werden. Dazu wurden jeweils zwei Temperatursensoren auf der Ober- (*Top*) und Unterseite (*Bottom*) der Batteriezelle angebracht. Des Weiteren wurde die Umgebungstemperatur, die Temperatur des Messaufbaus und an den Messtastern aufgezeichnet.

Die Platten wurden in einer hydraulischen Werkstattpresse eingespannt, welche die gewünschte Vorspannkraft erzeugen sollte (siehe Abbildung 4-5). Diese Presse konnte über eine Handpumpe händisch bedient werden. Die variierten Vorspannkraften waren 2 kN, 6 kN und 12 kN. Auf die wirksame Fläche bezogen ergeben sich bei der betrachteten Zelle Drücke von ca. 66 kPa, 200 kPa und 400 kPa. Die wirksame Fläche betrug bei der Zelle 275 mm auf 110 mm. Diese Drücke wurden gewählt, da sich bei Cannarella (2014) für Anpressdrücke zwischen 50 und 500 kPa die höchsten Lebensdauern für eine Batteriezelle ergeben haben [16].

Bei dem beschriebenen Versuchsaufbau wurden drei Platten verwendet, um zum einen die Kraftmessdose aufzunehmen und zum anderen die Ausdehnung zu messen. Die Platten wurden durch Streben versteift, um eine Durchbiegung dieser zu vermeiden. Die Ausdehnung der Zelle wurde direkt als Abstand zwischen der oberen Platte (blau in Abbildung 4-5) und mittleren Platte (grün in Abbildung 4-5) gemessen. Dazu wurden die Messtaster in die obere Platte gesteckt und mit einer Klemmhülse fixiert. Die Fertigungszeichnungen zum gezeigten Prüfstand können Anhang A.4 entnommen werden.

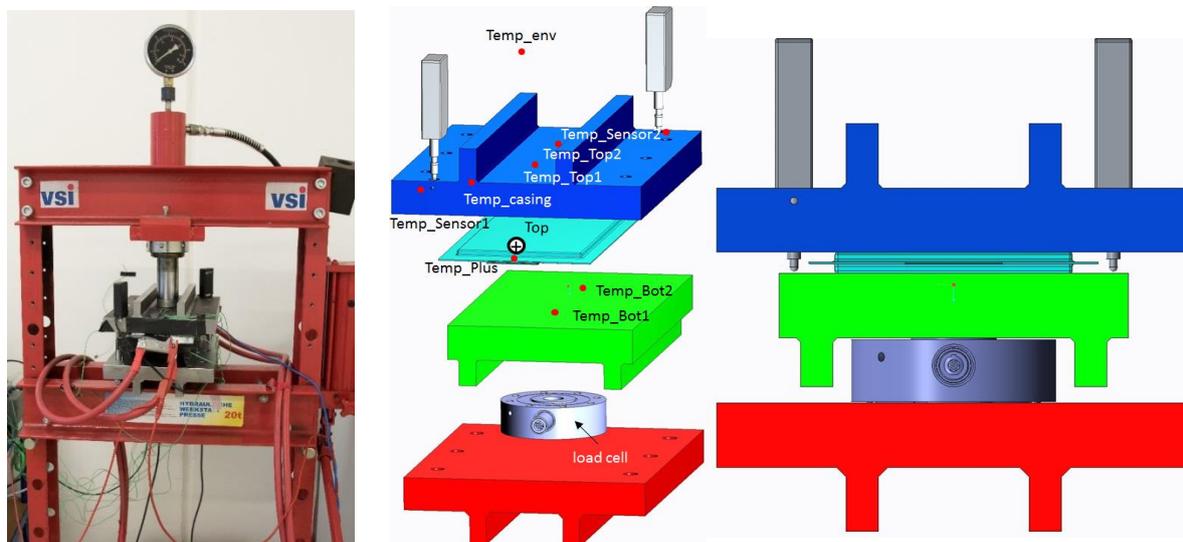


Abbildung 4-5: Messaufbau eingespanntes Swelling

Der Versuchsablauf beinhaltete verschiedene Stufen. Zunächst wurde die Kraftmessdose genullt, um im weiteren Verlauf die Vorspannkraft richtig einzustellen. Aufgrund des Versuchsaufbaus besitzt die Batteriezelle immer eine Vorspannkraft, welche sich aus dem Gewicht der oberen Platte ergibt und in der späteren Auswertung beachtet werden muss. Die Platte hatte ein Gewicht von 16,937 kg, was einer Kraft von ca. 166,15 N entspricht. Nachdem die Kraftmessdose genullt wurde, wurde die jeweilige Vorspannkraft aufgebracht. Anschließend wurde ein Ladezyklus nach dem CC-CV-Verfahren realisiert. Nach dem Ladezyklus wurde ein Kompressionstest inklusiver Be- und Entlastung der Batteriezelle durchgeführt, um die Steifigkeit dieser in Abhängigkeit von der Verschiebung zu bestimmen.

Dazu wurde die Vorspannkraft von der Zelle entfernt und anschließend eine stufenweise Kompression durchgeführt. Hierzu wurde schrittweise die Kraft bis zu einem maximalen Wert von 18 kN erhöht und nach jedem Schritt eine Pause zur Erreichung eines annähernd stationären Zustandes vorgesehen. Die Pausen wurden mit 120 Sekunden und die Kraftstufen bei der ersten Zelle mit 1000 N bei der Belastung und mit 2000 N bei der Entlastung festgelegt. Bei der zweiten Zelle wurden 2000 N Schritte bei der Belastung benutzt. Der Druckverlauf für die Kompressionstests kann Abbildung 4-6 entnommen werden. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass der Swelling Wert für größere Kräfte keinen stationären Wert in einer annehmbaren Zeit erreicht. Aus diesem Grund wurden die Verschiebungswerte über die Zeitintervalle gemittelt. Als Zeitintervall wurde dabei eine Messdauer von 100 Sekunden gewählt und der Messbeginn war die Stelle an der jeweils die Kraft für die nächste Belastungsstufe geändert wurde (siehe Abbildung 4-6).

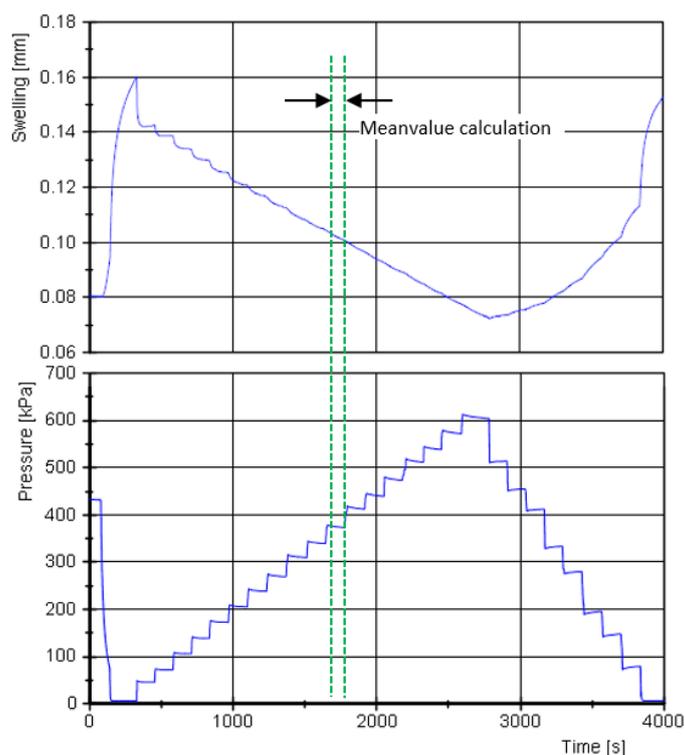


Abbildung 4-6: Versuchsablauf Kompressionstests

Nach dem Kompressionstest wurde die Prüfkraft auf den vorhandenen Endwert des jeweiligen Ladezyklus eingestellt. Anschließend wurde die Zelle im CC-Verfahren entladen und durch Einstellen der ursprünglichen Vorspannkraft am Ende dieses Vorgangs für den nächsten Durchlauf vorbereitet (siehe Abbildung 4-7).

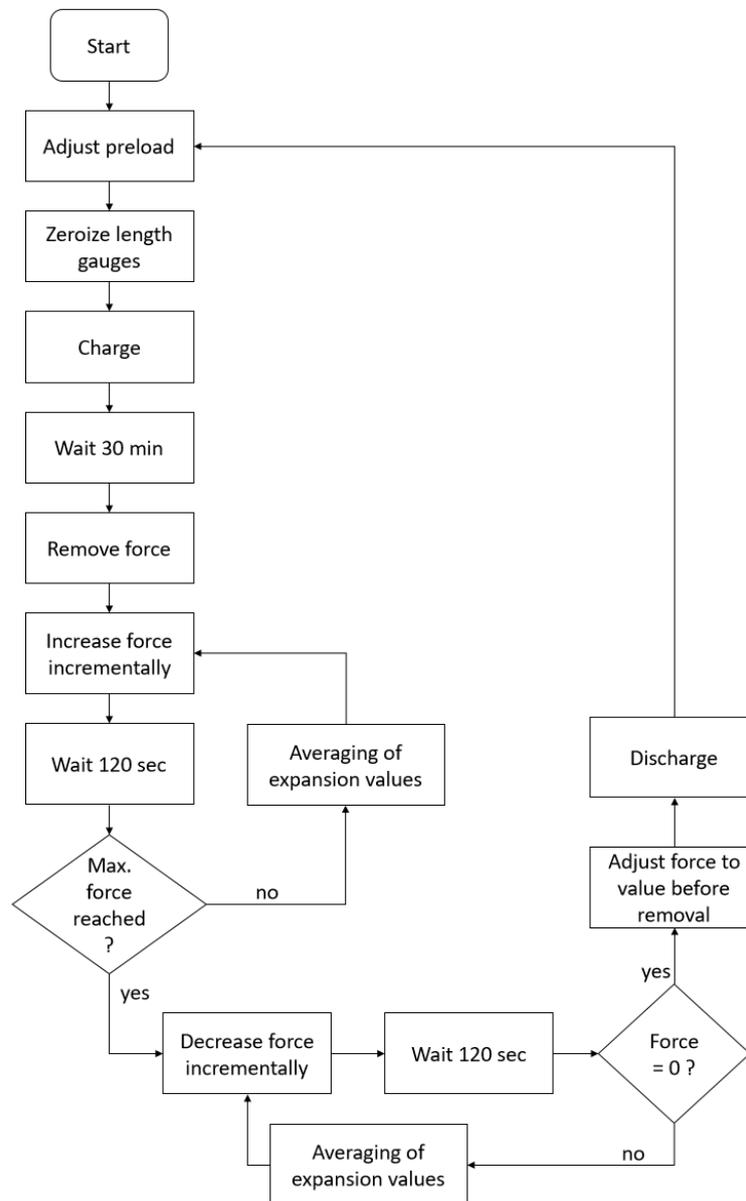


Abbildung 4-7: Ablauf der Versuche zum eingespannten Swelling

Bei dieser Testmatrix sollte wiederum die Abhängigkeit von der Laderate untersucht werden. Dazu wurden die Laderaten von 36 A (1C), 72 A (2C) und 180 A (5C) gewählt. Es wurden pro Zelle für die jeweilige Vorspannkraft jeweils die drei unterschiedlichen Laderaten aufgebracht. Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 kann die Testmatrix für die erste bzw. zweite Zelle entnommen werden. Zwischen allen Versuchen wurde eine Pause von 30 Minuten vorgesehen, um einen stationären Zustand zu erreichen. Vor allem bei hohen Laderaten zeigte sich die Notwendigkeit einer solchen Pause.

Tabelle 4-4: Testmatrix eingespanntes Swelling für Zelle 1

	Versuch	Ent-/Laden	Lade- rate [C]	Pause [min]	Anmerkung
Preload 1 (2 kN)	S03A18	Laden	1	30	Kompressionstest instationär
	S03A19	Entladen	1	30	-
	S03A20	Laden	2	30	Kompressionstest instationär
	S03A21	Entladen	2	30	-
	S03A22	Laden	5	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer nicht definiert
	S03A23	Entladen	5	30	-
Preload 2 (6 kN)	S03A24	Laden	1	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03A25	Entladen	1	30	-
	S03A26	Laden	2	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03A27	Entladen	2	30	-
	S03A28	Laden	5	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03A29	Entladen	5	30	-
Preload 3 (12 kN)	S03A30	Laden	1	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03A31	Entladen	1	30	-
	S03A32	Laden	2	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03A33	Entladen	2	30	-
	S03A34	Laden	5	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03A35	Entladen	5	30	-

Tabelle 4-5: Testmatrix eingespanntes Swelling für Zelle 2

	Versuch	Ent-/Laden	Lade-rate [C]	Pause [min]	Anmerkung
Preload 1 (2 kN)	S03B18	Laden	1	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 2000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B19	Entladen	1	30	-
	S03B20	Laden	2	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 2000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B21	Entladen	2	30	-
	S03B22	Laden	5	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 2000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B23	Entladen	5	30	-
Preload 2 (6 kN)	S03B24	Laden	1	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B25	Entladen	1	30	-
	S03B26	Laden	2	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B27	Entladen	2	30	-
	S03B28	Laden	5	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 1000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B29	Entladen	5	30	-
Preload 3 (12 kN)	S03B30	Laden	1	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 2000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B31	Entladen	1	30	-
	S03B32	Laden	2	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 2000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B33	Entladen	2	30	-
	S03B34	Laden	5	30	Kompressionstest stationär: Wartedauer 120 sec / Kompression: 2000 N Schritte / Entlastung: 2000 N Schritte
	S03B35	Entladen	5	30	-

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Freies Swelling

4.2.1.1 Pulstests

Bei den durchgeführten Versuchen zeigte sich für beide Batteriezellen eine sehr geringe Dickenänderung durch Temperatureinflüsse. Die Dickenänderung zu Beginn des Versuchs ist auf die ladezustandsbedingte Dicke zurückzuführen. Hier wird die Zelle zunächst entladen, um den gewünschten Ladezustand zu erreichen.

In Abbildung 4-8 sind die Ergebnisse für die Pulstests für beide Batteriezellen dargestellt. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass die Umgebungstemperatur nicht in der vorgesehenen Pause von 30 Minuten erreicht wird und die Berechnungsergebnisse damit einer Ungenauigkeit unterliegen. Da die Umgebungstemperatur bei ungefähr 23,2 °C lag, ergab sich durch die zu kurze Pause ein mittlerer Fehler von 3,4 % bei der am Ende des Versuchs bestimmten Temperatur.

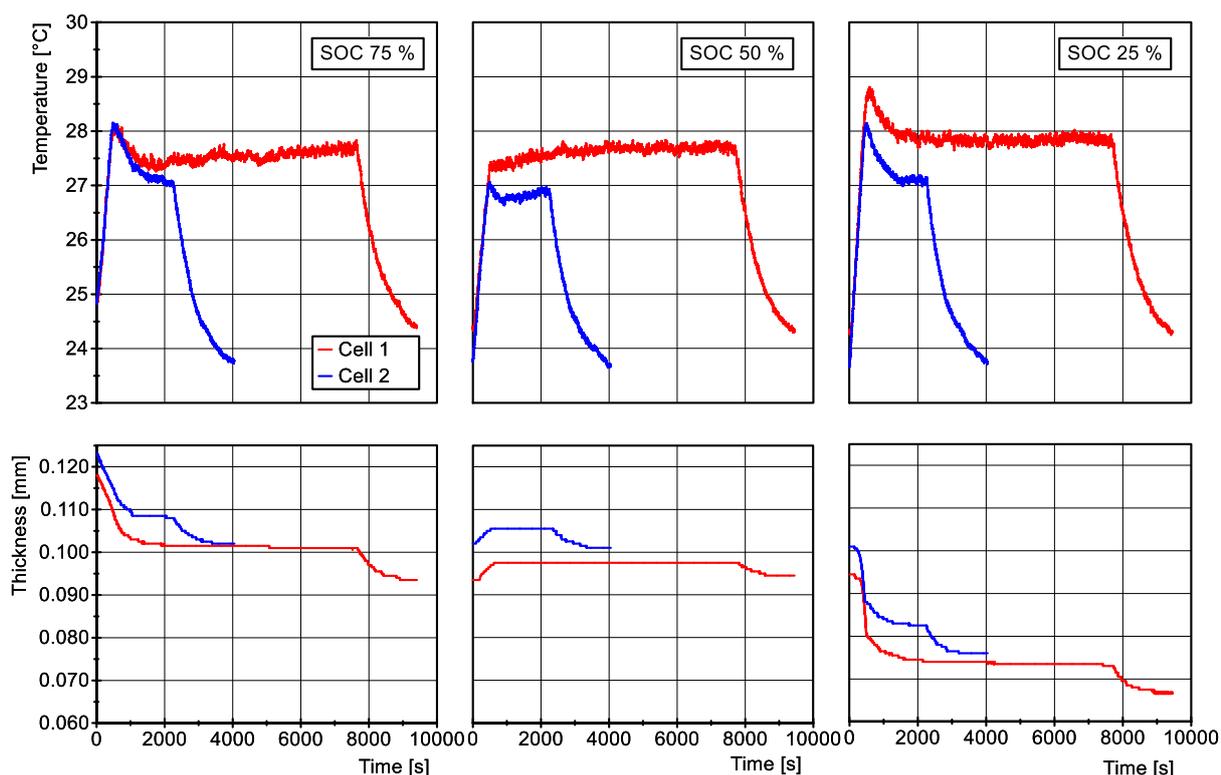


Abbildung 4-8: Ergebnis Pulstests

Über eine Mittelung wurde die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur während der Pulsphase und dem Ende der Pause bestimmt. Dieselbe Vorgehensweise wurde für die Ausdehnungen angewandt.

In Abbildung 4-9 ist das Ergebnis der Auswertung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α zu erkennen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird dabei in der Einheit $\mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ angegeben.

Die markierten Messpunkte stellen den Mittelwert aus den Messwerten der beiden Zellen dar. Die Fehlerindikatoren zeigen dabei die Abweichungen der Messwerte vom Mittelwert an. Um die gemessenen Werte anhand der Literatur zu plausibilisieren, wurde zudem eine Regressionsgerade generiert. In der Abbildung wird ersichtlich, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient ein Minimum bei 50 % SOC aufzeigt. Eine lineare Regressionsgerade weist ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,0027 auf. Damit ist eine lineare Interpolation des Zusammenhangs unbrauchbar. Die Messpunkte lassen sich durch eine Parabel approximieren. Allerdings müssen für die Randwerte weitere Messpunkte aufgenommen werden.

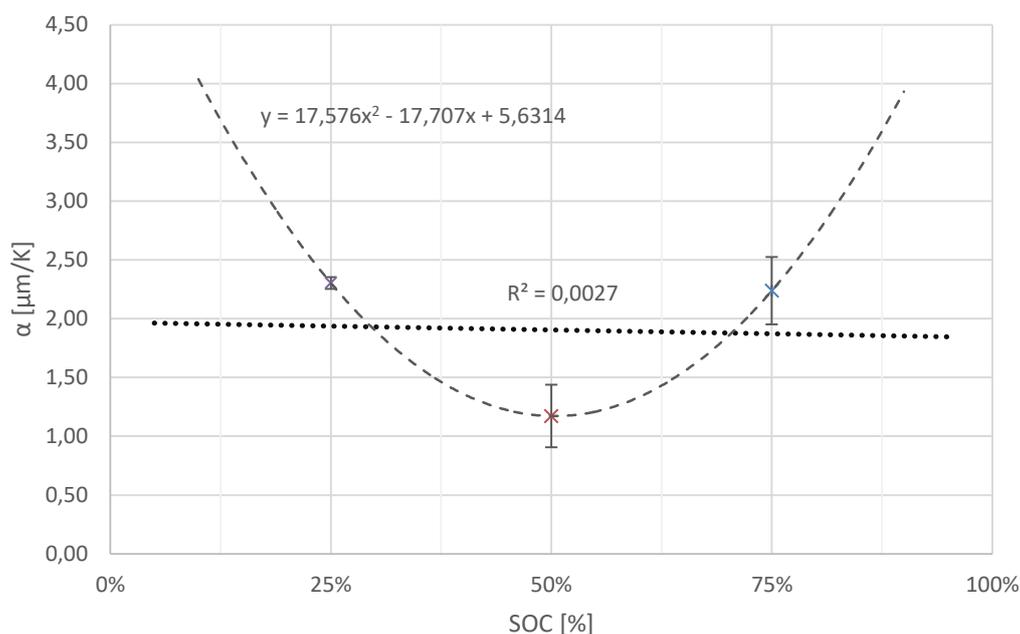


Abbildung 4-9: Auswertung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten

4.2.1.2 Laderatenvariation

Es wurden vier verschiedene Laderaten untersucht und die Dickenänderung der Zelle während des Lade- bzw. Entladevorgangs gemessen. In Abbildung 4-10 ist das Ergebnis der Dickenmessung beim Ladevorgang mit unterschiedlichen Laderaten zu erkennen. Die Dickenänderung wird dabei als relativer Wert in Bezug auf den jeweiligen Endwert angegeben. Der Ladezustand wird in diesem Diagramm mit dem DOD-Wert (depth of discharge) angegeben, welcher die Entladungstiefe der Zelle beschreibt. Die absoluten Endwerte für die unterschiedlichen Laderaten sind in Tabelle 4-6 zu sehen. Bei einer Laderate von 0,2C und 1C lässt sich der Swellingverlauf in drei Bereiche aufteilen. Es gibt dabei zwei annähernd lineare Bereiche und ein Plateau. Bei einer Laderate von 2C wird der bei den niedrigen Laderaten aufgefundene S-Schlag geringer und das Plateau ist teilweise nicht mehr vorhanden. Bei einer Laderate von 5C erreicht die Zelldicke einen um mehr als 10 % höheren Wert, als am Ende erreicht wird. Dieses Verhalten wird im Folgenden als „Overshoot“ bezeichnet.

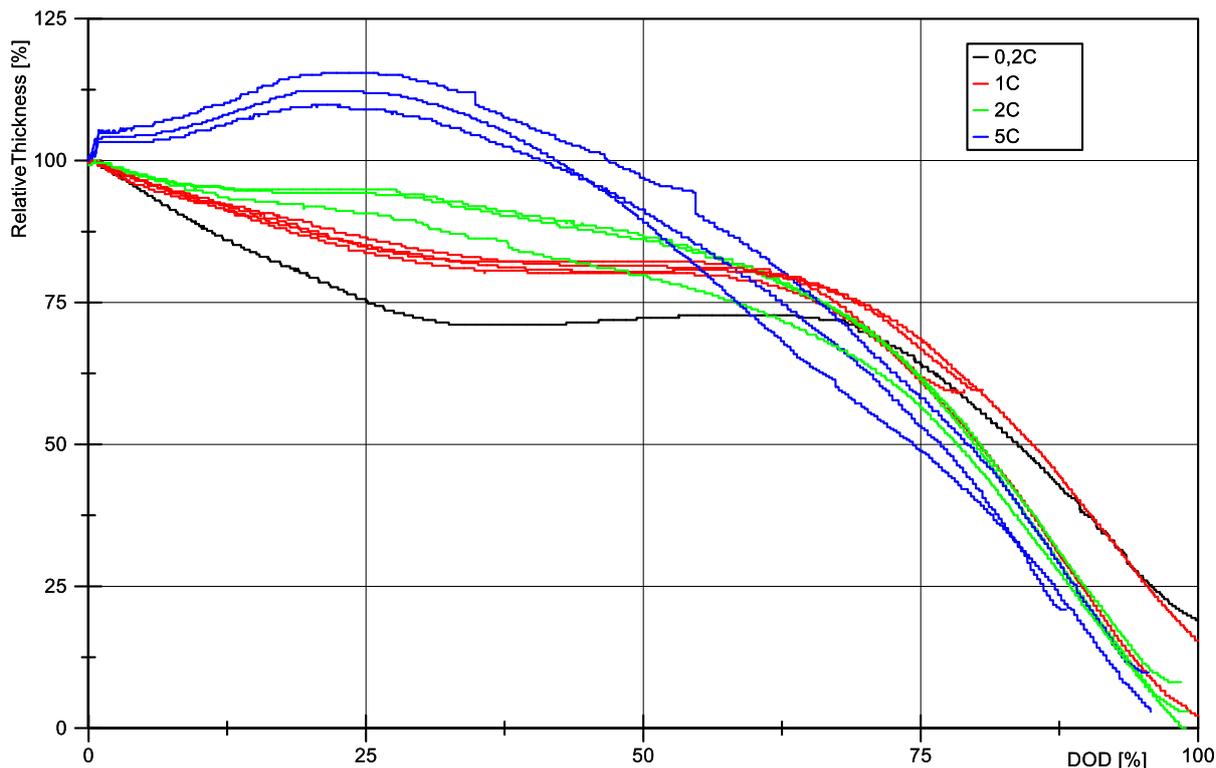


Abbildung 4-10: Freies Swelling Ladevorgang

In Tabelle 4-6 sind für einen Ladezyklus die Mittelwerte der absoluten Ausdehnungswerte für 100 % SOC aufgelistet. Zusätzlich sind die Standardabweichungen angegeben, um eine Vorstellung über die Plausibilität der Messergebnisse zu bekommen. Für die Laderate von 0,2C wurde in diesem Fall kein Wert angegeben, da nur ein Versuch durchgeführt wurde. Bei einer Laderate von 5C zeigt sich eine vergleichsweise große Standardabweichung. Die prozentuellen Werte wurden anhand der Zelldicke von 11,2 mm berechnet.

Tabelle 4-6: Absolute Swellingwerte und prozentuelles Swelling Wert bei einer Zelldicke von 11,2 mm

Laderate [C]	Anzahl Messwerte	Mittelwert [mm]	Standard-abweichung [mm]	Swelling [%]
0,2	1	0,1205	-	1,08
1	4	0,1205	0,0075	1,08
2	6	0,1210	0,0024	1,08
5	3	0,1367	0,0140	1,22

In Abbildung 4-11 werden die Zusammenhänge für den Entladevorgang ersichtlich. In diesem Fall wird die relative Dicke auf den Startwert bezogen. Es zeigen sich dieselben Phänomene wie bei einem Ladevorgang. Durch eine hohe Laderate kommt es wiederum zu einem Übersteigen des Startwertes. Nach Entladeschluss kommt es noch zu einer weiteren Dickenänderung, was sich in der Abbildung durch einen vertikalen Abfall der relativen Dicke bei konstantem Ladezustand darstellt.

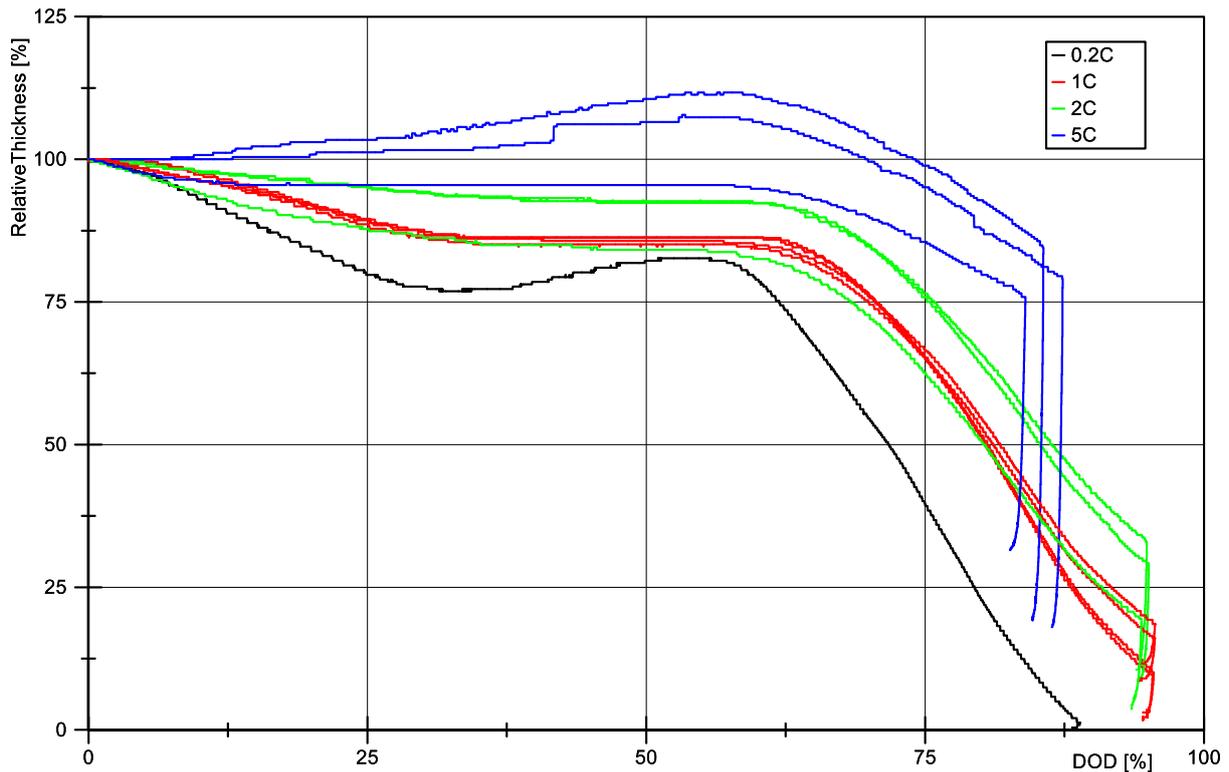


Abbildung 4-11: Freies Swelling Entladevorgang

In Abbildung 4-12 ist der zuvor beschriebene Swellingverlauf nach Entladeschluss zu erkennen. Es ist zu sehen, dass die Temperatur direkt nach Entladeschluss ein Maximum aufweist und dann ähnlich dem Dickenverlauf absinkt. Bei einer Laderate von 5C kommt es gegen Entladeschluss zu einer vergleichsweise hohen Maximaltemperatur von ungefähr 50 °C. Es ergibt sich schließlich zum Ende der Versuchspause von 30 Minuten ein Temperaturabfall von 25 °C. Dies würde anhand der zuvor bestimmten Wärmeausdehnungskoeffizienten bei Annahme einer Unabhängigkeit von der Temperatur und einem gewählten Wert von $2 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ eine temperaturbedingte Dickenzunahme von 50 μm bedeuten.

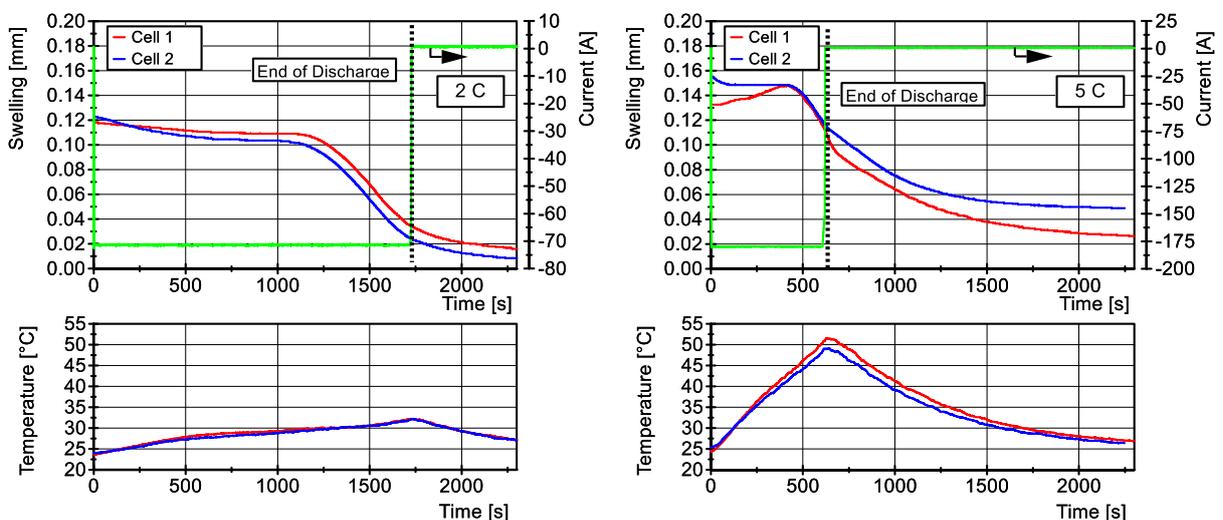


Abbildung 4-12: Swellingverlauf nach Entladeschluss

4.2.1.3 Plausibilitätsprüfung der Messergebnisse

Nach Gleichung (4-1) wird zur Übertragung einer Ladungsmenge von 1 Ah eine Menge an Li-Ionen n_{Li} von 37,31 mmol benötigt. Demnach werden theoretisch 223,9 mmol Kohlenstoffatome benötigt, um die Li-Ionen aufzunehmen. Nach Gleichung (4-2) kommt es bei einer Ladungsübertragung von 1 Ah bei einer Graphitanode zu einer Volumenzunahme $\Delta V(1 \text{ Ah})$ von $0,12 \text{ cm}^3$. Bei der Übertragung von der in der Batterie zur Verfügung gestellten Ladungsmenge von 36 Ah ergibt sich durch eine vereinfachte Rechnung pro Anodenschicht ein Kapazitätswert von 1,125 Ah. Pro Schicht lässt sich gemäß Gleichung (4-3) schließlich eine Volumenzunahme von 135 mm^3 berechnen.

$$\text{Ges. Volumenzunahme: } \Delta V(1,125 \text{ Ah}) = 1,125 \cdot \Delta V(1 \text{ Ah}) = 135 \text{ mm}^3 \quad (4-3)$$

Bei einer vereinfachten Betrachtung wirkt sich diese Volumenzunahme nur auf die Dickenrichtung der Zelle aus. Bei einer Fläche von $270 \times 105 \text{ mm}$ pro Anodenschicht ergibt sich nach Gleichung (4-4) eine Dickenänderung von $4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ je Schicht. In dieser Gleichung steht A für die Querschnittsfläche.

$$\text{Dickenänderung Schicht: } \Delta h_A = \frac{\Delta V(1,125 \text{ Ah})}{A} = \frac{135 \text{ mm}^3}{28350 \text{ mm}^2} = 4,76 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \quad (4-4)$$

Da die untersuchte Zelle 32 Anoden hat, lässt sich anhand von Gleichung (4-5) eine gesamte Dickenänderung von $0,152 \text{ mm}$ berechnen.

$$\text{Dickenänderung: } \Delta h = 32 \cdot \Delta h_A = 0,152 \text{ mm} \quad (4-5)$$

4.2.2 Eingespanntes Swelling

4.2.2.1 Laderatenvariation

In Abbildung 4-13 sind die Ergebnisse für die Ausdehnungs- und Kraftverläufe für den Ladevorgang zu erkennen. Dabei wurden wie zuvor beschrieben die Vorspannkraften 2 kN (66 kPa), 6 kN (200 kPa) und 12 kN (400 kPa) untersucht. Bei den Kraftverläufen wurde dabei schon das Gewicht der Platten berücksichtigt. Die Swellingwerte sind in diesem Fall absolut angegeben. Im Ausdehnungsverlauf ist dasselbe Phänomen wie beim freien Swelling zu sehen. Bei niedrigen Laderaten kann ein S-Schlag identifiziert werden. Bei steigenden Laderaten ist dieser weniger ausgeprägt bzw. nicht mehr vorhanden. Die Kraftverläufe wurden in dieser Abbildung mit unterschiedlichen Achsenskalierungen dargestellt, um aufzuzeigen, dass die Kraftverläufe den Ausdehnungsverläufen folgen (siehe auch

Abbildung 4-14). Des Weiteren wird ersichtlich, dass die Kraftamplituden bei steigender Vorspannkraft größer werden. Bei größeren Werten für die Vorspannkraft zeigen sich größere Streuungen in den Ergebnissen. Die Kurven bleiben qualitativ jedoch erhalten und verschieben sich in Ordinatengerichtung.

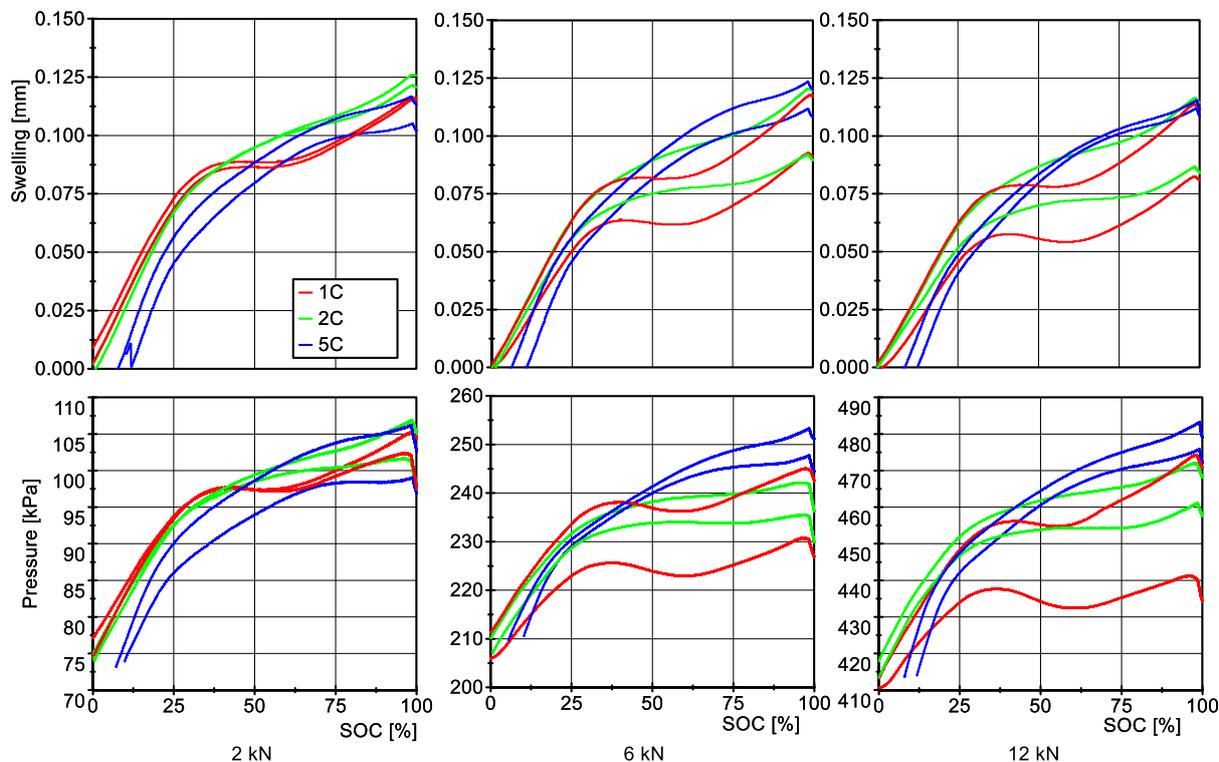


Abbildung 4-13: Swelling- und Kraftverlauf für unterschiedliche Vorspannkräfte beim Ladevorgang

Abbildung 4-14 zeigt auf, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der Kraft und der Ausdehnung gibt. In dieser Abbildung sind zudem die steigenden Kraftamplituden für größere Vorspannkräfte zu erkennen.

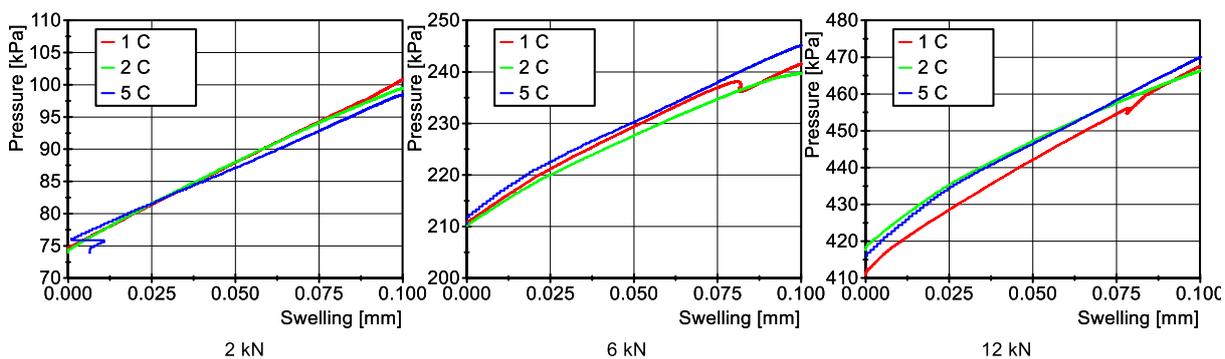


Abbildung 4-14: Swelling über Kraftverlauf

Bei einer Vorspannkraft von 2 kN und 6 kN zeigt sich eine Amplitude von bis zu 35 kPa. Bei einer Vorspannkraft von 12 kN werden Amplituden von bis zu 60 kPa erreicht.

Um die zuvor beschriebenen Phänomene nochmals zu verdeutlichen sind in Abbildung 4-15 die Ergebnisse der Laderate nach sortiert. Hier werden nochmals die größeren Kraftamplituden bei höheren Vorspannkraften und der bei größeren Laderaten reduzierte S-Schlag klar erkennbar.

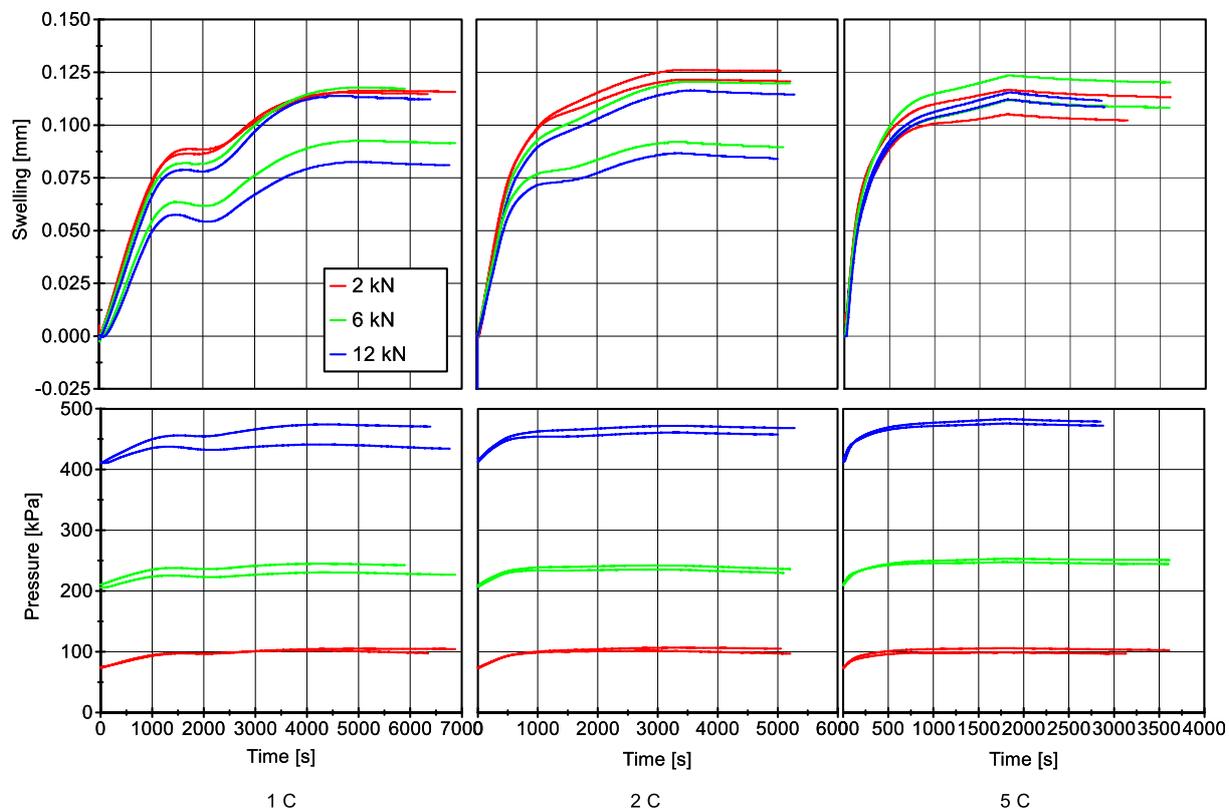


Abbildung 4-15: Vorspannkraft Vergleich

4.2.2.2 Kompressionstests

Das Ergebnis der Kompressionstests ist in Abbildung 4-16 zu sehen. Die Ergebnisse sind dabei auf der linken Seite nach der jeweiligen Vorspannkraft und auf der rechten Seite nach der jeweiligen Laderate vor Durchführung des Tests sortiert. Bei den unterschiedlichen Verläufen zeigt sich eine progressive Federcharakteristik der Zelle, was an der zunehmenden Steigung in den Federkennlinien zu erkennen ist. Anhand der Graphen auf der linken Seite lässt sich erkennen, dass nur eine geringe Laderatenabhängigkeit vorhanden ist. Dies liegt darin begründet, dass die Kurven für die unterschiedlichen Raten jeweils nah beieinander liegen. Eine Ausnahme ist dabei bei einer Vorspannkraft von 2 kN zu erkennen, was auf einen Messfehler zurückgeführt werden könnte. Anhand der Graphen auf der linken Seite kann zudem geschlossen werden, dass steigende Vorspannkraften vor den Tests eine niedrigere Steifigkeit zur Folge haben. Dies zeigt sich zum einen durch die kleinere Steigung der Federkennlinien und den größeren maximalen Verschiebungen bei der maximal aufgebrauchten Kraft. Dieser Zusammenhang lässt sich auch aus den Graphen auf der rechten Seite ablesen. Eine weitere Erkenntnis aus der Versuchsreihe ist das unterschiedliche Verhalten bei der Be- und Entlastung.

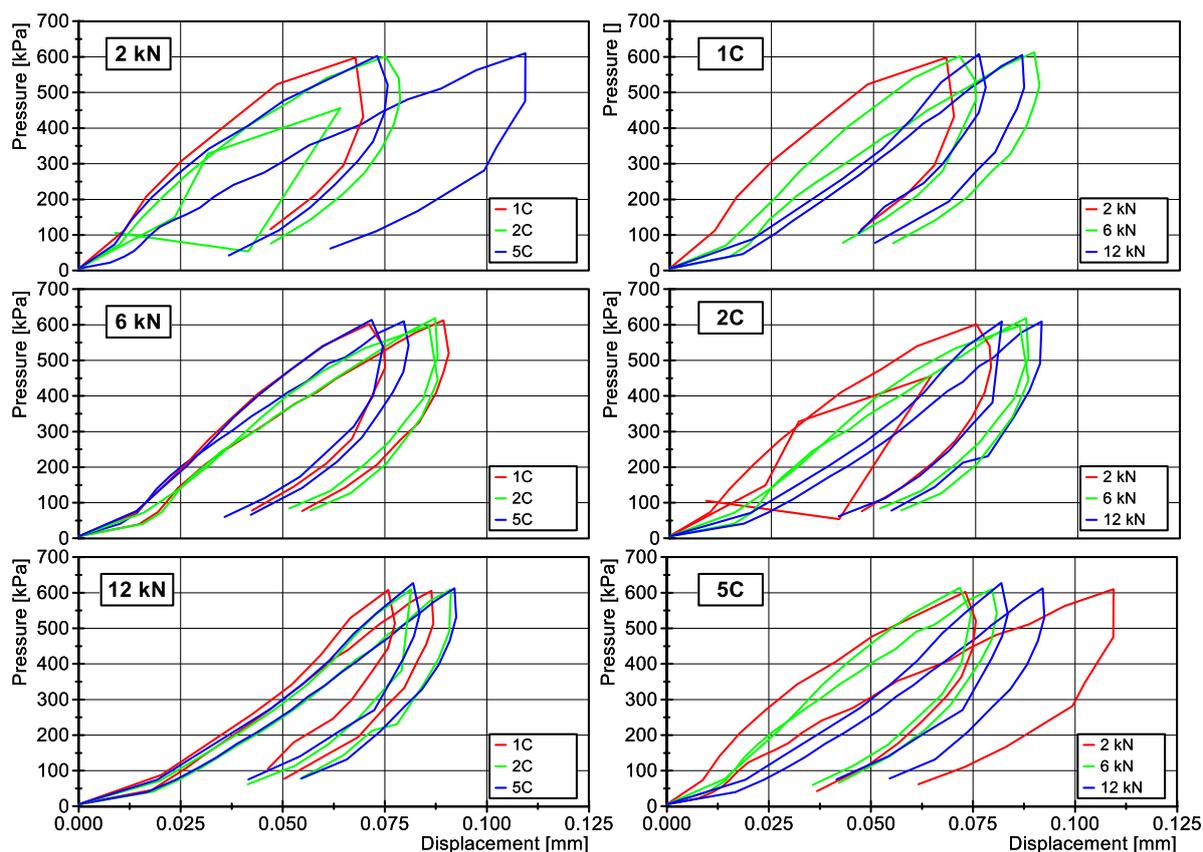


Abbildung 4-16: Kompressionstests (links: nach Vorspannkraft sortiert; rechts: nach Laderate sortiert)

4.2.3 Vergleich von Abhängigkeit der Vorspannkraft

Abschließend werden im Folgenden zusammenfassend die Ergebnisse aus den Versuchen mit dem freien und eingespannten Swelling dargestellt. In Abbildung 4-17 ist zu erkennen, dass bei größeren Vorspannkraften der bei niedrigen Laderaten vorhandene S-Schlag ausgeprägter ist. Das „Overshoot“-Verhalten bei einer Laderate von 5C wird durch aufbringen einer Vorspannkraft geglättet und ist nicht mehr vorhanden. Bei einer Vorspannkraft von 6 kN und 12 kN kommt es für die Laderaten von 1C und 2C jeweils zu Abweichungen im Verlauf. Die Kurven sind in Ordinate-Richtung um ca. 25 μm verschoben.

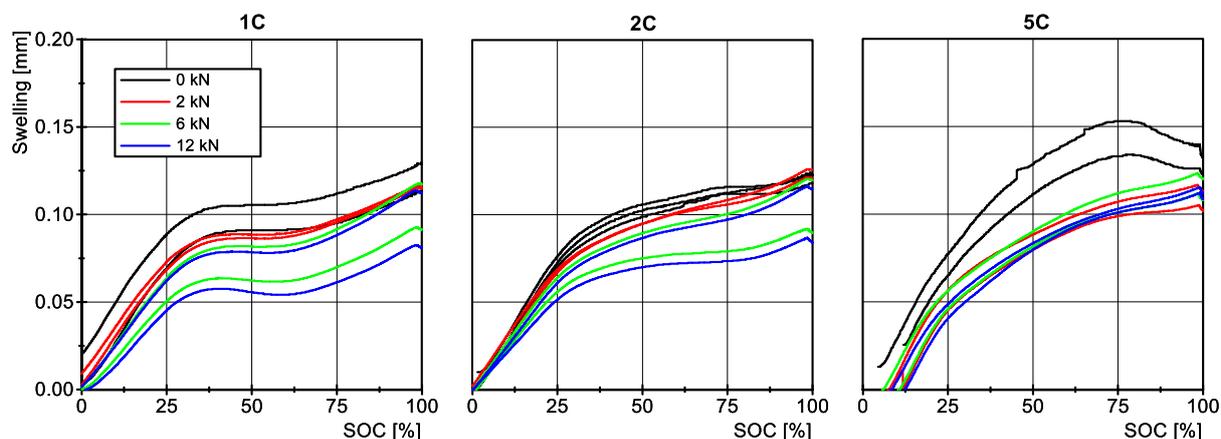


Abbildung 4-17: Vergleich von freiem und eingespanntem Swelling

4.3 Diskussion

4.3.1 Freies Swelling

Bei den Versuchen zum freien Swelling zeigten sich Ergebnisse, wie sie auch in der Literatur zu finden sind. Dies lässt nahelegen, dass die Ergebnisse plausibel sind.

4.3.1.1 Pulstests

In einer Studie von Rieger et al. (2016) zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Ausdehnungskoeffizient und dem Ladezustand. Hier ergaben sich Werte von $1,1 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}$. [23]

Dieser Wert liegt nah an den in dieser Arbeit gemessenen Werten, welche zwischen $1,3$ und $2,4 \mu\text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ lagen.

In einer Untersuchung von Oh et al. (2016) ergab sich ein ladezustandsabhängiger Ausdehnungskoeffizient, der sein Minimum bei mittleren SOC-Werten hatte. [68]

Bei den erhaltenen Messergebnissen zeigte sich, dass eine lineare Korrelation zwischen SOC und Ausdehnungskoeffizient nicht möglich ist. In diesem Fall kann ein ladezustandsabhängiger Ausdehnungskoeffizient vermutet werden, wie er bei Oh et al. (2016) zu finden ist.

Da in der Literatur verschiedene Werte vorhanden sind, müssten weitere Messungen durchgeführt werden, um die hier erhaltenen Ergebnisse zu plausibilisieren. Insgesamt kann anhand der Resultate gezeigt werden, dass die thermische Ausdehnung einen Einfluss auf die Dickenänderung hat. Damit wurden bei den gezeigten Versuchen sowohl Effekte durch Interkalation als auch temperaturbedingte Dickenänderungen gemessen. Da der Ausdehnungskoeffizient allerdings selbst eine Temperaturabhängigkeit aufweisen kann [68], können die Effekte nicht getrennt dargestellt werden.

Um bei den Pulstests genauere Ergebnisse zu erhalten, müsste der Versuch mit einer höheren Temperaturdifferenz durchgeführt werden, um dadurch eine größere temperaturbedingte Dickenänderung zu erzeugen. Dies kann durch eine Steigerung der Laderate bzw. kürzere Pulsdauern erreicht werden [23, 68].

Des Weiteren müsste eine Pause zwischen Erreichen des gewünschten SOC Zustandes und Beginn der Pulsversuche vorgesehen werden, um die Effekte der Dickenänderung durch Interkalation und Temperatur voneinander zu trennen. Bei den Versuchen von Rieger et al. (2016) wurden hierzu vor und nach den Versuchen jeweils eine 120-minütige Pause vorgesehen und die Entladung fand mit einer Laderate von $0,2 \text{ C}$ statt, um vor den Pulstests möglichst stationäre Zustände zu erreichen [23]. Um die temperaturbedingte Dickenänderung festzustellen, konnte in der aktuellen Konfiguration nur die Änderung am Ende des Versuches ausgewertet werden, wodurch nur wenige Messdaten für eine aussagekräftige Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten vorhanden waren.

Wie die Ergebnisse aus der Literatur vermuten lassen, gibt es einen SOC Wert bei dem der Ausdehnungskoeffizient einen minimalen Wert erreicht. Um diesen zu finden, müssen weitere Pulstests bei unterschiedlichen Ladezuständen durchgeführt werden.

4.3.1.2 Laderatenvariation

Es zeigt sich bei niedrigen Laderaten das in Kapitel 2.4 beschriebene Stageing Phänomen. Es bilden sich dabei drei Bereiche aus. Diese Befunde zeigten sich auch bei anderen Untersuchungen wie z.B. bei Bitzer und Gruhle (2014) [21].

Bei höheren Laderaten spielen instationäre Prozesse und eine temperaturbedingte Volumenänderung zunehmend eine Rolle. Dies kann auf die im Literaturteil beschriebenen langsamen Diffusionsprozesse und auf die Temperatureinflüsse zurückgeführt werden. Vor allem bei einer Laderate von 5C sollten auf Grund der hohen Standardabweichung bei den maximalen Ausdehnungswerten weitere Versuche durchgeführt werden, um diese zu plausibilisieren (siehe Tabelle 4-6).

Beim Entladevorgang zeigte sich nach Entladeschluss bei konstantem Ladezustand eine weitere Dickenabnahme. Bei hohen Laderaten war dieser Effekt am stärksten ausgeprägt. Vor allem bei einer Laderate von 5C kann eine Korrelation zwischen dem Swellingwert und dem Temperaturverlauf vermutet werden. Da in dieser Versuchsreihe allerdings keine Untersuchung der instationären Prozesse durchgeführt wurden, kann keine Aussage über den thermisch bedingten Anteil gemacht werden. Bei einer rein thermischen Dickenänderung ergäbe sich für die gemessene Temperaturänderung von 25 °C eine Änderung von 50 µm. Dadurch wäre die gesamte gemessene Änderung von bis zu 70 µm nicht erklärt. Dieser Anteil muss folglich auf diffusionsbedingte bzw. instationäre Prozesse zurückgeführt werden. Allerdings muss zusätzlich erwähnt werden, dass keine thermischen Ausdehnungskoeffizienten für einen SOC Wert kleiner als 25 % gemessen wurden und demnach keine präzisen Aussagen über die Ordnungsgröße dieses instationären Anteils gemacht werden können.

4.3.1.3 Plausibilitätsprüfung der Messergebnisse

Da die Berechnung zur Plausibilitätsprüfung einige Vereinfachungen aufweist, kommt es zu einer Abweichung zu dem gemessenen Wert von 0,1205 mm. In der Berechnung ergab sich ein Wert von 0,152 mm. Die Kathodenseite wurde vernachlässigt, da hier nur geringe Dickenänderungen erwartet werden [21]. Zudem wurde bei der Berechnung angenommen, dass die gesamte Volumenänderung in Dickenrichtung stattfindet und der Separator keine Nachgiebigkeit aufweist. Da die gemessenen und der geschätzte Wert nahe beieinanderliegen, kann von plausiblen Messergebnissen ausgegangen werden. Die Abweichung von Berechnung und Messwert lag bei 20,7 %. Bei der Untersuchung von Bitzer und Gruhle (2014) ergab sich eine Abweichung von 19,5 % [21].

4.3.2 Eingespanntes Swelling

4.3.2.1 Laderatenvariation

Bei den Messergebnissen zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Kraft und der Verschiebung (siehe Abbildung 4-14). Bei den Kompressionstests wurde allerdings eine nichtlineare Federkennlinie für die Batteriezelle bestimmt. Der lineare Zusammenhang rührt von den linearen Steifigkeiten der Stahlbauteile her. Dieser Zusammenhang wird anhand von Abbildung 4-18 näher erläutern. In dieser Abbildung ist eine Modellbildung für den verwendeten Prüfstand zu erkennen. Dabei wurden die verschiedenen Platten, der Kolben der hydraulischen Presse und das Öl durch Federsteifigkeiten modelliert. Da das Öl inkompressibel angenommen wird, kann hier von einer unendlich großen Steifigkeit ausgegangen werden. Die restlichen Bauteile sind aus Stahl gefertigt und weisen eine lineare Federsteifigkeit auf. Durch eine Ausdehnung der Zelle durch Swelling wird also die Reihenschaltung von linearen Federn zusammengepresst. Da die Reihenschaltung von linearen Federn wiederum eine lineare Federcharakteristik hat, wird demnach eine dem Swellingverlauf folgende Kraft auf die Kraftmessdose ausgeübt.

Die Kraftmessdose besitzt eine gewisse Nachgiebigkeit und einen bestimmten Messweg. Dieser wurde in den gezeigten Berechnungen und Verläufen vernachlässigt und sollte bei weiteren Untersuchungen in Betracht gezogen werden.

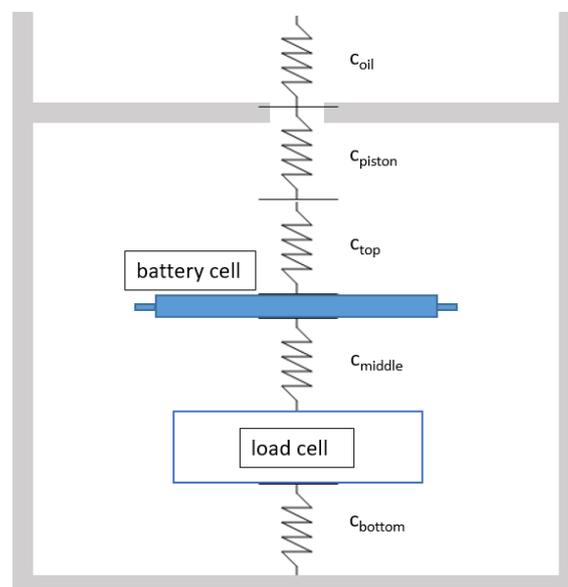


Abbildung 4-18: Steifigkeiten Messaufbau

Einen weiteren mit der Literatur stimmigen Zusammenhang kann den Kraftverläufen in Abbildung 4-13 entnommen werden. Bei größeren Vorspannkraften wird die Kraftamplitude größer. Dies kann durch die nichtlineare Federsteifigkeit der Batteriezelle erklärt werden. In Abbildung 4-16 wird ersichtlich, dass die Zelle eine progressive Federcharakteristik aufweist. Durch die Einspannsituation muss sich die Zelle bei höheren Vorspannkraften für gleiche Verschiebungen gegen eine größere

Reaktionskraft ausdehnen. Da bei allen Vorspannkraften gleich große Ausdehnungswerte bestehen, kommt es dadurch zu einer größeren Kraftamplitude. Diese Ergebnisse zeigen sich bei einer Studie von Cannarella und Arnold (2014) in ähnlicher Weise. In diesem Fall wurde ein vergleichbarer Versuchsaufbau gewählt und sich ähnelnde Ergebnisse bei der Federcharakteristik der Zelle dargestellt. [16]

Bei den Messergebnissen war auffallend, dass es bei höheren Vorspannkraften zu starken Streuungen gekommen ist. Dies könnte auf die händische Bedienung der Werkstattpresse zurückgeführt werden, da ein präzises Einstellen der Vorspannkraft bei höheren Werten kaum möglich war (siehe Abbildung 4-13).

4.3.2.2 Kompressionstests

Bei der Versuchsdurchführung zeigte sich, wie auch in der Literatur zu finden, ein visko-elastisches Materialverhalten [16]. In den Versuchen wurde kein stationärer Zustand abgewartet und aus diesem Grund eine Mittelwertbildung über die Zeit durchgeführt.

Zusammenfassend muss bei den Kompressionstests festgestellt werden, dass weitere Versuche mit längeren Wartezeiten zwischen den Versuchen durchgeführt werden müssen, da vor allem bei höheren Lasten viel Zeit zur Erreichung von stationären Zuständen benötigt wird. Anhand der Anzahl der durchgeführten Versuche können nur Vermutungen über die tatsächlich vorherrschenden Zusammenhänge gemacht werden. Zudem müssten diese Untersuchungen mit einer genaueren Messtechnik durchgeführt werden, da die Messergebnisse sehr nahe beieinanderliegen. Die Unterschiede könnten daher auch der Messungenauigkeit der Messgeräte geschuldet sein.

4.3.3 Vergleich von Abhängigkeit der Vorspannkraft

Beim Vergleich der Einspannbedingung zeigten sich für steigende Vorspannkraften gleichbleibende Ausdehnungswerte. Allerdings kam es bei höheren Vorspannkraften zu Abweichungen von bis zu 25 μm . Die Kurven waren dabei in Ordinate-Richtung verschoben. Dies könnte auf eine Streuung im Messergebnis oder Messfehler zurückzuführen sein.

Die Zelle weist eine gewisse Steifigkeit auf und sollte unter einer steigenden Last nachgeben. Dies geschieht bei den gezeigten Versuchsergebnissen allerdings nicht. Vermutlich kann dies auf die Nachgiebigkeit des Versuchsaufbaus zurückgeführt werden. Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen, müsste die Batteriezelle in einen sehr steifen Versuchsaufbau eingebaut werden. Dadurch würde allerdings die Möglichkeit der Kraftmessung mittels Kraftmessdose wegfallen, da diese eine gewisse Nachgiebigkeit benötigt, um Kräfte zu messen. Dadurch würde lediglich die Ausdehnungsmessung zur Verfügung stehen. Die Reaktionskräfte könnten allerdings über eine Abschätzung der Steifigkeiten des Versuchsaufbaus und den gemessenen Ausdehnungswerten berechnet werden.

5 UNTERSUCHUNG DER ELEKTRISCHEN MESSMETHODEN

5.1 Methode

5.1.1 Gegenüberstellung der Messmethoden

Um ein passendes Messverfahren für nähere Untersuchungen zur Schadensdetektion auszuwählen, wird im Folgenden ein Vergleich der in Kapitel 2.6 genannten Messmethoden dargestellt. Die unter weitere Verfahren genannten Messmethoden werden dabei zu den In-Situ Verfahren zusammengefasst. Um einen objektiven Vergleich herzustellen, wurde eine Nutzwertanalyse durchgeführt. Diese wurde in Anlehnung an das Werk *Nutzwertanalysen in Marketing und Vertrieb* [69] angefertigt.

5.1.1.1 Bewertungskriterien

Da es eine Vielzahl an möglichen Bewertungskriterien gibt, wurde zunächst eine Liste möglicher Einflussfaktoren gesammelt und diese schließlich gruppiert. Nachdem die relevanten Kriterien bestimmt wurden, wurden diese nach ihrer Relevanz gewichtet. Tabelle 5-1 können die Bewertungskriterien mit der jeweiligen Bewertungsskala entnommen werden. Die Bewertungsskala liegt dabei zwischen den Werten eins und fünf, wobei eine hohe Zahl einen hohen Erfüllungsgrad und demnach einem wünschenswertem Ergebnis entspricht. Die Bewertungskriterien wurden nach vier Hauptgruppen sortiert: Kosten, Aufwand, Informationsgehalt der Ergebnisse und Fehlerquellen. Vor allem der Informationsgehalt der Ergebnisse und die Fehlerquellen spielen für den hier betrachteten Fall eine wichtige Rolle.

Tabelle 5-1: Bewertungsskala

Punktzahl Bewertungskriterium	1	2	3	4	5
1. Kosten	Sehr hoch	Hoch	Mittel	Gering	Sehr gering
2. Aufwand	Sehr hoch	Hoch	Mittel	Gering	Sehr gering
2.1 Vorbereitung	Sehr lange	Lange	Mittel	Kurz	Sehr kurz
2.2 Dauer Messung	Tage	Stunden	Minuten	Sekunden	Online
2.3 Einarbeitung Mess- geräte	Sehr lange	Lange	Mittel	Kurz	Sehr kurz
2.4 Ergebnisauswertung	Sehr lange	Lange	Mittel	Kurz	Sehr kurz
3. Informationsgehalt Ergebnisse	Sehr gering	Gering	Mittel	Hoch	Sehr hoch
3.1 Aussagekraft über Schädigung	Sehr gering	Gering	Mittel	Detailliert	Sehr detailliert
3.2 Weitere Informationen	Sehr wenige	Wenige	Mittel	Viele	Sehr viele
4. Fehlerquellen	Sehr viele	Viele	Mittel	Wenige	Sehr wenige
4.1 Messkette	Sehr viele	Viele	Mittel	Wenige	Sehr wenige
4.2 Äußere Einflüsse auf Messung	Sehr viele	Viele	Mittel	Wenige	Sehr wenige
4.3 Störempfindlichkeit	Sehr hoch	Hoch	Mittel	Gering	Sehr gering

5.1.1.2 Kriteriengewichtung mittels Paarvergleichsmethode

Um die verschiedenen Bewertungskriterien in der Nutzwertanalyse zu gewichten, wurde ein paarweiser Vergleich durchgeführt. Dies ist notwendig, um die gewählten Kriterien nach ihrer Relevanz zu sortieren. Diese Methode wird auch als Paarvergleichsmethode bezeichnet und eignet sich vor allem bei vielen Bewertungskriterien zur objektiven Beurteilung. Es werden dabei jeweils zwei Bewertungskriterien gegenüber gestellt und untereinander verglichen. Bei diesem Vergleich kann eines der Kriterien wichtiger sein oder beide als gleichwertig angesehen werden. Wenn eines der Kriterien wichtiger ist, wird für dieses ein Punkt verteilt. Falls beide Kriterien als gleichwertig angesehen werden, bekommen beide Kriterien einen halben Punkt. Für die Auswertung werden dabei alle Kriterien in einer Kreuztabelle aufgetragen und der jeweilige Gewinner im Paarvergleich notiert. Schließlich kann die jeweilige Punktesumme auf die Gesamtpunktzahl bezogen werden und damit das Gewicht des jeweiligen Kriteriums berechnet werden. Die dargestellte Vorgehensweise lehnt sich an das Werk *Nutzwertanalysen in Marketing und Vertrieb* [69].

In Tabelle 5-2 ist das Ergebnis des Paarvergleichs für die Hauptkriterien dargestellt. Es zeigt sich hierbei, dass dem Informationsgehalt der Ergebnisse und den möglichen Fehlerquellen eine große Relevanz zugeschrieben wird.

Tabelle 5-2: Gewichtung der Hauptbewertungskriterien

	1. Kosten	2. Aufwand	3. Informations- gehalt Ergebnisse	4. Fehler- quellen	Punkte	Gewicht
1. Kosten	-	1	3	4	1	16,67 %
2. Aufwand		-	2/3	4	0,5	8,33 %
3. Informations- gehalt Ergebnisse			-	3/4	2	33,33 %
4. Fehlerquellen				-	2,5	41,67 %
				Summe	6	100 %

In Tabelle 5-3 ist aufgelistet, wie sich die Gewichtung der Kriterien in der Kategorie Aufwand ergibt. Es zeigt sich in der Auswertung, dass vor allem der Messdauer und dem Aufwand bei der Auswertung der Ergebnisse eine große Relevanz zugeschrieben werden.

Tabelle 5-3: Gewichtung der Kriterien der Kategorie Aufwand

	2.1 Vorbereitung	2.2 Dauer Messung	2.3 Einarbeitung Messgeräte	2.4 Ergebnis- auswertung	Punkte	Gewicht
2.1 Vorbereitung	-	2.2	2.1/2.3	2.1/2.4	1	16,67 %
2.2 Dauer Messung		-	2.2	2.2	3	50 %
2.3 Einarbeitung Messgeräte			-	2.4	0,5	8,33 %
2.4 Ergebnis- auswertung				-	1,5	25 %
				Summe	6	100

Die weiteren Gewichtungen werden an dieser Stelle nicht aufgeführt, da sie als gleichwertig angesehen wurden.

Zusammenfassend ist in Abbildung 5-1 die Gewichtungsverteilung aller Kriterien zu erkennen.

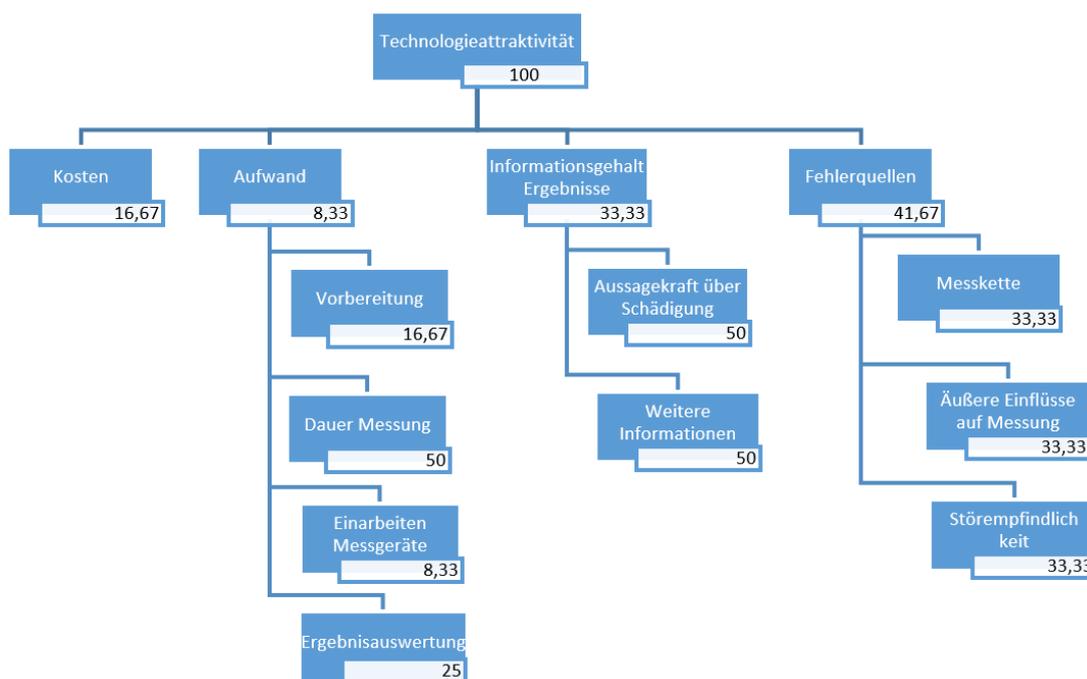


Abbildung 5-1: Gewichtung der Bewertungskriterien

5.1.1.3 Systematischer Vergleich

Der systematische Vergleich der aufgezählten Messmethoden basiert auf den zuvor beschriebenen Verfahren. Dabei werden die verschiedenen Methoden in den unterschiedlichen Kriterien mit dem in Tabelle 5-1 aufgezähltem Punktesystem bewertet. Das Ergebnis dieser Bewertung kann im nächsten Abschnitt in Tabelle 5-5 abgelesen werden. Das genaue Zustandekommen der gezeigten Punktzahlen wird im Anhang unter A.1 näher erläutert. In diesem Teil werden zudem die jeweiligen Entscheidungsgründe dargelegt.

5.1.2 Schädigungsversuche

In diesem Abschnitt werden die Vorversuche zur Untersuchung von elektrischen Messmethoden näher beschrieben. Bei den Versuchen wurde nur die elektrochemische Impedanz Spektroskopie betrachtet, da mit Hilfe dieser Messmethode Aussagen über den Innenwiderstand und damit Informationen über die Innenwiderstandsmessung generiert werden können. Die sich ergebende Fragestellung war die Untersuchung relevanter Mikroschädigungen und wie diese die elektrischen Eigenschaften einer Batteriezelle beeinflussen. Mit Hilfe von diesem Wissen kann mit geeigneten Messmethoden schließlich eine kontinuierliche Schadenscharakterisierung durchgeführt werden. In den ersten Voruntersuchungen soll hierbei eine Beschädigung der Pouchfolie bzw. des Separators näher betrachtet werden.

Zu diesem Zwecke wurden Prinzipzellen hergestellt, die einen möglichst geringen Alterungseffekt aufweisen, um diese Effekte als Störgröße zu eliminieren. Aus diesem Grund wurde kathodenseitig Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) und anodenseitig Lithiumtitanat (LTO) als Aktivmaterial verwendet [4].

Diese Aktivmaterialien wurden jeweils auf eine Aluminium- bzw. Kupfer-Trägerfolie mit einer Schichtdicke von 200 bzw. 100 μm aufgetragen. Daraus wurden runde Elektroden mit einem Durchmesser von 28 mm ausgestanzt und in eine Pouchfolie mit einer Dicke von 100 μm eingeschweißt. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus Lithiumhexafluorophosphat in Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) (LP 30; Merck) verwendet. Eine fertige Prinzipzelle ist in Abbildung 5-2 zu sehen. Die Fertigung der Zellen fand in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre statt, um die oxidierenden Einflüsse der Umgebungsluft zu verhindern.



Abbildung 5-2: Prinzipzelle

In dieser Vorstudie wurde ein beschädigter Separator in eine Zelle eingebaut. Die Beschädigung wurde mittels eines Skalpells bzw. einer Nadel erzeugt und ist in Abbildung 5-3 (links; rot markiert) zu erkennen. Für die Voruntersuchungen war hierbei eine undefinierte Schadensgröße ausreichend, da zunächst nur untersucht werden soll, ob die Messmethode sensitiv auf die Beschädigungen ist. Die Beschädigung in der Pouchfolie wurde durch einen Stich in die Pouchfolie mittels einer Nadel erzeugt (rechts in Abbildung 5-3; rot markiert).

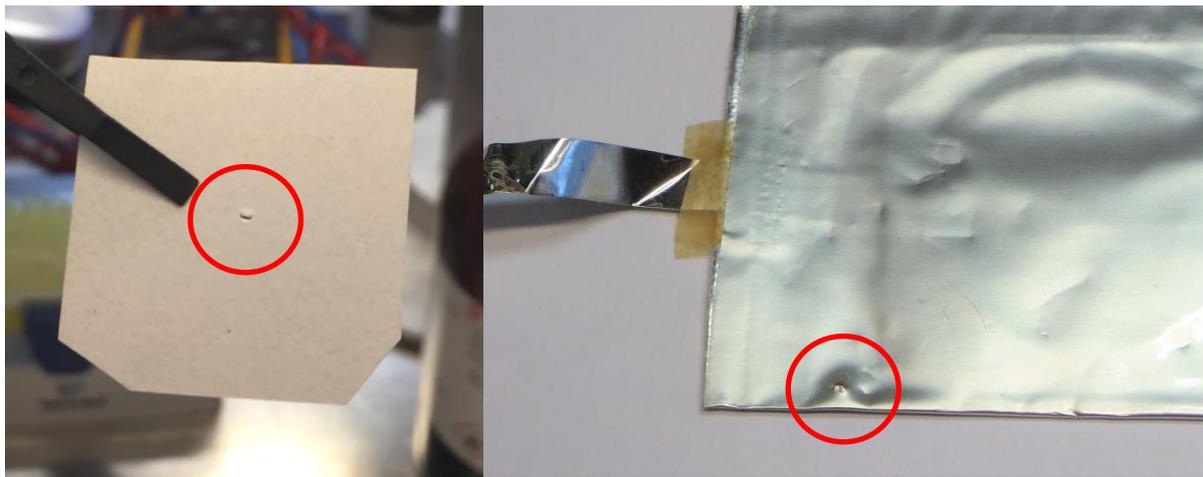


Abbildung 5-3: Beschädigung an Separator (links) und Pouch (rechts)

Die Zellen wurden jeweils an einem Zyklisierer Lade- und Entladezyklen im CC-Verfahren unterzogen (siehe Anhang A.2.6). Dabei wurde ein Lade- bzw. Entladestrom von 1,25 mA gewählt. Die Ladeschlussspannung lag bei 2,8 V und die minimal erreichte Spannung durfte 1,5 V nicht unterschreiten. Insgesamt wurde jede Zelle ungefähr 280-mal zyklisiert. Diese Zyklenzahl wurde aufgrund von Literaturwerten gewählt. Viele Studien zur Untersuchung von Alterungseffekten werden mit Zyklenzahlen zwischen 230 und 300 Zyklen durchgeführt [47, 48, 51]. In Tabelle 5-4 sind die elektrischen Kennwerte der Prinzipzelle aufgelistet.

Tabelle 5-4: Elektrische Kennwerte für eine Prinzipzelle

Zelle	LiCoO ₂ / LTO
Zyklenzahl	280
Ladeschlussspannung	2,8 V
Entladeschlussspannung	1,5V
Kapazität	110 mAh

In Abbildung 5-4 ist das Ablaufdiagramm für die Schädigungsversuche zu sehen. Zu Beginn wird eine OCV (open circuit voltage) Kurve bestimmt. Diese Spannung stellt sich ein, wenn keine elektrische Last an der Batteriezelle angeschlossen ist. Danach wurde nach jeweils zehn Zyklen eine elektrochemische Impedanz Spektroskopie durchgeführt, was sich in der Stromverlaufskurve in Abbildung 5-5 als Pause darstellt.

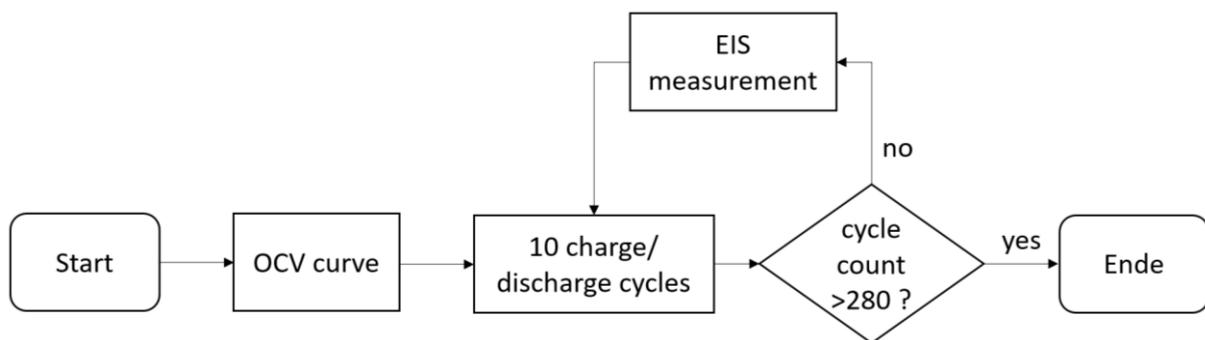


Abbildung 5-4: Ablaufdiagramm Schädigungsversuche

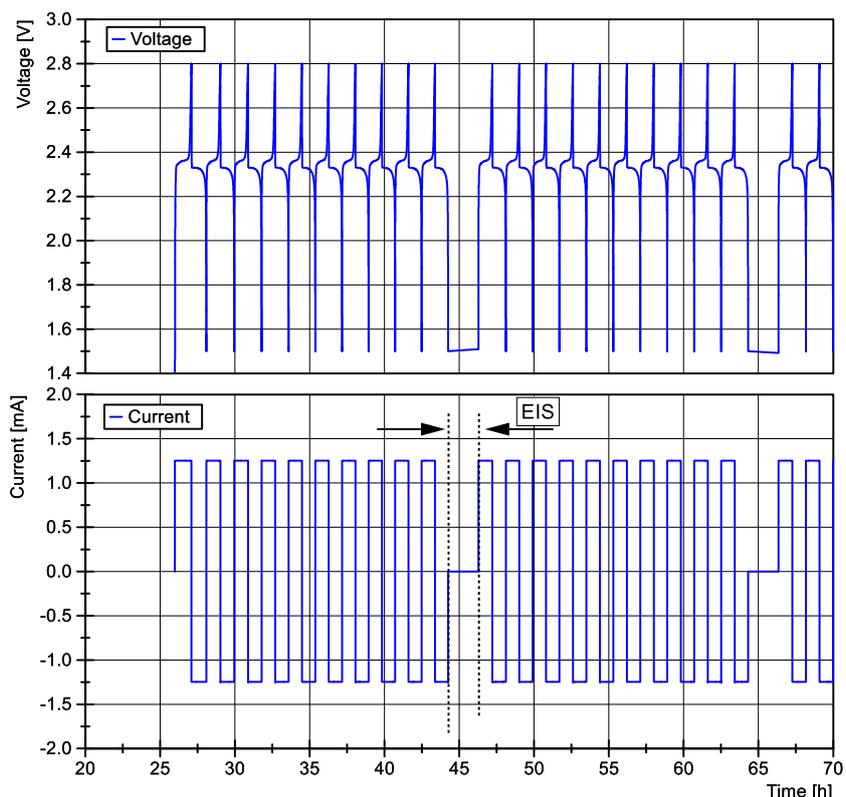


Abbildung 5-5: Lade-/Entladeprotokoll

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Gegenüberstellung der Messmethoden

In Tabelle 5-5 ist zusammenfassend das Ergebnis für den systematischen Vergleich der verschiedenen Messmethoden aufgelistet. Es zeigte sich dabei für die elektrochemische Impedanz Spektroskopie der höchste Wert mit 363 Bewertungspunkten. Die In-Situ Verfahren stellten sich als alternative Messmethode heraus, die allerdings bezogen auf ihre Kosten nicht wirtschaftlich sind. Des Weiteren gelten für die In-Situ Verfahren weitere Einschränkungen, die in dieser Bewertung nicht näher betrachtet wurden. Auf dem dritten Platz befindet sich die Innenwiderstandsmessung.

Tabelle 5-5: Bewertungsergebnis

	Gewichtung Hauptkriterium	Gewichtung Nebenkriterium	Bewertung EIS	Gewicht x Note	Bewertung Innenwiderstandsmessung	Gewicht x Note	Bewertung AE-Monitoring	Gewicht x Note	Bewertung In-Situ Verfahren	Gewicht x Note
1. Kosten	16,67	16,67	3	50	5	83	5	83	1	17
Summe		16,67		50		83		83		17
2. Aufwand	8,33									
2.1 Vorbereitung		1,39	5	7	5	7	3	4	1	1
2.2 Dauer Messung		4,17	2	8	5	21	5	21	1	4
2.3 Einarbeiten Messgeräte		0,69	3	2	5	3	5	3	1	1
2.4 Ergebnisauswertung		2,08	2	4	5	10	3	6	2	4
Summe		8,33		22		42		35		10
3. Informationsgehalt Ergebnisse	33,33									
3.1 Aussagekraft über Schädigung		16,67	5	83	2	33	4	67	4	67
3.2 Weitere Informationen		16,67	5	83	3	50	3	50	3	50
Summe		33,33		167		83		117		117
4. Fehlerquellen	41,67									
4.1 Messkette		13,89	4	56	2	28	2	28	5	69
4.2 Äußere Einflüsse auf Messung		13,89	2	28	2	28	2	28	4	56
4.3 Störempfindlichkeit		13,89	3	42	4	56	1	14	4	56
Summe		41,67		125		111		69		181
Gesamtsumme	100	100	363		319		304		324	

In Abbildung 5-6 ist das Ergebnisprofil der verschiedenen Messmethoden ersichtlich. Es zeigt sich dabei, dass die verschiedenen Methoden sehr nahe beieinanderliegen. Würde die Wirtschaftlichkeit eine entscheidende Rolle spielen, wären die elektrochemische Impedanz Spektroskopie und die Innenwiderstandsmethode den anderen Messmethoden vorzuziehen.

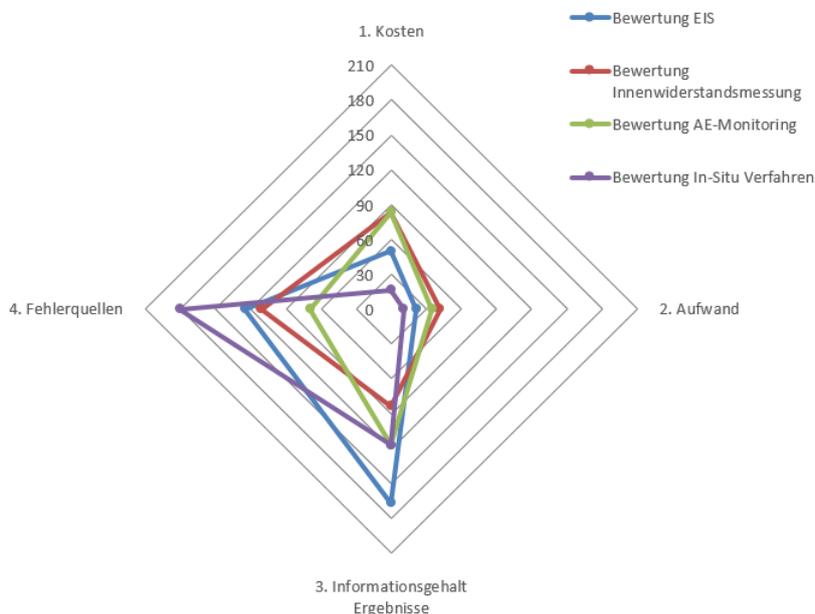


Abbildung 5-6: Grafische Darstellung der Bewertung

In Abbildung 5-7 ist das skalierte Bewertungsprofil für die verschiedenen Messmethoden zu erkennen. Die Skalierung erfolgte dabei anhand der Maximalwerte in der jeweiligen Kategorie. Bei einer gleichwertigen Bewertung der verschiedenen Kategorien, würden sich hierbei die elektrochemische Impedanz Spektroskopie, die Innenwiderstandsmessung und das AE-Monitoring als geeignete Methoden herausstellen.

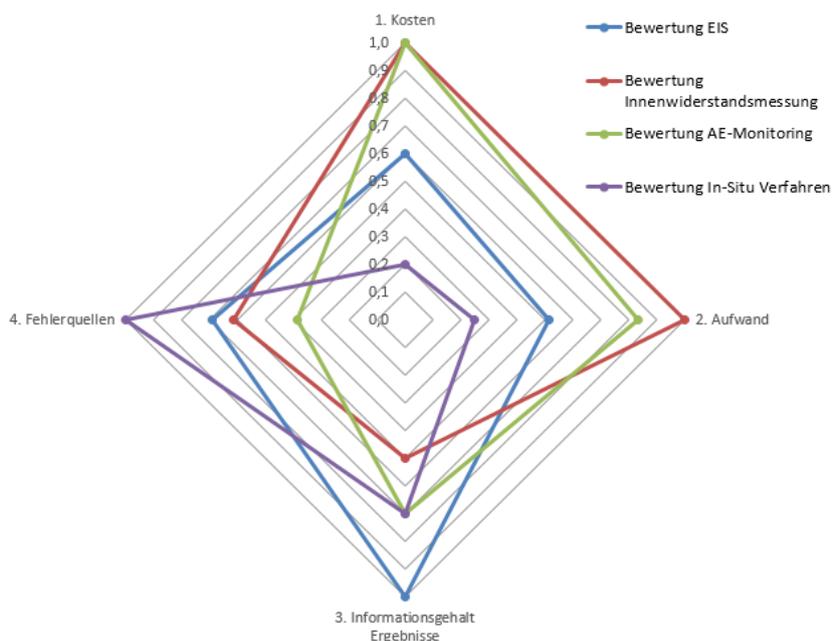


Abbildung 5-7: Skaliertes Bewertungsprofil

5.2.2 Schädigungsversuche

In Abbildung 5-8 ist das Ergebnis der elektrochemischen Impedanz Spektroskopie für die betrachteten Schadensfälle ersichtlich. Auf der horizontalen Achse ist dabei der Realteil und auf der vertikalen Achse der negative Imaginärteil der Impedanz aufgetragen. Die Zyklenangaben beziehen sich hier auf die Zahl der durchgeführten Impedanzmessungen. Diese fanden jeweils nach zehn Lade- bzw. Entladezyklen statt. Für die Referenzzelle zeigt sich eine Zunahme des Innenwiderstandes, was sich durch die Verschiebung des Schnittpunktes von der Impedanzkurve mit der Abszisse darstellt. Insgesamt verschiebt sich die Kurve, ohne dass sich die Radien der Halbkreise verändert.

Im Fall des Schnittes im Separator kommt es zu einer geringen Zunahme des Innenwiderstandes. Des Weiteren ändert sich der Radius des zweiten Halbkreises. Es kommt zudem zu einer Änderung der Steigung bei hohen Frequenzen.

Für das eingebrachte Loch im Separator kommt es zu keinen merklichen Änderungen während der Zyklierung. Auffallend ist bei diesem Ergebnis der schon zu Beginn vorhandene um einen Faktor zwei größere Innenwiderstand.

Durch das Einbringen eines Loches in die Pouchfolie zeigt sich über wenige Zyklen eine starke Änderung in der Form des zweiten Halbkreises und der Steigung für hohe Frequenzen.

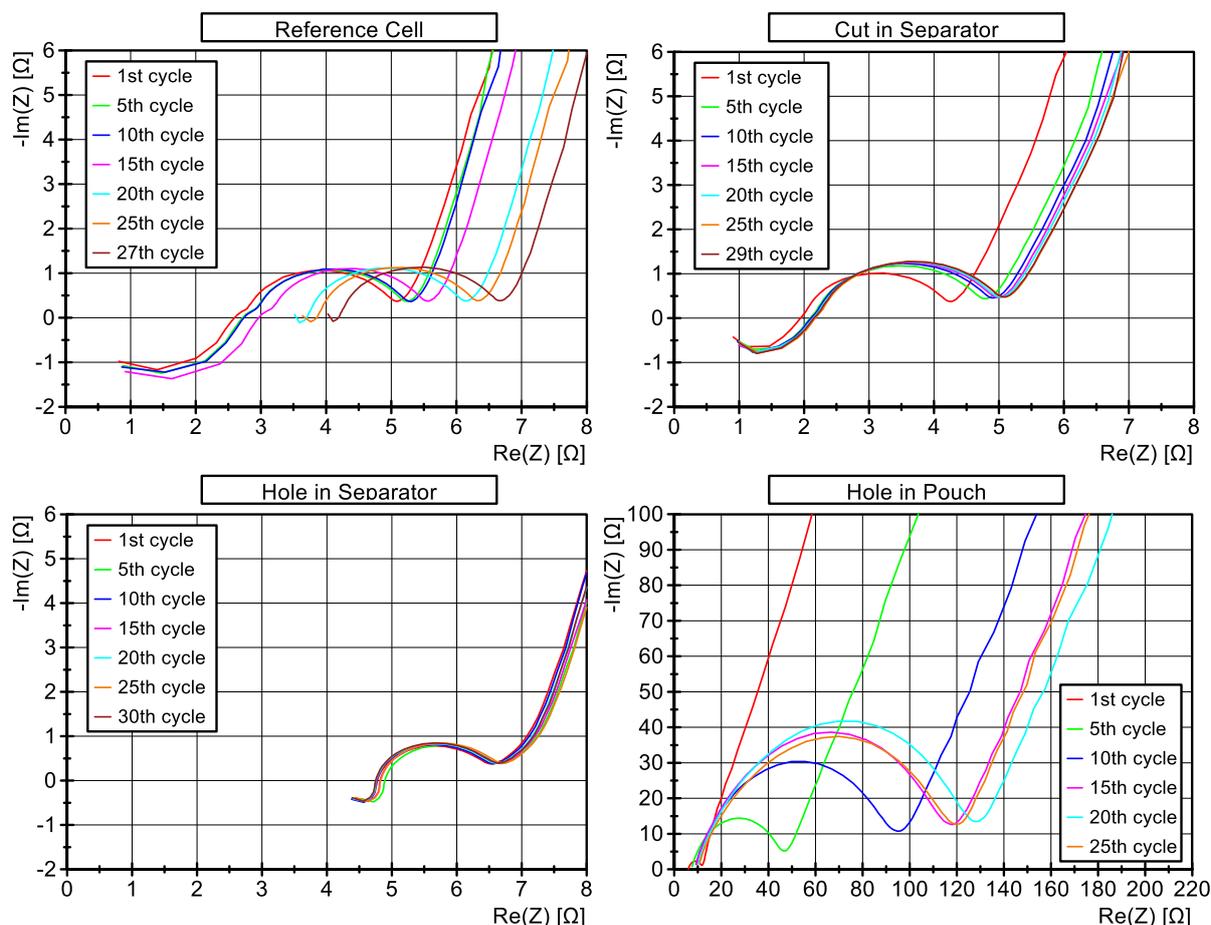


Abbildung 5-8: Impedanz Spektroskopie für Schädigungsmechanismen

In Abbildung 5-9 der anodische (Q_{an}) bzw. kathodische (Q_{ca}) Kapazitätsverlauf über die Zyklenzahl der Lade- bzw. Entladevorgänge abgebildet. Die anodische Ladung beschreibt dabei, welche Ladungsmenge beim Laden in die Zelle eingebracht wurde. Die kathodische Ladung beschreibt, welche Ladungsmenge beim Entladen aus der Zelle entnommen wurde. Die Referenzzelle und der Versuch mit Schnitt im Separator zeigen ähnliche Verläufe. Beim Versuch mit Loch im Separator sind die Peaks in der anodischen Ladung stärker ausgeprägt. Der Verlauf ähnelt sonst den zuvor beschriebenen Verläufen. Beim Versuch mit dem Loch in der Pouchfolie kommt es zu einer starken Abnahme der speicherbaren Kapazität innerhalb weniger Zyklen, was einen Defekt der Zelle darstellt. Aus diesem Grund wurden bei diesem Versuch weniger Zyklen durchgeführt.

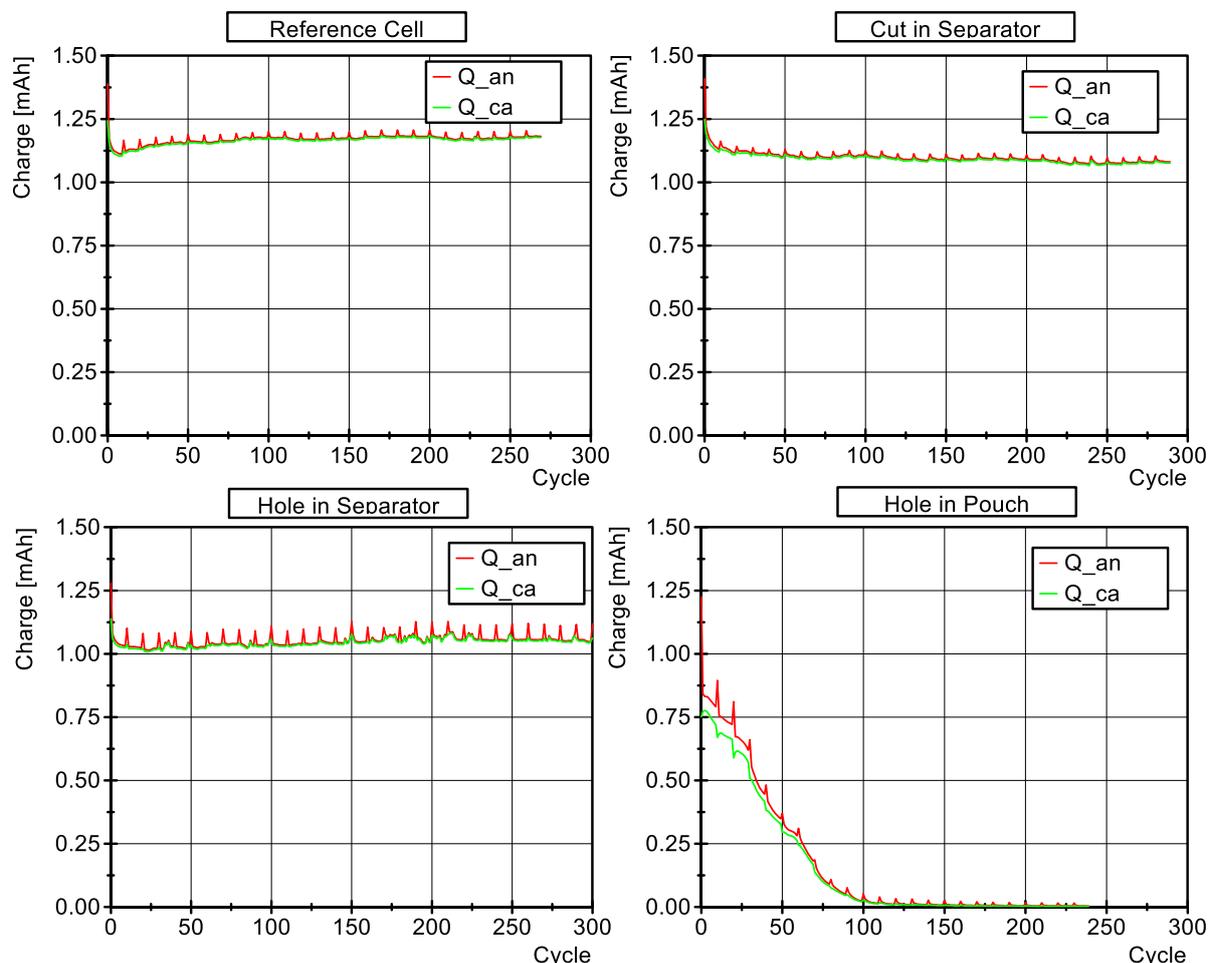


Abbildung 5-9: Kapazitätsverläufe Schädigungsmechanismen

In Abbildung 5-10 sind die Strom- und Spannungsverläufe dargestellt, um bewerten zu können, ob die gezeigten Schädigungen mit Hilfe einer einfachen Spannungsmessung detektiert werden können. Es wurde hierbei jeweils der Verlauf für ein Intervall von zehn Stunden gegen Ende des jeweiligen Versuchsdurchlaufes dargestellt. Bei der Beschädigung der Pouchfolie zeigte sich ein deutlich abweichender Spannungsverlauf im Vergleich zu den anderen Versuchen und aufgrund der reduzierten Kapazität kürzere Ladezyklen. Die anderen Versuche unterscheiden sich kaum in ihren

Spannungsverläufen. In derselben Zeit durchlaufen die Zellen mit Separatorbeschädigung fast einen Ladezyklus mehr als die Referenzzelle.

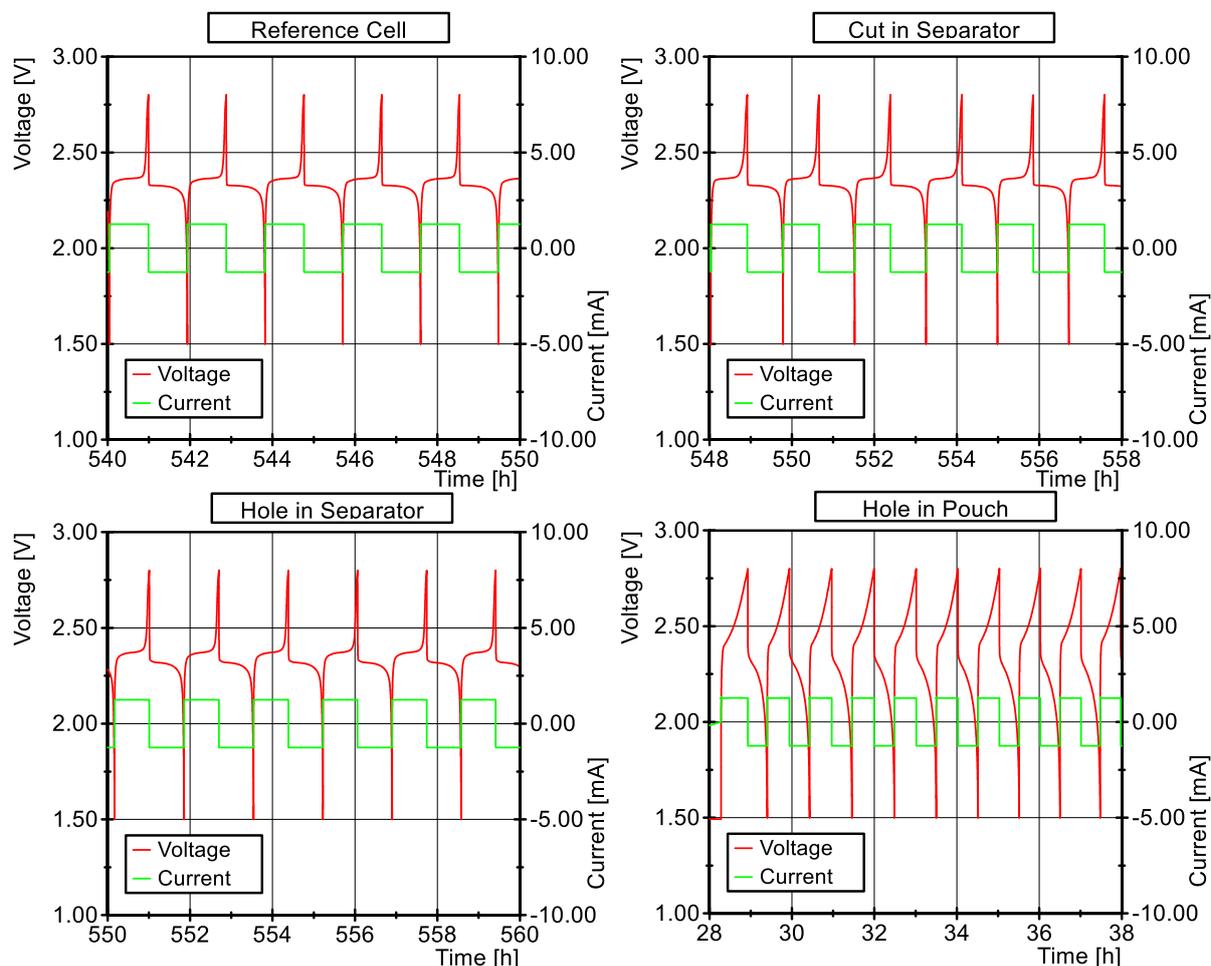


Abbildung 5-10: Spannungs- und Stromverläufe Schädigungsmechanismen

5.3 Diskussion

5.3.1 Gegenüberstellung der Messmethoden

Bei dem Vergleich der Messmethoden zeigte sich anhand der gewählten Bewertungskriterien, dass die elektrochemische Impedanz Spektroskopie ein geeignetes Verfahren für die Schadensdetektion darstellt. In vielen Untersuchungen wird aufgrund des hohen Informationsgehaltes diese Messmethode für verschiedene Anwendungszwecke benutzt (siehe Kapitel 2.6.2).

Da es sich bei dem gezeigten Bewertungsschema mittels Nutzwertanalyse bei der Kriterienfindung und der Erstellung der Bewertungsskala um ein subjektives Verfahren handelt, muss die Wahl der Messmethode kritisch betrachtet werden, um ein vorzeitiges Ausschließen weiterer geeigneter Verfahren zu verhindern. Die Bewertung kann zudem mit mehreren Befragungsteilnehmern stattfinden, um ein gemittelttes Ergebnis zu erhalten. [69]

5.3.2 Schädigungsversuche

Bei den Schädigungsversuchen zeigte sich ein Unterschied zwischen der Referenzzelle und den beschädigten Zellen. Da Materialien mit geringen Alterungserscheinung gewählt wurden, müssen die Änderungen der elektrischen Eigenschaften auf die Schädigungen zurückführbar sein.

Bei der Referenzzelle zeigte sich im Vergleich zu den Beschädigungen am Separator eine starke Veränderung im Impedanzspektrum. Da hier jedoch nur eine Zelle zur Verfügung stand, sollten weitere Messungen mit unbeschädigten Zellen durchgeführt werden, um das Ergebnis zu validieren.

Die Veränderung des Spektrums beim Versuch mit Schnitt im Separator kann auf eine Änderung der Doppelschichtkapazität und des Ladungstransferwiderstands zurückgeführt werden, da sich der Radius des zweiten Halbkreises ändert. Die Änderung der Steigung für hohe Frequenzen lässt Rückschlüsse auf eine Änderung der Diffusionsgeschwindigkeiten ziehen. Durch den Schnitt im Separator entsteht eine Kurzschlussfläche, die die beiden Elektroden leitend miteinander verbindet. Durch die leitende Verbindung kann es zur lokalen Erwärmung und damit durch Aufschmelzen des Separators zu einer Vergrößerung der Kurzschlussfläche kommen [70].

Bei dem Versuch mit Loch im Separator ergeben sich keine sichtbaren Änderungen im Impedanzspektrum. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass beim Erzeugen des Lochs mittels einer Nadel kein Separatormaterial entfernt, sondern nur umgestülpt wurde. Beim Zusammenbau könnte der Separator durch das Anpressen der Elektroden durch die Vakuummierung so liegen, dass keine Kurzschlussfläche vorhanden ist (siehe Abbildung 5-11). Um diese Hypothese zu untersuchen, müssen zum einen weitere Versuche mit Referenzzellen und zum anderen Versuche durchgeführt werden, bei denen Löcher ausgestanzt werden. Der um einen Faktor zwei größere Innenwiderstand im Vergleich zu den anderen Versuchen kann zunächst nicht erklärt werden. Dieser Zusammenhang könnte über eine Zellerlegung und einer näheren Untersuchung der Elektroden geklärt werden.

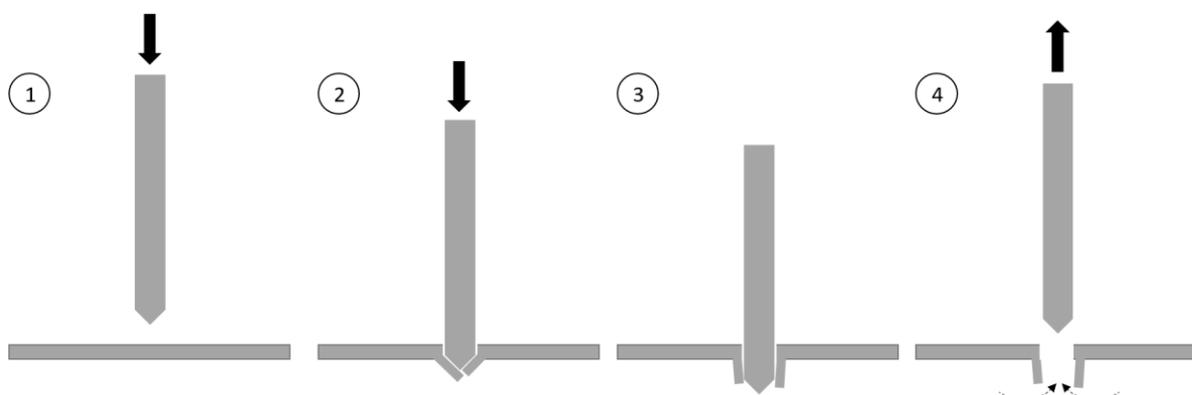


Abbildung 5-11: Separator Durchstich mit Nadel

Die Versuche mit der Beschädigung der Pouchfolie zeigen sowohl im Impedanzspektrum, als auch in der Kapazitäts- und Spannungskurve eine klare Veränderung. Solch ein Schaden kann schnell detektiert werden, ohne dass die elektrochemische Impedanz Spektroskopie zum Einsatz kommt.

Durch das Loch kann Luft in die Batteriezelle eindringen und Redoxreaktion in Gang setzen. Des Weiteren kommt es zum Ausdiffundieren von Elektrolyt, wodurch die Diffusionsprozesse beeinflusst werden.

Bei Zellen mit beschädigtem Separator kann keine Beschädigung anhand der Spannungsverläufe erkannt werden, weshalb die elektrochemische Impedanz Spektroskopie für weitere Untersuchungen besser geeignet ist. Es zeigte sich, dass die Zellen mit Separatorbeschädigung in derselben Zeit fast einen Ladezyklus mehr durchlaufen als die Referenzzelle. Dies könnte auf die abweichenden Kapazitätswerte zurückgeführt werden (siehe Abbildung 5-9).

Inwiefern sich die Innenwiderstandsmessung für solche Untersuchungen eignet, kann anhand der Änderung des Innenwiderstandes in den Impedanzspektren erfasst werden.

6 FINITE ELEMENTE MODELL

6.1 Methode

6.1.1 Mechanische Versuche Stromableiter

Zur Abschätzung der auftretenden Kräfte durch Belastungen und Verschiebungen an den Stromableiter wurden mechanische Versuche durchgeführt, welche ebenso die Validierungsgrundlage für das finite Elemente Modell bilden. Bei diesen Versuchen sollte ein Abscheren der Terminal Tabs für die Anoden- und Kathodenseite untersucht werden. Weitere Ziele der Versuchsreihe waren die Bestimmung des Kraftniveaus und die Untersuchung auf anoden- bzw. kathodenseitige Unterschiede im mechanischen Verhalten. Des Weiteren sollte die Frage geklärt werden, inwiefern Gefahrenpotentiale durch Kurzschlüsse und Thermal Runaways bei einer mechanischen Belastung der Terminal Tabs bzw. Stromableiter vorhanden sind.

Die Scherversuche wurden mittels eines am Institut für Fahrzeugsicherheit vorhandenem Prüfstand mit der Bezeichnung PRESTO 420 durchgeführt (siehe [71, 72]). Dieser ermöglicht aufgrund der Lochplatte eine Anbringung verschiedener mechanischer Konstruktionen. Zudem ist der Prüfstand mit unterschiedlichen Anschlüssen für Messtechnik ausgestattet und ermöglicht damit eine Aufzeichnung verschiedener Messwerte (siehe Anhang A.2.7).

Abbildung 6-1 ist der Versuchsaufbau zu entnehmen, welcher für die mechanischen Versuche benutzt wurde. Die Fertigung und Konstruktion der benötigten Bauteile fand im Rahmen einer Masterarbeit von Nimmervoll (2017) statt [73]. Der Aufbau sollte sowohl ein Testen der Stromableiter als auch der Batteriefalze ermöglichen. Im Fall der Stromableiterversuche wurde jeweils entweder das Terminal Tab der Anoden – oder Kathodenseite mit Hilfe einer Klemmvorrichtung eingespannt. Die Batteriezelle wurde hierzu auf einer Platte mittels Anschlägen platziert (siehe „plate bottom 3“ in Abbildung 6-2), um so ein reproduzierbares Positionieren zu gewährleisten. Dann wurde das Terminal Tab mit den dafür vorgesehenen Bauteilen befestigt (siehe „plate top 2“ und „plate top 3“ in Abbildung 6-2). Danach wurde die Zelle mit Hilfe einer zweiten Platte durch eine Schraubenverbindung fest eingespannt (siehe „plate bottom 4“ in Abbildung 6-2). Das untere Testbett der hydraulischen Presse („test bed bottom“ in Abbildung 6-2) wurde nach dem Einspannen des jeweiligen Terminal Tabs nach oben bewegt bis es zu einem Versagen kommt, was im Vornhinein entweder als ein Spannungs- oder Kraftabfall definiert wurde. Die Vorschubgeschwindigkeit lag dabei bei 0,1 mm/s, um ein quasistatisches Verhalten zu erhalten. Dies ist eine sinnvolle Annahme, da das Swelling über einen Ladezyklus stattfindet und damit zeitabhängige Materialeigenschaften keine Rolle spielen. Während des Versuchs wurden die

Verschiebung der unteren Platte und die Reaktionskraft gemessen. Zur Kraftmessung wurde eine Kraftmessdose mit einem Messbereich von 25 kN verwendet (siehe Anhang A.2.5). Zusätzlich wurde die Temperatur in der Mitte der Batteriezelle gemessen, um bei einem möglichen Thermal Runaway den Temperaturverlauf zu untersuchen. Als Referenzwert wurde dazu die Umgebungstemperatur gemessen.

In Abbildung 6-2 ist die Baugruppenzeichnung für den beschriebenen Versuchsaufbau inklusiver Abmessungen zu sehen.

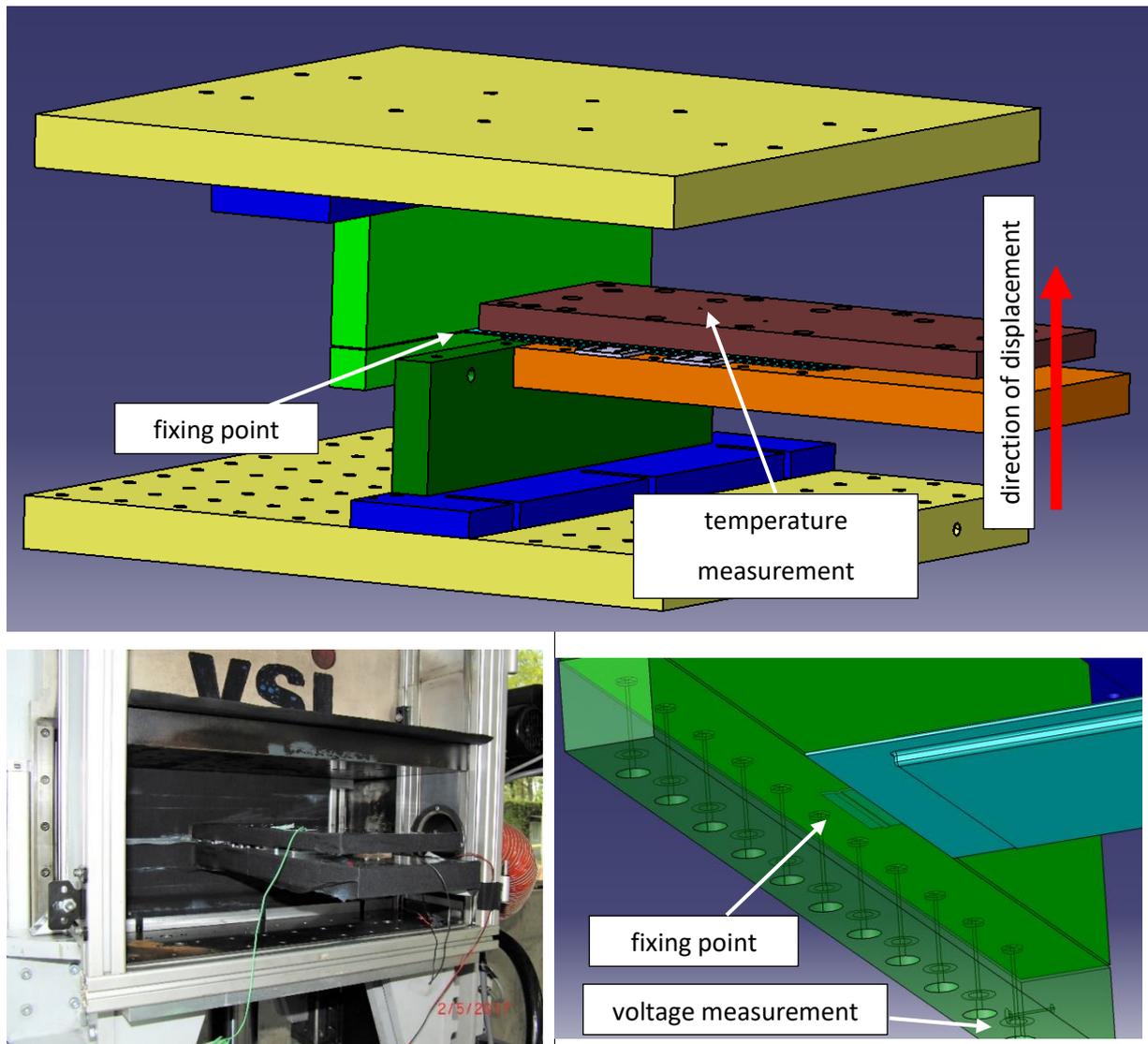


Abbildung 6-1: Versuchsaufbau mechanische Versuche Stromableiter

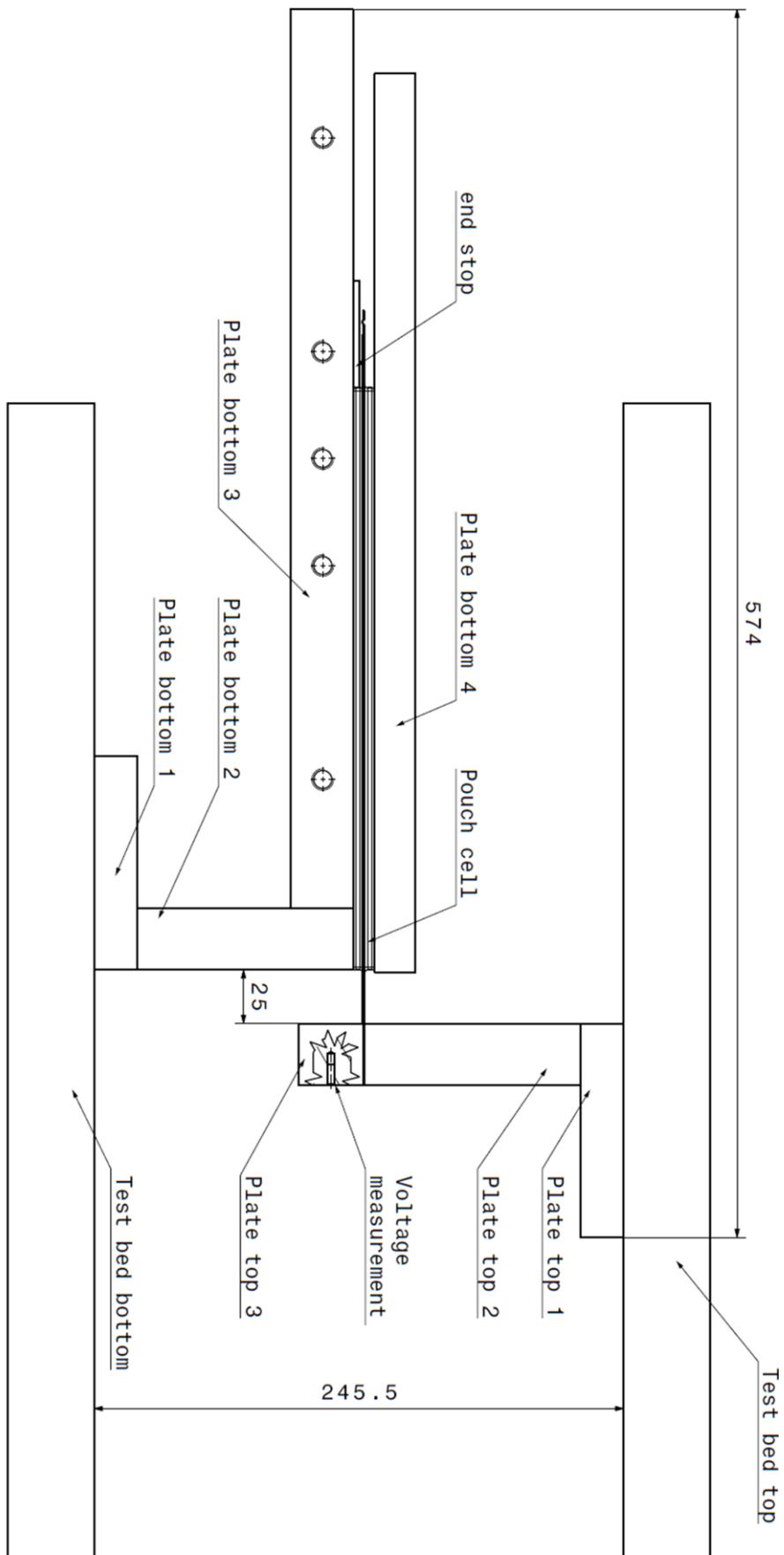


Abbildung 6-2: Baugruppenzeichnung Versuchsaufbau [73]

Um eine Aussage über mögliche Kurzschlüsse und ein Abreißen der Stromableiter bzw. des Terminal Tabs machen zu können, wurde des Weiteren eine Spannungsmessung durchgeführt. In Abbildung 6-3 ist die Realisierung dieser Spannungsmessung zu sehen. Die Spannung auf der eingespannten Seite wurde mittels einer elektrisch leitenden Verbindung hergestellt. Dazu wurde das aus Aluminium gefertigte Bauteil, welches zur Einspannung benutzt wurde, mit einer Bohrung versehen, an der ein Kabelschuh mit einer Schraube verbunden wurde. Auf der anderen Seite wurde ein Kabelschuh direkt an dem Terminal Tab angebracht und dieses anschließend mit Isolierband abgedeckt, um einen Kurzschluss zu vermeiden.

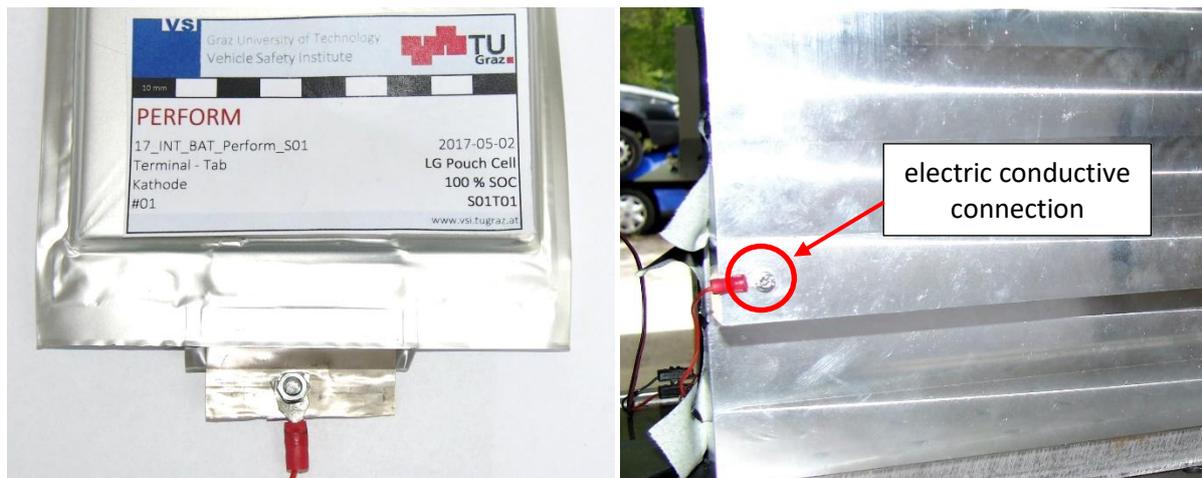


Abbildung 6-3: Spannungsmessung mechanische Versuche Stromableiter

Die Versuche wurden mit vollgeladenen Zellen (100 % SOC) durchgeführt. Um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, wurden für die Anoden- und Kathodenseite jeweils drei gültige Versuche durchgeführt. Die Testmatrix für die durchgeführte Versuchsreihe kann Tabelle 6-1 entnommen werden.

Tabelle 6-1: Testmatrix Mechanische Versuche Stromableiter

Test Nr.	SOC [%]	Testseite	Vorschub [mm/s]	Anmerkung
S01T01	100	Kathode	0,1	Ungültiger Versuch
S01T02	100	Kathode	0,1	-
S01T03	100	Kathode	0,1	-
S01T04	100	Anode	0,1	-
S01T05	100	Anode	0,1	-
S01T06	100	Anode	0,1	-
S01T07	100	Kathode	0,1	Wiederholungsversuch für S01T01

6.1.2 Simulation

In diesem Abschnitt wird die Erstellung des finiten Elemente Modells näher erläutert und die Vereinfachungen bzw. Randbedingungen aufgezeigt. Es wurden hierbei zwei Simulationsmodelle erstellt, um verschiedene Aspekte zu beleuchten. Zum einen wurde ein Simulationsmodell zur Berechnung der im Modul auftretenden Bewegungen und zum anderen ein Modell zur Vorhersage und Nachbildung der im Ersatzversuch auftretenden Schädigungen entwickelt.

In beiden Fällen wird dieselbe Vorgehensweise zur Erstellung des Simulationsmodells angewandt. In Abbildung 6-4 ist die jeweilige Vorgehensweise dargestellt. In einem ersten Schritt wurde eine CAD-Geometrie erstellt, welche auf den Daten einer Bauteilvermessung und einer Zellerlegung am Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM) an der TU Graz aufbaute. Diese CAD-Geometrie wurde in PTC Creo Elements/Pro 5.0 erstellt. In einem nächsten Schritt wurde die CAD-Geometrie innerhalb des Preprocessors von Abaqus 6.14-3 importiert, die Bauteile mit Materialdaten versehen und Randbedingungen und Belastungen aufgebracht. Die Materialdaten wurden aus schon vorhandenen Materialmodellen übernommen (siehe Dissertation von Breidfuss [74]). Um die entstehenden Gleichungssysteme zu lösen, wurde ein in Abaqus implementierter direkter Solver mit einem Newton-Verfahren benutzt. Da die Ersatzversuche und das Swellingverhalten langsame Deformationsgeschwindigkeiten aufweisen, wurde eine quasistatische Simulation durchgeführt und ein implizites Berechnungsverfahren gewählt. Nach der Berechnung wurden die Ergebnisse im Postprocessing Tool von Abaqus auf ihre Plausibilität überprüft und ausgewertet. Hierzu wurden die Verschiebungen, Verzerrungen und die sich daraus ergebenden Spannungen betrachtet und ein Abgleich mit den Ersatzversuchen durchgeführt.

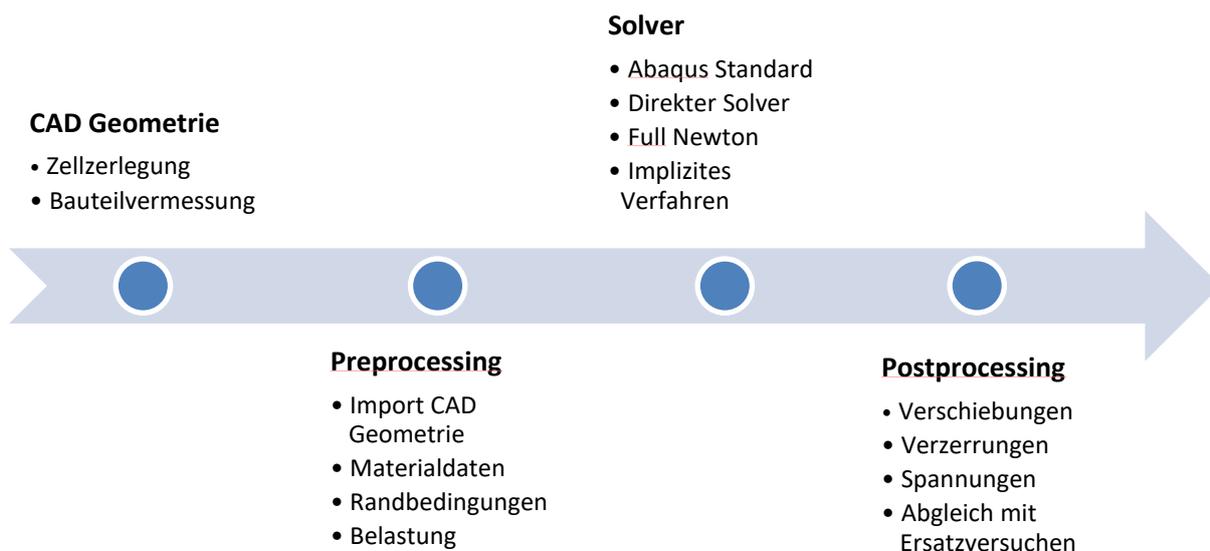


Abbildung 6-4: Vorgehensweise bei der FE-Modellierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein makroskopisches Simulationsmodell für die Untersuchungen zu Bewegungen und Reaktionskräften im Batteriemodul erstellt. Ein mikroskopisches Simulationsmodell wurde für die nähere Betrachtung der Stromableiter ausgearbeitet. Im Folgenden wird der Aufbau der jeweiligen Modelle erklärt.

6.1.2.1 Makroskopisches Simulationsmodell

Durch Swelling kann es zu Relativbewegungen im Batteriemodul kommen. Dies zeigte sich schon in den vorigen Kapiteln und soll durch die Erstellung eines makroskopischen Simulationsmodells näher betrachtet werden. Das makroskopische Modell eignet sich hier, da nur globale Effekte untersucht werden sollen. Die benötigten Materialdaten wurden dabei aus den Kompressionstests zu den Swellingversuchen generiert. Es wurde dabei ein mittlerer E-Modul von 127 MPa für eine Kompression bestimmt. Um das Modell möglichst einfach und recheneffizient zu halten, wurde auf ein hyperelastisches Materialgesetz mit progressivem Steifigkeitsverlauf verzichtet. Die Pouch-Zelle wurde durch lineare Hexaederelemente dargestellt, wobei der Pouchfalz nicht dargestellt wurde, da nur die lateralen Bewegungen von Interesse sind und der Falz hier keinen Einfluss hat.

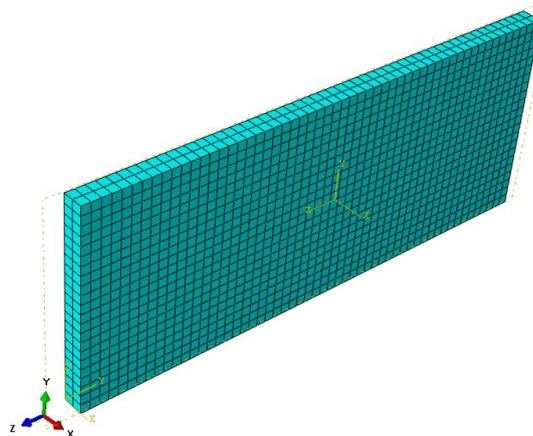


Abbildung 6-5: Vernetzte Pouch-Zelle

Da die Terminal Tabs die Kinematik bei einer Zellausdehnung beeinflussen, wurden diese mit Hilfe von kinematischen Koppelbeziehungen modelliert. Dazu wurde an der Anbindungsstelle ein fixer Referenzpunkt definiert, welcher die Verbindung zwischen Terminal Tab und Stromableiterschiene repräsentiert. Dieser Referenzpunkt wurde mit den jeweiligen Knoten an der Pouch-Zelle gekoppelt, welche sich an der Stelle der Terminal Tabs befanden. Es wurden immer zwei Zellen paarweise an einem Punkt an der Stromableiterschiene verbunden. Der Aufbau des Modells kann Abbildung 6-6 entnommen werden. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Einleitung der Vorspannkraft über eine kinematische Koppelung mit dem Referenzpunkt Preload realisiert wird und insgesamt 16 Zellen im Modul verbaut sind.

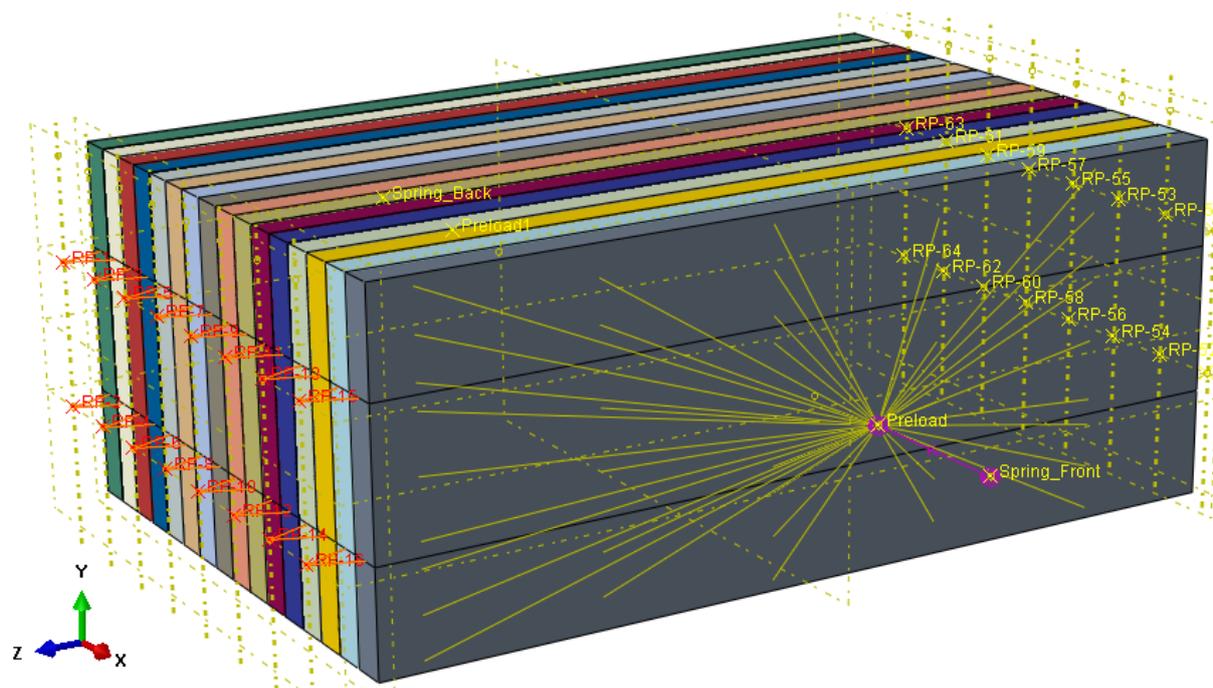


Abbildung 6-6: Modulmodell ohne Compression Pads

Zwischen den einzelnen Pouch-Zellen, wurden Kontaktbedingungen definiert. Hierzu wurde in Abaqus die Penalty Methode mit den Default Werten und einer linearen Kontaktsteifigkeit gewählt.

Die Berechnung fand in zwei Berechnungsschritten statt. Zunächst wurden die Zellen mit der Vorspannkraft belastet. Im zweiten Schritt wurde der Punkt fixiert, der mit der Gehäusesteifigkeit (lila in der Abbildung) verbunden ist. Die Zellen wurden danach mit dem Swellingverlauf versehen, wobei sich diese gegen die Gehäusesteifigkeit und die Steifigkeit der anderen Batteriezellen ausdehnten.

Das Swellingverhalten der Zellen wurde mit Hilfe von Ausdehnungskoeffizienten und einer aufgeprägten, fiktiven Temperaturänderung realisiert, da in Abaqus sonst keine einfache Funktion für die Aufprägung einer Ausdehnung vorhanden war. Dabei entsprach eine Temperatur von 0 °C einem SOC von 0 % und eine Temperatur von 100 °C einem SOC von 100 %.

In Abaqus wurde dazu eine orthotrope, temperaturabhängige Materialeigenschaft zugewiesen, damit sich die Zelle nur in Dickenänderung vergrößert. In Abbildung 6-7 sind die Ausdehnungskoeffizienten für die Pouch-Zelle zu erkennen. Diese Koeffizienten wurden für die jeweiligen Vorspannkraft und Laderaten iterativ zu den Versuchsdaten für eine Pouch-Zelle gefittet und dann für die Moduluntersuchungen weiterverwendet.

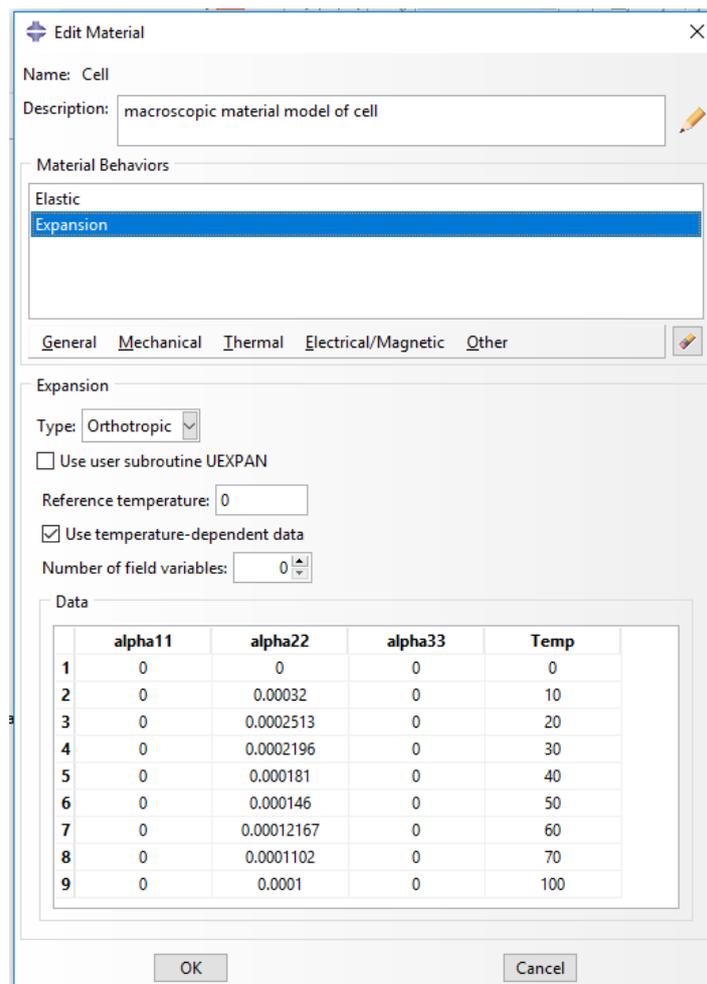


Abbildung 6-7: Ausdehnungskoeffizienten für Materialmodell für eine 2kN Vorspannkraft und 2C Laderate

Bei der Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten wurden die zuvor gezeigten Swellingversuche nachgestellt. Eine einzelne Zelle wurde mit dem dort erhaltenen Kraftverlauf belastet und die Ausdehnungskoeffizienten wurden so variiert, dass die Swellingverläufe von dem Versuch und der Simulation übereinstimmten.

Die Modulsimulationen umfassten die Untersuchung von den Verschiebungen und resultierenden Kräften in Abhängigkeit der Gehäusesteifigkeit, Laderate, Vorspannkraft und der Steifigkeit von zusätzlich hinzugefügten Compression Pads. In Abbildung 6-8 ist das Modulmodell inklusiver Compression Pads dargestellt. Hierbei wurde das Modul mit drei Pads versehen, welche jeweils vier Batteriezellen voneinander trennen. Die Compression Pads wurden wiederum mit einem linear elastischen Materialgesetz versehen, um für erste Abschätzungen eine hohe Recheneffizienz zu erhalten. In Tabelle 6-2 sind die verschiedenen untersuchten Simulationsparameter aufgelistet. Die Steifigkeit der Compression Pads wurde dabei in die Bezeichnungen „*soft*“ (10 N/mm²), „*middle*“ (50 N/mm²) und „*stiff*“ (100 N/mm²) unterteilt.

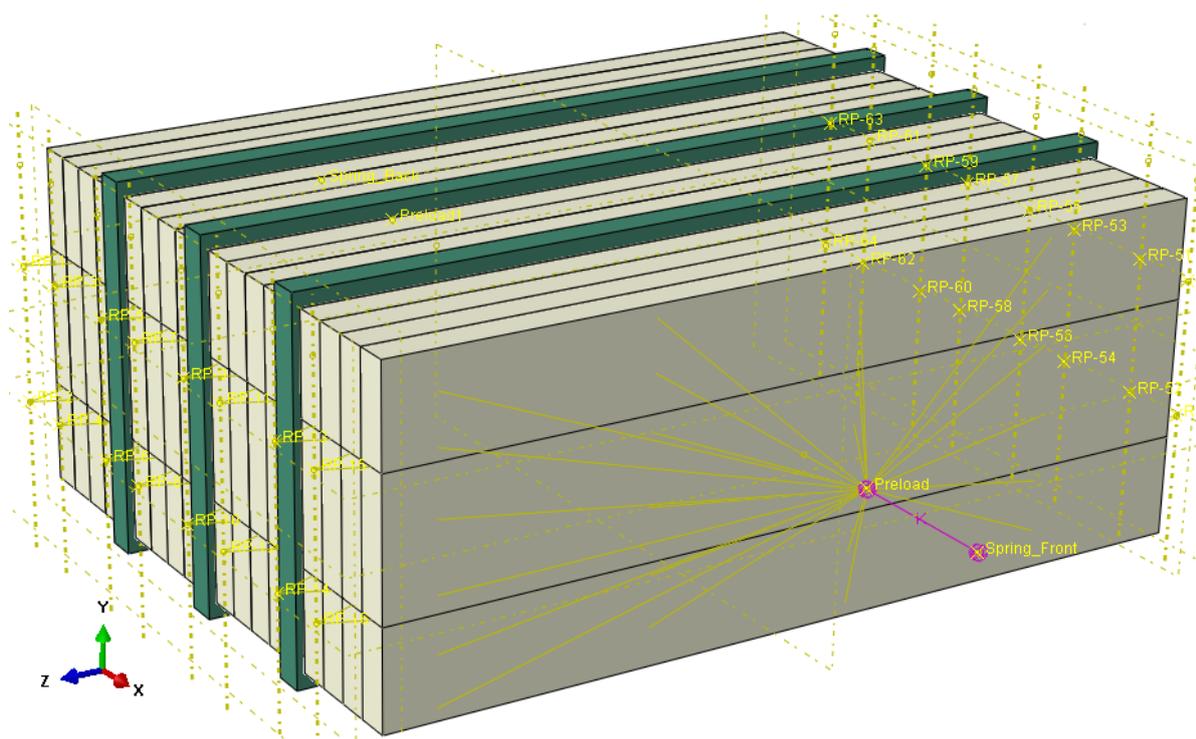


Abbildung 6-8: Modulmodell mit Compression Pads

Tabelle 6-2: Variation der Simulationsparameter

Laderate [C]	Vorspannkraft [N]	Gehäusesteifigkeit [N/mm]	Steifigkeit Compression Pads [MPa]
1	2.000	1.000	Soft – 10
2	6.000	10.000	Middle – 50
5	12.000	50.000	Stiff – 100
		1.000.000	

6.1.2.2 Mikroskopisches Simulationsmodell

Für die nähere Untersuchung der Stromableiter wurde ein mikroskopisches Simulationsmodell erstellt. Dabei wurden alle Schichten des Systems abgebildet und mit linearen, rechteckigen Shell-Elementen modelliert. In Abbildung 6-9 ist der Schichtenaufbau für das Modell dargestellt. Es wurde hierzu für die Anode bzw. Kathode ein Kompositmaterial erstellt, wobei die Materialdaten teilweise aus einem Simulationsmodell von Breitfuss (2017) übernommen wurden [74]. Die Elektroden wurden schließlich gestapelt und jeweils durch einen Separator getrennt.

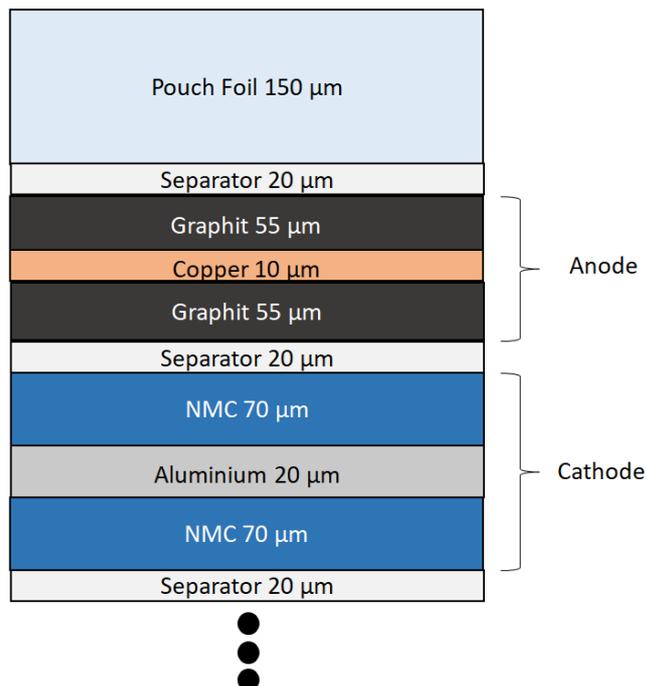


Abbildung 6-9: Schichtenaufbau des FE-Modells

Da die Berechnungsdauer für ein komplettes Modell der Pouch-Zelle mit mehreren Tagen Berechnungszeit zu hoch lag und sich die aufgebrachte Verschiebung an den Terminaltabs nicht weit in die Batteriezelle fortpflanzt, wurde jeweils nur ein Teil der Anoden- bzw. Kathodenseite modelliert. In Abbildung 6-10 ist das finite Elemente Modell für die Anodenseite zu erkennen. Mit Hilfe des Modells soll der mechanische Versuch nachgestellt werden, um so eine Grundlage für die Beurteilung von Schädigungen zu erhalten.

Die Pouchfolie wurde hierbei aus zwei Teilen zusammengesetzt, die an den Rändern miteinander über eine Tie-Verbindung verbunden waren. Diese Modellierung war zulässig, da das Schädigungsbild bei den mechanischen Versuchen kein Öffnen der Pouchfolie an diesen Stellen zeigte. Das Terminaltab wurde zudem mit einer Tie-Verbindung jeweils mit dem oberen und unteren Teil der Pouchfolie verbunden.

Die einzelnen Stromableiter wurden mit Tie-Verbindungen an der Anbindungsstelle zum Terminaltab verbunden und wurden mit Rundungen ausgeführt, um Spannungsspitzen an diesen Stellen zu vermeiden. Zwischen den Stromableitern wurden wiederum Kontaktbedingungen definiert, um Durchdringungen dieser zu verhindern. Das Netz muss an dieser Stelle fein und im besten Fall koinzident aufgebaut sein, um lokale Durchdringungen zu vermeiden.

Dieser Netzaufbau wurde für alle Kontaktbereiche gewählt, um eine möglichst effiziente Berechnung zu gewährleisten. Die aufgebrachten Kontaktbedingungen wurden wiederum als Penalty Kontakt mit linearer Steifigkeit aufgebaut und mit Reibung zwischen den Schichten versehen. Die Parameter für die Reibung zwischen den einzelnen Schichten wurden aus vorhandenen Simulationsmodellen übernommen (siehe [74]).

Als Randbedingung wurde das Ende der Elektroden gegen Verschiebungen fixiert, da dieser Bereich weit genug von der Störung entfernt ist. Des Weiteren wurden die obere und untere Pouchfolie fixiert, um so das Einspannen zwischen den zwei Platten im Ersatzversuch zu simulieren.

Das Modell wurde verschiebungsgesteuert betrieben. Dies war auch im Versuch der Fall. Dazu wurde ein Referenzpunkt mit einer kinematischen Koppelung mit dem frei stehenden Bereich des Terminal Tabs verbunden und an diesem Punkt eine Verschiebung von 10 mm vorgegeben.

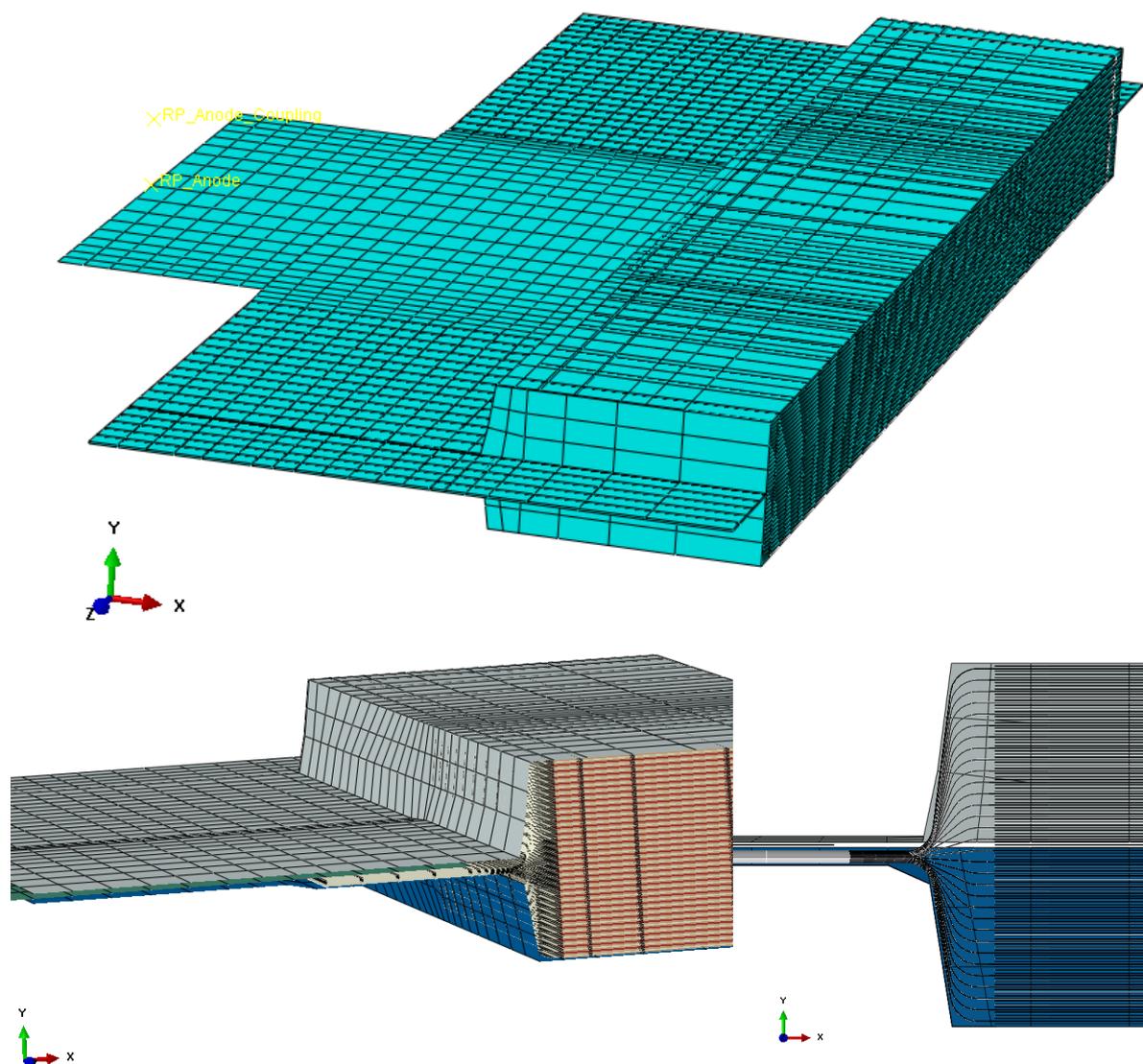


Abbildung 6-10: FE Modell Anodenseite

Die plastischen Spannungs-Dehnungsdaten der Pouchfolie und die E-Module für die jeweiligen Elektroden und dem Separator wurden aus vorhandenen Simulationsmodellen übernommen (siehe Breitfuss [74]). Für die Stromableiter wurden unterschiedliche Konfigurationen mit plastischem Materialverhalten untersucht, da hierzu noch keine konkreten Materialdaten vorhanden waren.

Tabelle 6-3 bzw. Tabelle 6-4 sind die Simulationsparameter für das Kupfer bei den anodenseitigen bzw. für das Aluminium bei den kathodenseitigen Versuchen zu entnehmen. Diese Werte wurden aus

verschiedenen Quellen übernommen, um den Einfluss des Materialmodells zu untersuchen [75, 76]. Als Possionzahl wurde für beiden Materialien ein Wert von 0,35 gewählt. Die Bezeichnung der unterschiedlichen Versuche richtet sich dabei nach der jeweiligen Zugfestigkeit und der Dehnung bei der diese erreicht wird (siehe auch Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12).

Tabelle 6-3: Materialparameter für das Kupfer der Anodenseite

Name	E-Modul [MPa]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Dehnung bei R_m
350_5	110.000	320	350	5 %
550_143	120.000	100	550	143 %
727_18	110.000	365	727	18 %
730_30	120.000	600	730	30 %

Abbildung 6-11 kann der Verlauf der wahren Spannung über die wahre plastische Dehnung entnommen werden. In Abaqus wird eine vertikale Extrapolation der Spannungen für Werte außerhalb der definierten Dehnung durchgeführt, was einem ideal-plastischem Verhalten entspricht.

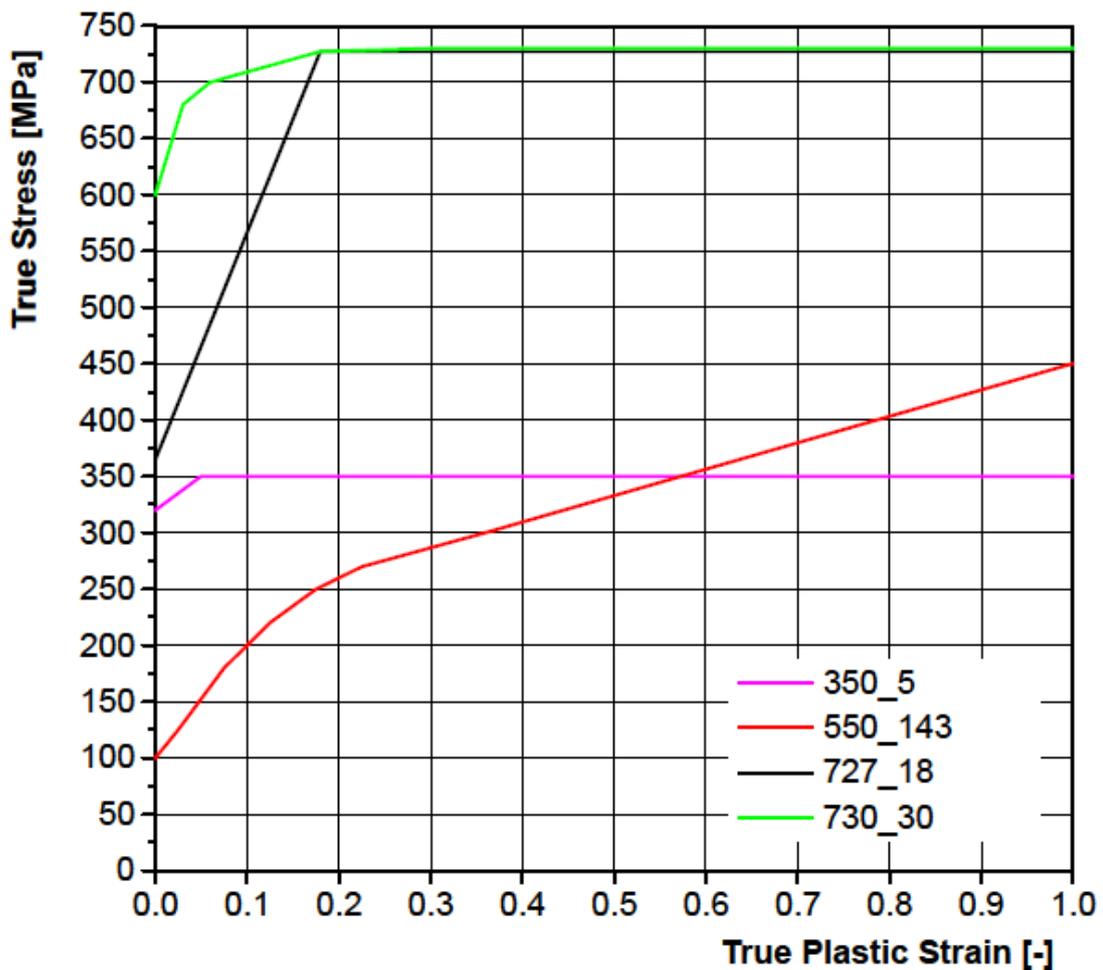


Abbildung 6-11: Plastische Materialdaten Anodenseite

Tabelle 6-4: Materialparameter für das Aluminium der Kathodenseite

Name	E-Modul [MPa]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]	Dehnung bei R_m
303_60	70.000	132	303	60 %
370_140	70.000	180	370	140 %
430_140	70.000	180	430	140 %

Abbildung 6-12 zeigt die plastischen Daten für das Aluminium für die kathodenseitigen Versuche.

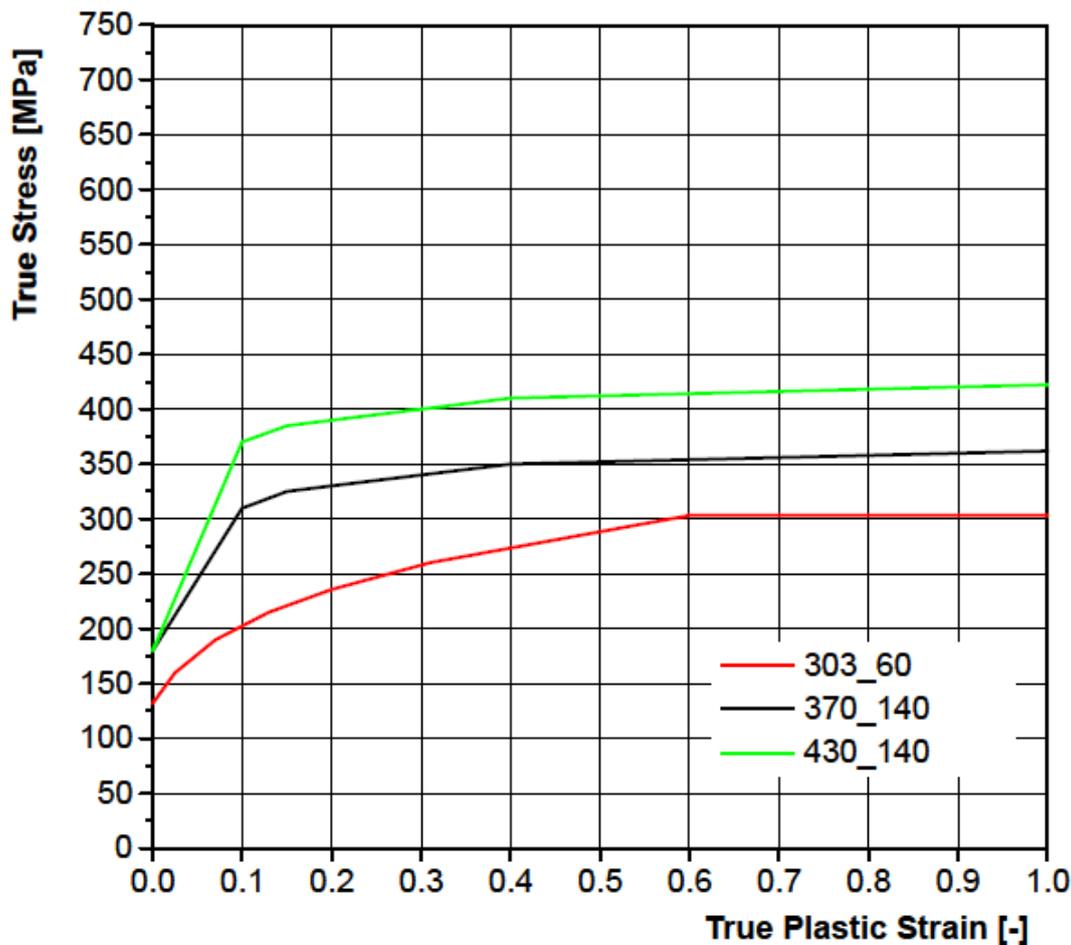


Abbildung 6-12: Plastische Materialdaten Kathodenseite

Da eine Pouch-Zelle bei der Herstellung vakuumiert wird und die dadurch aufgeprägte Kraft die Steifigkeit der Zelle beeinflusst, wurde die Berechnung in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde eine Druckkraft von 0,7 bar auf die Pouchfolie und anschließend erst die Verschiebung am Terminal Tab aufgebracht. Um zu untersuchen, wie stark der Einfluss dieser Druckkraft ist, wurden zwei Druckkräfte miteinander verglichen. Dies war zum einen der zuvor erwähnte Wert von 0,7 bar, welcher aus dem vorhandenem Modell übernommen wurde (siehe [74]), und 0,35 bar.

6.1.2.3 Feder Modell

In Abbildung 6-13 ist ein alternativer Modellierungsansatz zu erkennen. In diesem Fall wurden nur die jeweiligen betrachteten Elektroden dargestellt. Die dazwischenliegenden Schichten wurden mit Hilfe von Ersatzsteifigkeiten dargestellt. Bei den Untersuchungen zu diesem Simulationsmodell stellte sich allerdings heraus, dass das Modell nicht für den betrachteten Fall geeignet ist und wurde demnach verworfen. Das Modell kann die auftretenden Scherkräfte zwischen den Schichten nicht darstellen. Des Weiteren spielen die Kontaktzonen eine wichtige Rolle, weshalb alle Schichten im Modell abgebildet werden sollten.

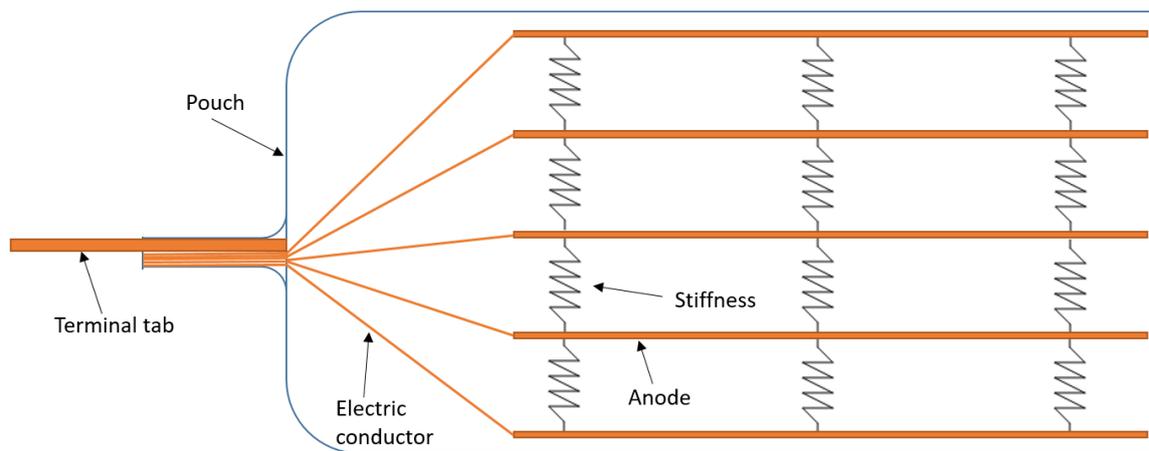


Abbildung 6-13: Feder Modell

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Mechanische Versuche Stromableiter

In Abbildung 6-14 sind die Kraft- und Spannungsverläufe für die drei anodenseitigen Versuche dargestellt. Es kommt zu zwei Kraftspitzen und verschiedenen plötzlichen Kraftabfällen, was auf Beschädigungen während des Versuchsablaufs hinweist. Das erste Kraftmaximum hat einen Wert von 650 bis 800 N bei einer Verschiebung von 7,5 mm und fällt danach auf einen Wert von 350 N bzw. 450 N. Bei einem der Versuche (siehe blaue Kurve in Abbildung 6-14) steigt die Kraft nochmals bis zu einer Verschiebung von 12 mm an und fällt nach einem Kraftabfall wieder mit den anderen Versuchsergebnissen zusammen. Beim zweiten Kraftmaximum wird ein Wert von 800 N bei einem Verschiebungswert von 18 bis 20 mm erreicht. Danach fällt die Kraft auf einen Wert von 500-600 N und nimmt in weiterer Folge stufenweise ab. Der Spannungsverlauf zeigte ein markantes Verhalten. Nach dem zweiten Kraftabfall bei einer Verschiebung von ca. 20 mm, kam es bei allen Versuchen zu einer stufenweisen Abnahme der Spannung. Ähnlich wie bei den Spannungsverläufen ist dieses Verhalten bei den Kraftverläufen zu beobachten. In Abbildung 6-15 sind Bilder von einem durchgeführten Versuch zu sehen. Dieses Schadensbild konnte bei allen Versuchen aufgefunden werden. Die Stromableiter wurden dabei innerhalb der Zelle abgetrennt. Die Bilder zeigen, dass die Kupferfolien an der Schweißstelle abgeschert wurden. Durch das Öffnen der Pouchfolie kam es des Weiteren zum Eindringen von Luft und damit zum Aufheben des Vakuums. Dies wird beispielsweise durch die Ausformung der Pouchfolie deutlich. Am Ende des Versuchs stellt sich ein konstant abfallender Kraftwert ein. In Abbildung 6-15 ist zu erkennen, dass der abgerissene Stromableiter nur noch an dem Polymerteil der Pouchfolie hängt.

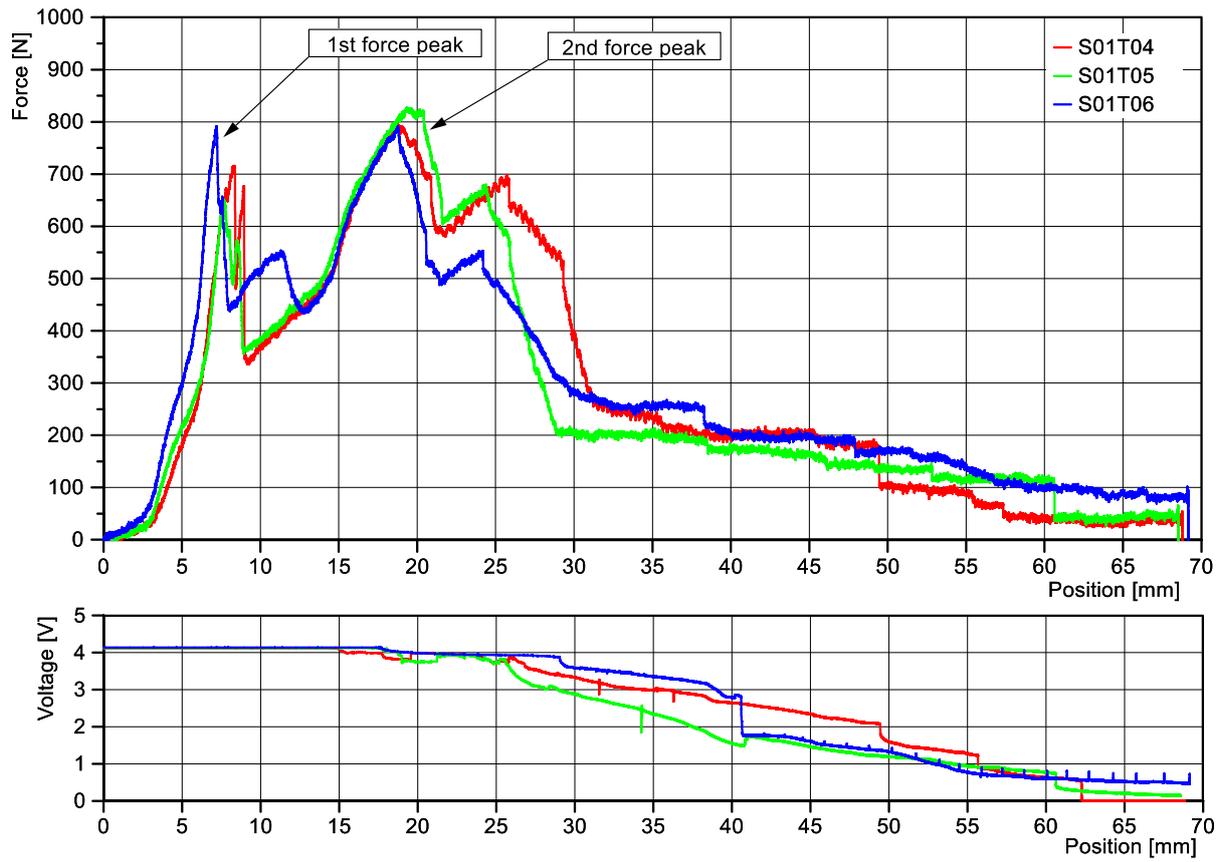


Abbildung 6-14: Anodenseite Kraft- und Spannungsverlauf

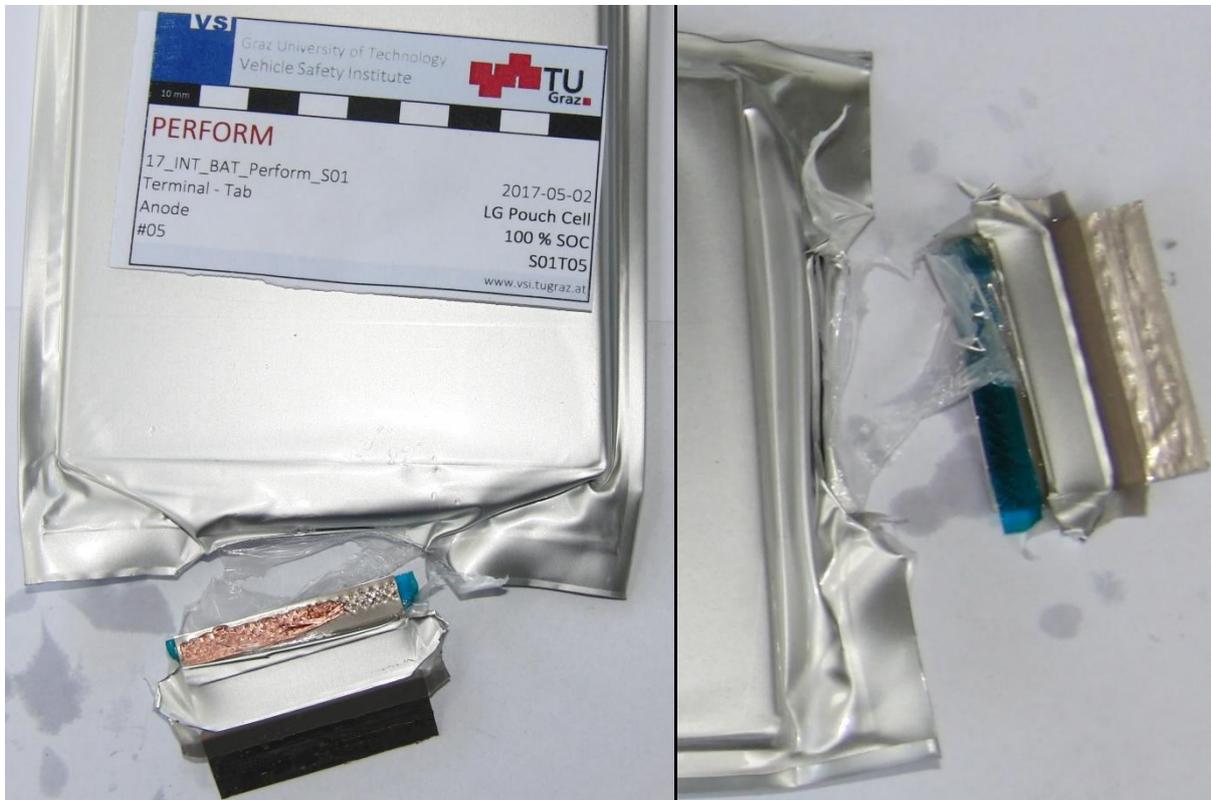


Abbildung 6-15: Ergebnisse Anodenseite

In Abbildung 6-16 sind die Ergebnisse für die Kathodenseite ersichtlich. In diesem Fall zeigten sich ähnliche Ergebnisse. Es gab zwei markante Kraftabfälle, die wiederum auf Schädigungen schließen lassen. Die Kraft beim ersten Kraftmaximum lag bei 550 bis 700 N bei einer Verschiebung von 8 mm und wurde von einem Kraftabfall auf 350 N gefolgt. Das zweite Maximum lag bei 820 bis 900 N bei einem Verschiebungswert von 22 mm und wurde von einem Kraftabfall auf 250 N gefolgt. Der Spannungsabfall zeigte im Gegensatz zu den Versuchen auf der Anodenseite einen einzigen, sehr eindeutigen Abfall bei ca. 22,5 mm Verschiebungsweg. Dieser Spannungsabfall fällt mit dem zweiten Kraftabfall zusammen. Im Gegensatz zu den anodenseitigen Tests kam es hier zu einem Abriss des Terminal Tabs außerhalb der Zelle. Das abgerissene Stück bleibt wiederum nur durch den Polymerteil der Pouchfolie mit der Zelle verbunden (siehe Abbildung 6-17).

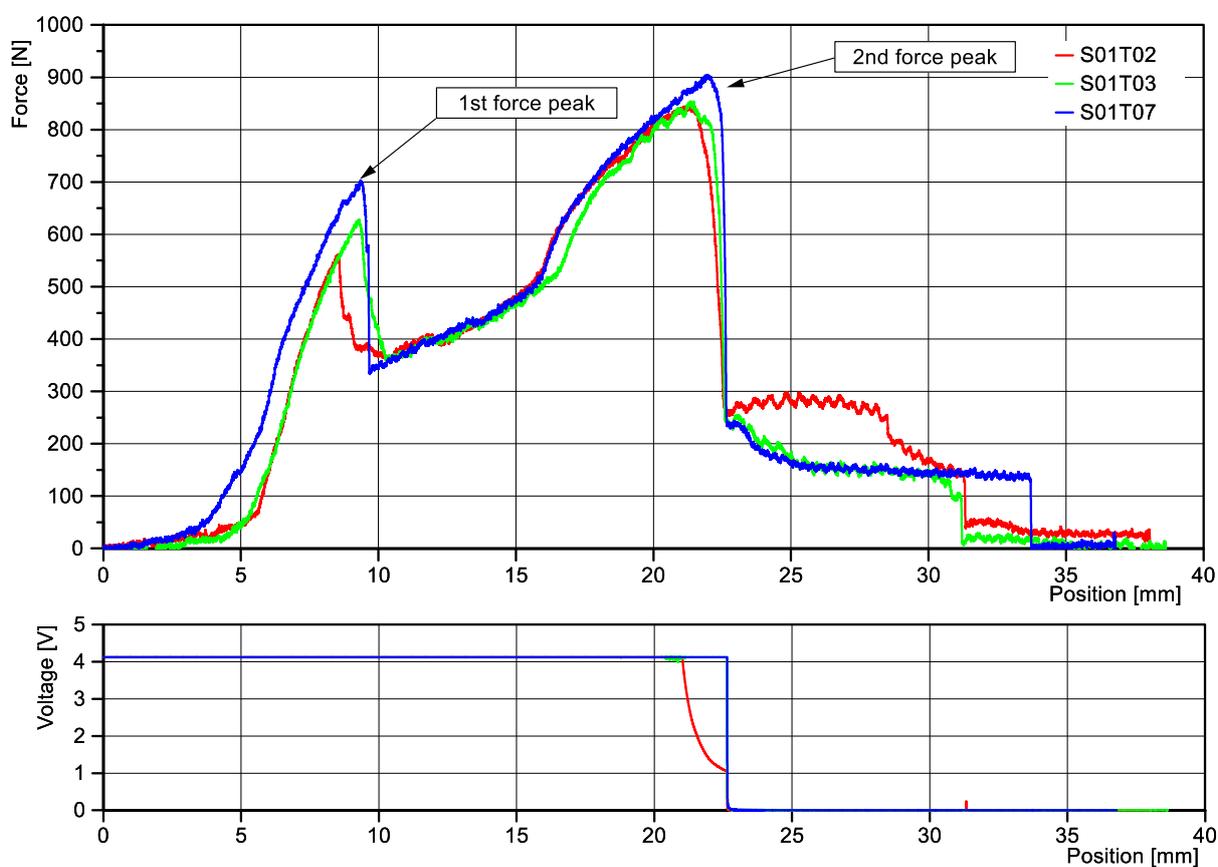


Abbildung 6-16: Kathodenseite Kraft- und Spannungsverlauf

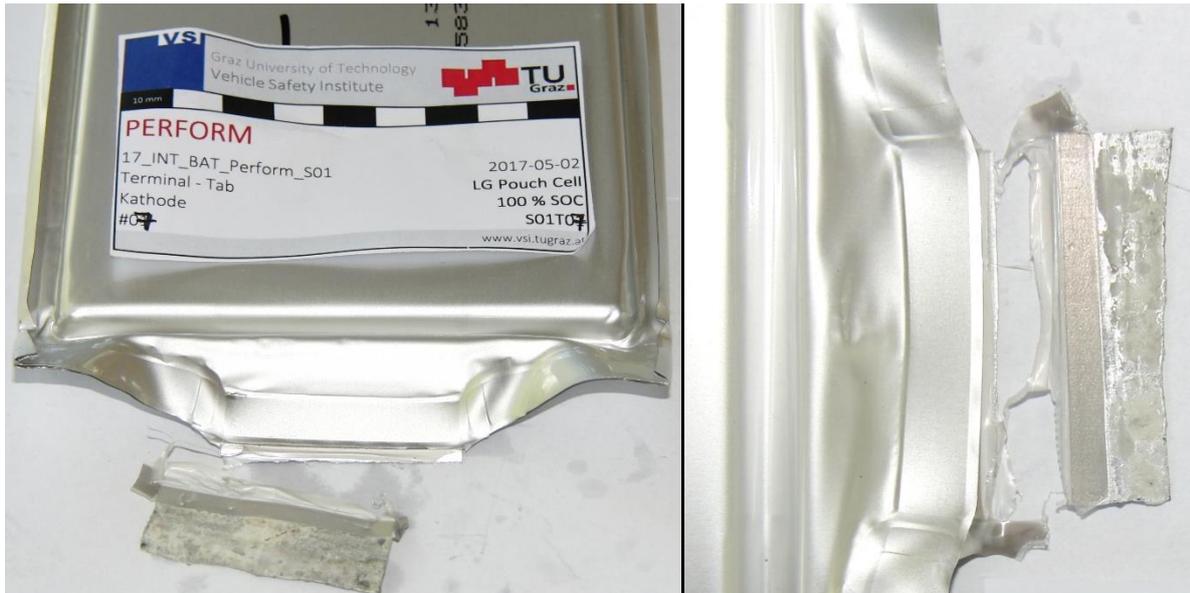


Abbildung 6-17: Ergebnis Kathodenseite

In Abbildung 6-18 sind die Mittelwerte für beide Versuchsreihen dargestellt, um damit einen abschließenden Vergleich der Versuche durchführen zu können. Die Kraftspitzen liegen für beide Seiten der Zelle etwa auf demselben Niveau von 800 bis 850 N. Die Stellen der beiden Kraftabfälle sind kathodenseitig etwas nach hinten verschoben und finden ca. 3 mm bzw. 5 mm später statt. Das erste Kraftmaximum ist auf der Anodenseite höher wohingegen das zweite Maximum auf der Kathodenseite höher liegt. Die Versuche auf der Kathodenseite waren ca. 30 mm früher beendet. Zu Beginn kommt es bei beiden Versuchen bis ca. 2,5 mm Verschiebung zu einem linearen Kraftanstieg. Dieser ist für die Anodenseite vergleichsweise etwas steiler.

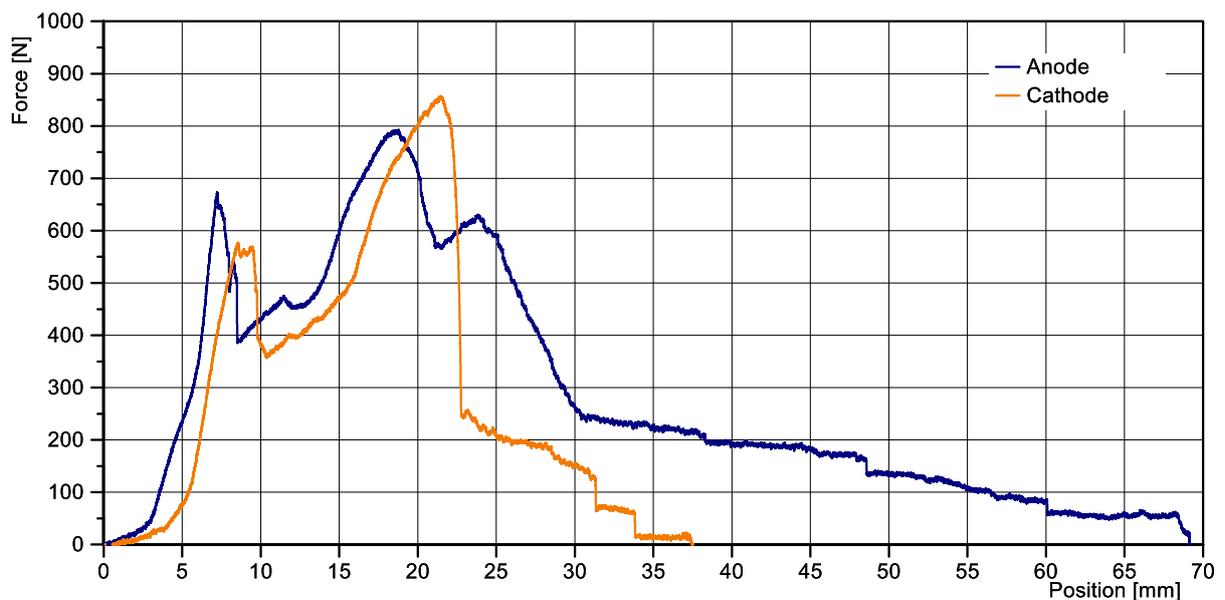


Abbildung 6-18: Vergleich der Mittelwerte

6.2.2 Simulation

6.2.2.1 Makroskopisches Simulationsmodell

In Abbildung 6-19 ist der gefittete Simulationsverlauf für die Ausdehnung über den Ladezustand zu sehen. In diesem Fall ist der Verlauf für eine Vorspannkraft von 6 kN und einer Laderate von 1 C abgebildet. Diese Verläufe wurden für die anderen Vorspannkraften und Laderaten durch Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten in selber Art und Weise durchgeführt.

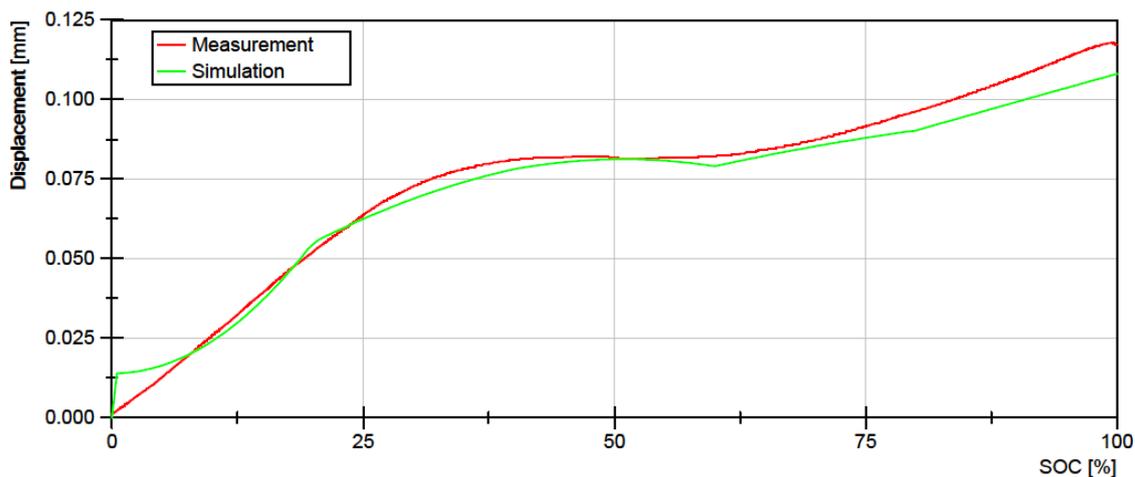


Abbildung 6-19: Gefitteter Ausdehnungsverlauf

In Abbildung 6-21 ist das Ergebnis der Variation der Gehäusesteifigkeit zu erkennen. Bei niedrigen Werten für die Gehäusesteifigkeit kommt es zu einem geringen Kraftanstieg im Vergleich zu den Simulationen mit größerer Gehäusesteifigkeit. Die Zunahme der maximalen Kraft für steigende Gehäusesteifigkeiten zeigt dabei einen degressiven Charakter. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 6-20 ersichtlich. Für größere Gehäusesteifigkeiten nimmt die Kurvensteigung ab.

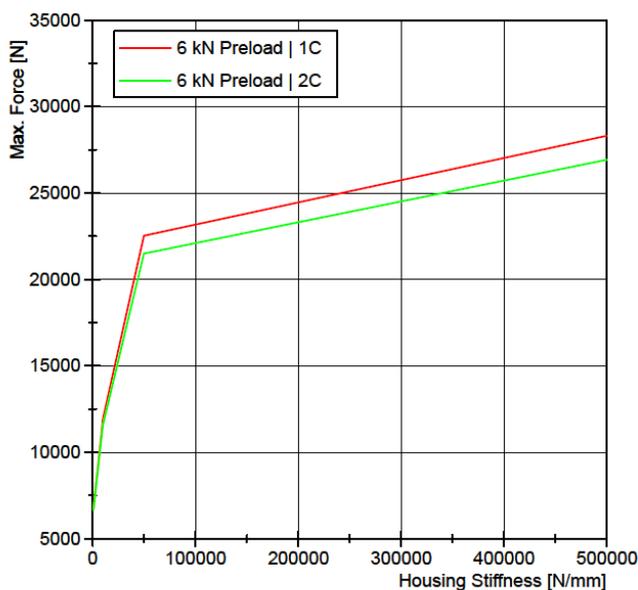


Abbildung 6-20: Abhängigkeit der maximalen Kraft von der Gehäusesteifigkeit

Des Weiteren wird ersichtlich, dass das Kraftmaximum nicht von der Laderate abhängt. Durch eine steigende Laderate ändert sich nur der Verlauf der Kraftkurve. Wenn ein sehr steifes Gehäuse mit einer Steifigkeit von $1.000.000 \text{ N/mm}^2$ gewählt wird, treten Kräfte bis zu 35 kN auf.

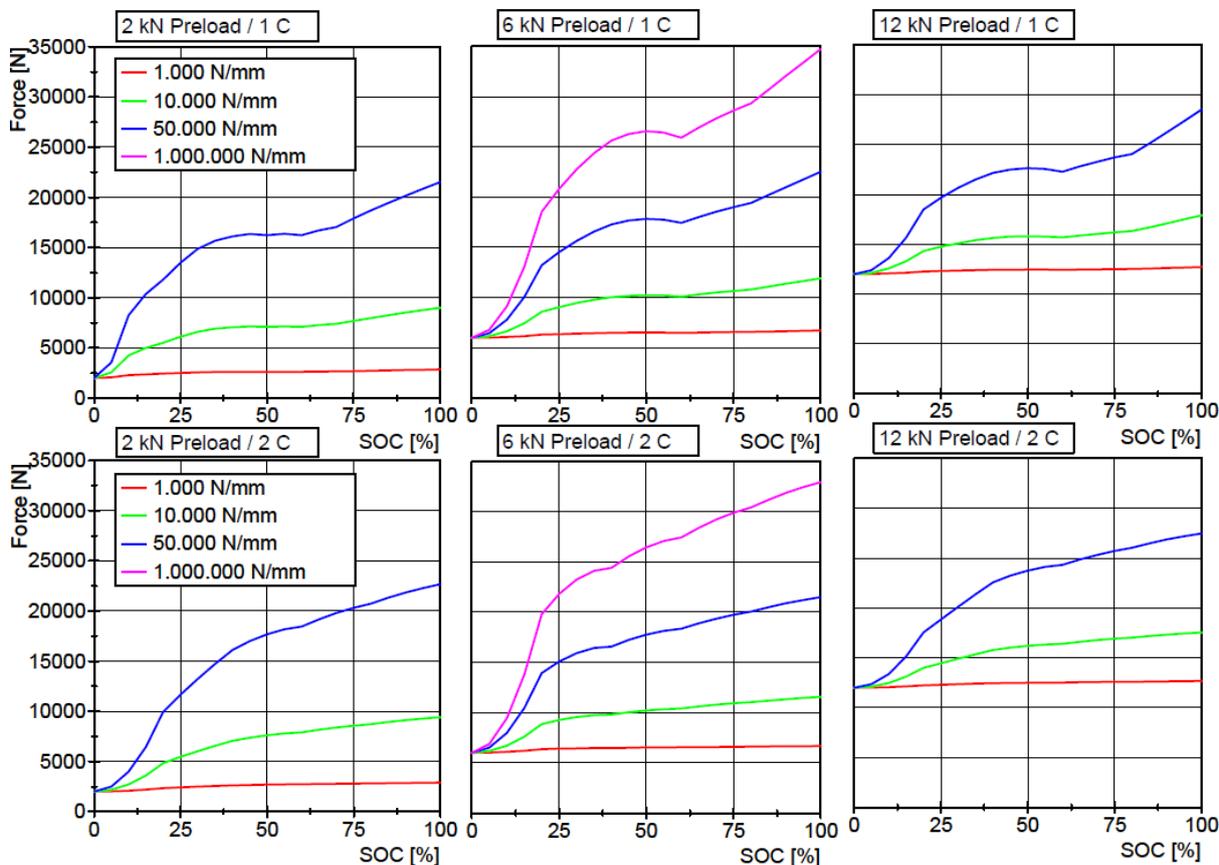


Abbildung 6-21: Einfluss der Gehäusesteifigkeit auf Kraftverlauf

In Abbildung 6-22 ist der Einfluss der Gehäusesteifigkeit auf den Verschiebungsverlauf zu sehen. Da die Verschiebung bei einer Feder umgekehrt proportional zu der Federsteifigkeit ist, stellen sich im Vergleich zu den Kraftverläufen umgekehrte Zusammenhänge dar. Für eine geringe Gehäusesteifigkeit ergeben sich größere Verschiebungen, die bei 1.000 N/mm einen Maximalwert von $1,4 \text{ mm}$ erreicht. Diesen Weg legen die zwei am Gehäuse anliegenden Batteriezellen zurück.

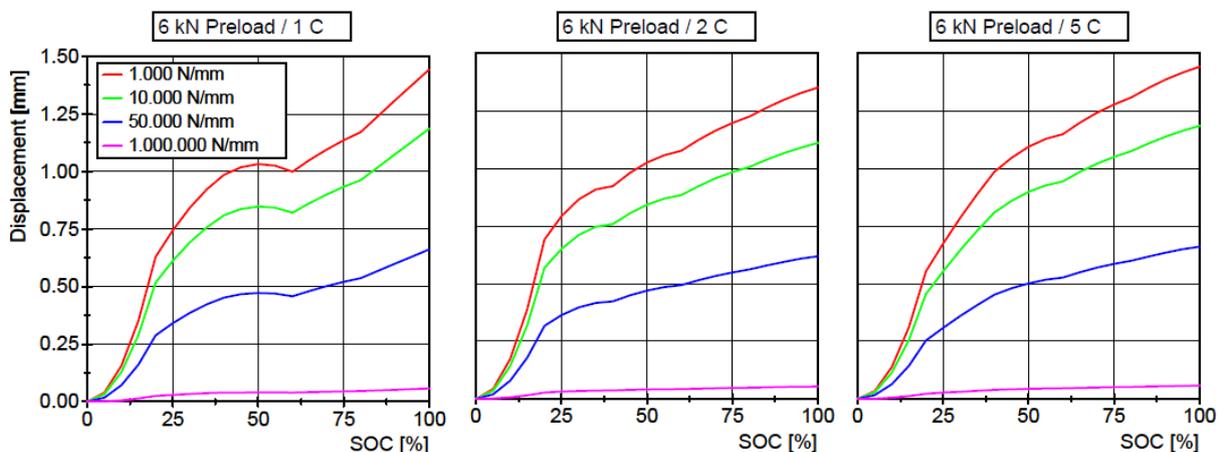


Abbildung 6-22: Einfluss der Gehäusesteifigkeit auf Verschiebungsverlauf für eine Vorspannkraft von 6 kN

In Abbildung 6-23 wird der Einfluss der Compression Pads auf den Kraftverlauf für unterschiedliche Laderaten dargestellt. Auf der linken Seite sind dabei die Kurven für eine Gehäusesteifigkeit von 10.000 N/mm und auf der rechten Seite von 1.000.000 N/mm aufgetragen. Die Vorspannkraft betrug dabei 6 kN. Da es durch die unterschiedlichen Vorspannkräfte nur zu einer Verschiebung der Kurve kommt (siehe Abbildung 6-21), ist in den folgenden Ergebnisbetrachtungen nur die 6 kN Variante dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die weicheren Compression Pads für eine deutliche Reduzierung der Kraftmaxima sorgen. Der Verlauf bleibt dabei unverändert. Bei der höheren Gehäusesteifigkeit ist der Effekt vor allem bei den weichen Pads sehr ausgeprägt. Es kommt hier zu einer Reduzierung des Kraftmaximums um bis zu 20.000 N. Bei der niedrigen Gehäusesteifigkeit kommt es zu einer Reduzierung von bis zu 2.000 N.

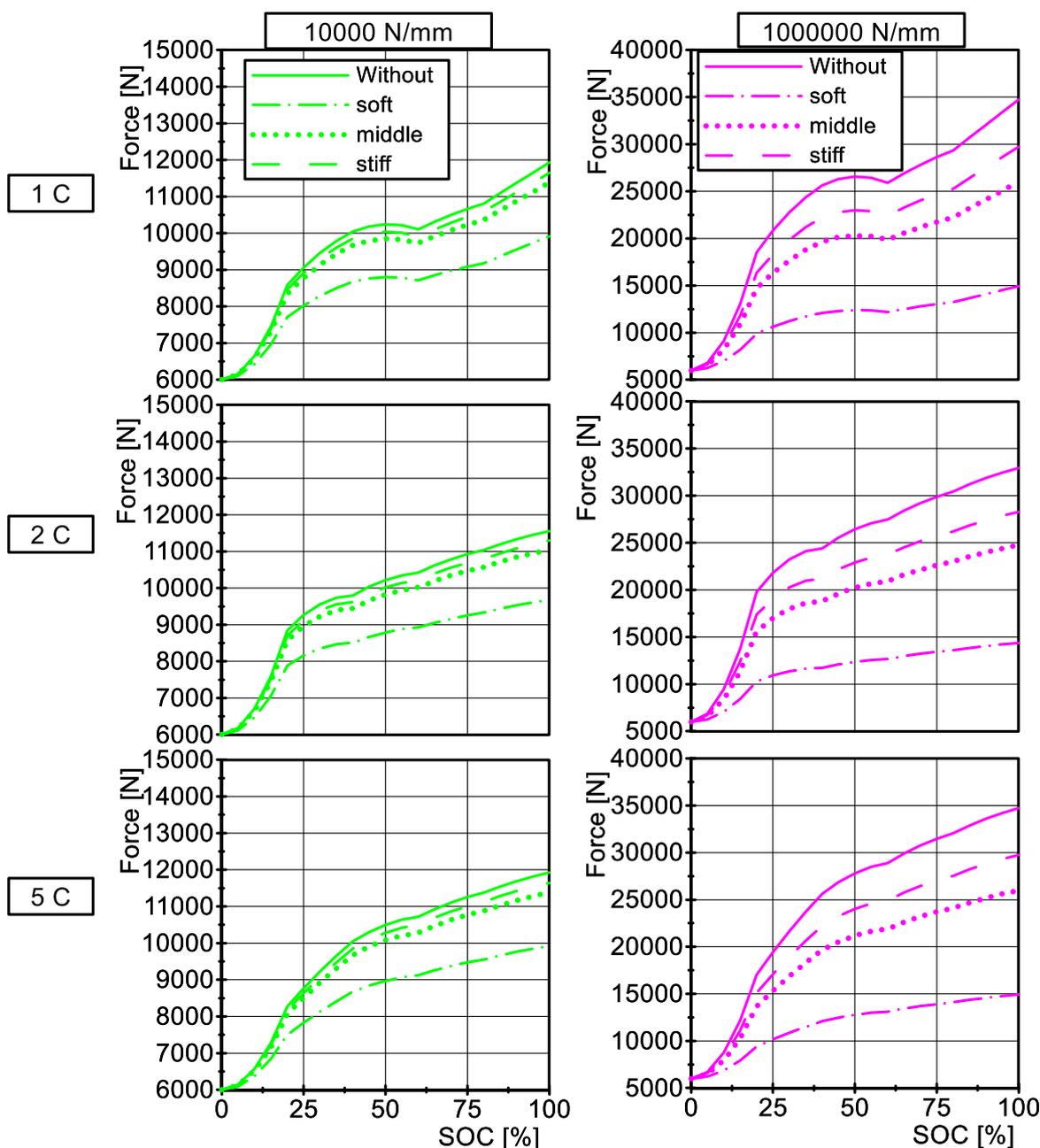


Abbildung 6-23: Einfluss Compression Pads auf Kraftverlauf bei einer Vorspannkraft von 6 kN

In Abbildung 6-24 sind dieselben Zusammenhänge für die Verschiebungsverläufe zu erkennen. Hier zeigt sich durch den Einsatz von weichen Compression Pads eine Reduzierung der Ausdehnung des Gehäuses. Bei dem weicheren Gehäuse kommt es zu einer Reduzierung von bis zu 0,4 mm. Bei dem steifen Gehäuse kommt es zu einer Reduzierung von bis zu 0,04 mm. Auch hier kommt es durch den Einsatz von Compression Pads nur zu einer Verschiebung der Kurven.

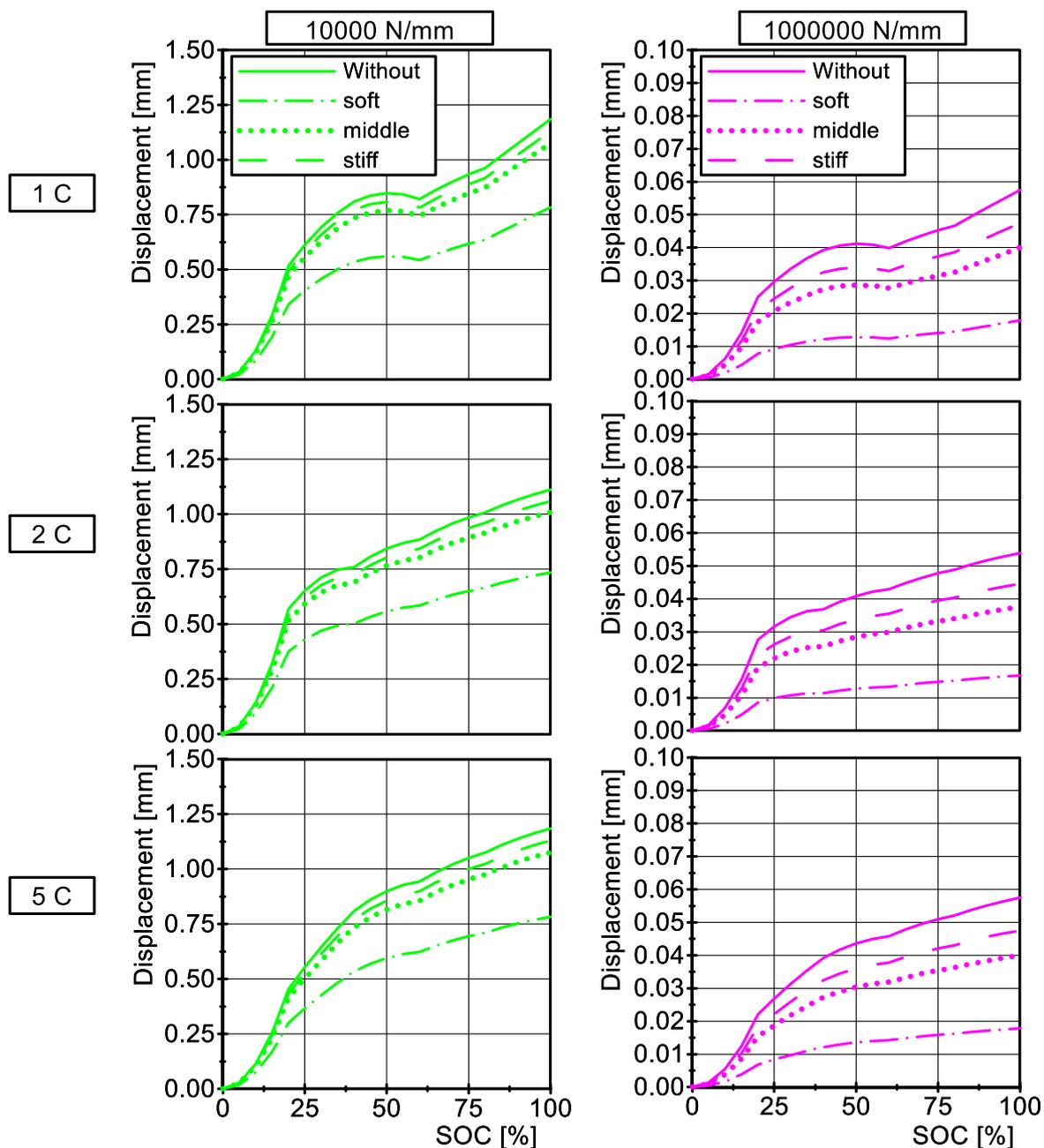


Abbildung 6-24: Einfluss Compression Pads auf Verschiebungsverlauf bei einer Vorspannkraft von 6 kN

In Abbildung 6-25 ist der Steifigkeitsverlauf für die oben diskutierten Versuchsergebnisse zu sehen. Da das System eine Reihenschaltung linearer Federn darstellt, besitzt das gesamte System eine lineare Charakteristik. In der Abbildung wird zudem ersichtlich, dass durch das Hinzufügen von

Compression Pads keine Änderung der Federcharakteristik stattfindet. Es werden lediglich die maximalen Verschiebungen und damit die maximal auftretenden Reaktionskräfte reduziert.

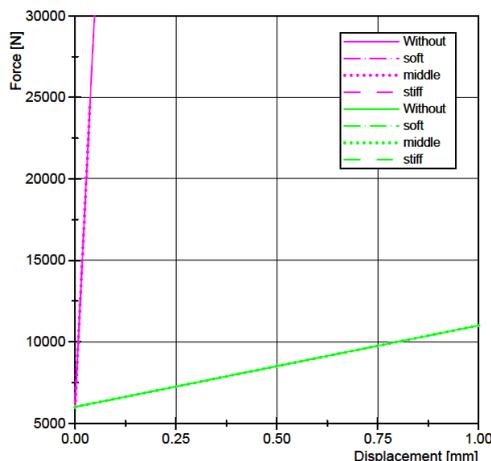


Abbildung 6-25: Steifigkeiten (lila: 1.000.000 N/mm; grün: 10.000 N/mm)

6.2.2.2 Mikroskopisches Simulationsmodell

In Abbildung 6-26 wird ersichtlich, wie die aufgeprägte Druckkraft das Berechnungsergebnis für die Anodenseite beeinflusst. In beiden Fällen wurde dasselbe Modell benutzt und lediglich die Druckkraft variiert. Die punktierte Strichlinie zeigt dabei die Kraft-Verschiebungskurve für einen aufgeprägten Druck von 0,35 bar. Die andere Kurve zeigt den Verlauf für einen Druck von 0,7 bar. Für Verschiebungswerte größer als 1,6 mm kommt es zu einer Abweichung beider Verläufe. Die Kurve mit der größeren Druckkraft steigt dabei steiler an. Vor dem Verschiebungswert von 1,6 mm liegt die Kraft für den niedrigen Druck etwas über der anderen Kurve.

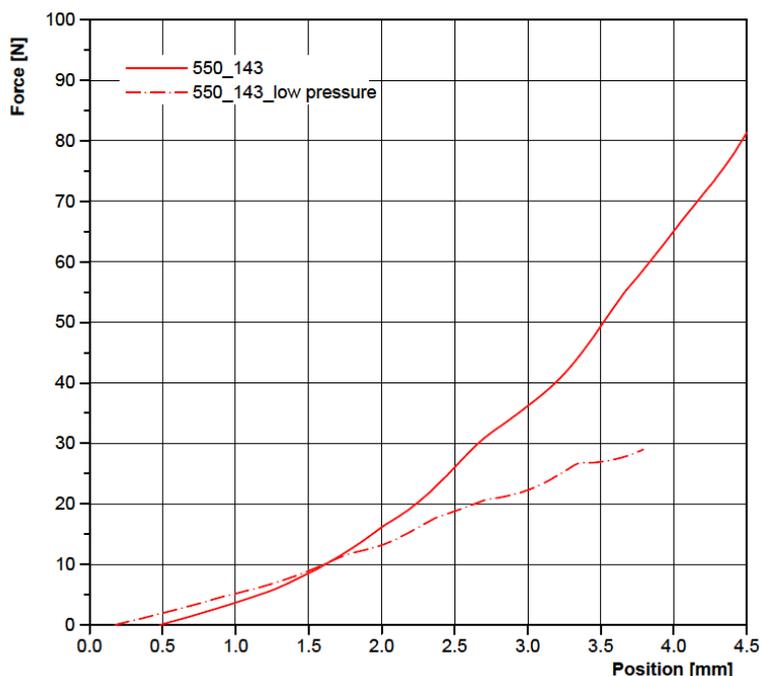


Abbildung 6-26: Einfluss der aufgebracht Druckkraft für Versuche auf der Anodenseite

In Abbildung 6-27 sind die Simulationsergebnisse für die unterschiedlichen Materialdaten im Vergleich zu den Messdaten aus den mechanischen Versuchen dargestellt. Bis zu einem Verschiebungswert von 1,5 mm liegen die Kurven übereinander. Die Kurve für das Material 730_30 hat ab diesem Punkt die größte Steigung und folgt dem Korridor, welcher durch die Messergebnisse gebildet wird. Die Kurven für das Material 350_5 und 727_18 haben bis zu einem Verschiebungswert von 3 mm denselben Verlauf und weichen ab diesem Punkt etwas voneinander ab. Ab 3,5 mm haben die Verläufe einen Krümmungswechsel und können dem Korridor der Messdaten nicht mehr folgen. Das Material 550_143 befindet sich bis zu einer Verschiebung von 3 mm im Messdatenkorridor, verlässt diesen schließlich auf Grund von einer zu geringen Steigung.

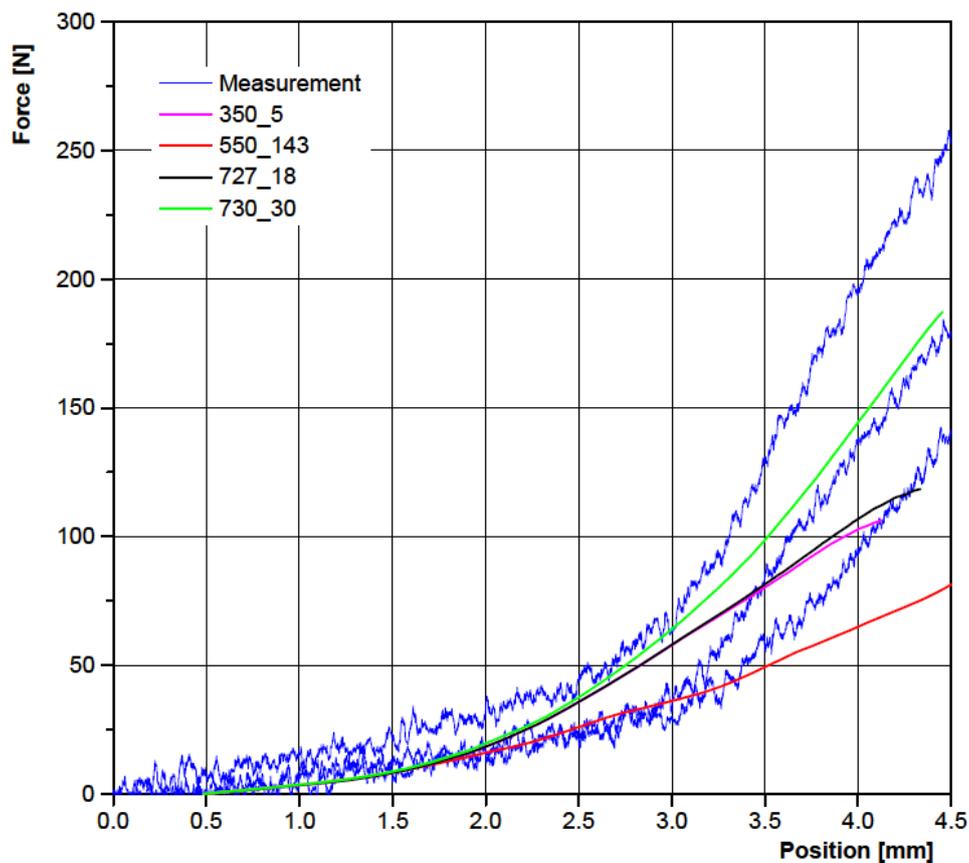


Abbildung 6-27: Ergebnisse für Anodenseite

In Abbildung 6-28 ist die Vergleichsspannung nach Mises für eine Verschiebung von 4,1 mm für das Material 730_30 zu erkennen. Die Pouchfolie besitzt dabei nur eine geringe Spannung. Die Kinematik zeigt ein plausibles Ergebnis. In Abbildung 6-29 ist dasselbe Berechnungsergebnis mit ausgeblendeter Pouchfolie dargestellt. Hier wird die erhöhte Spannung am Terminal Tab an der Verbindungsstelle zur Pouchfolie deutlich. Zudem werden die Spannungsspitzen im Bereich der Stromableiter ersichtlich.

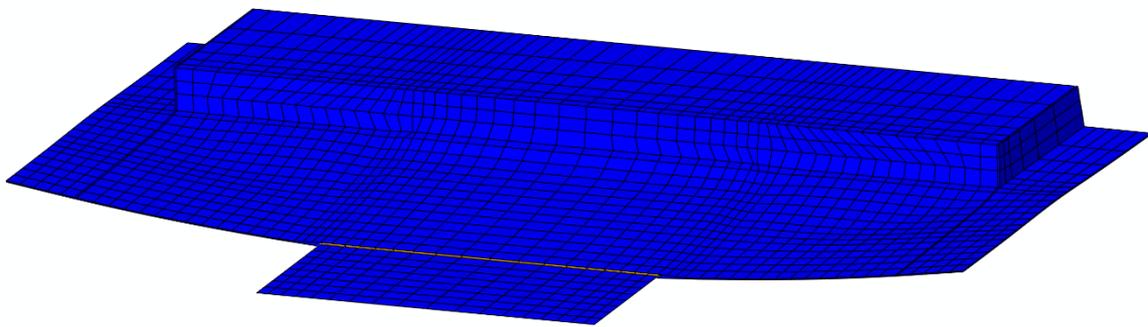
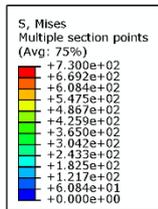


Abbildung 6-28: Simulationsergebnis Material 730_30

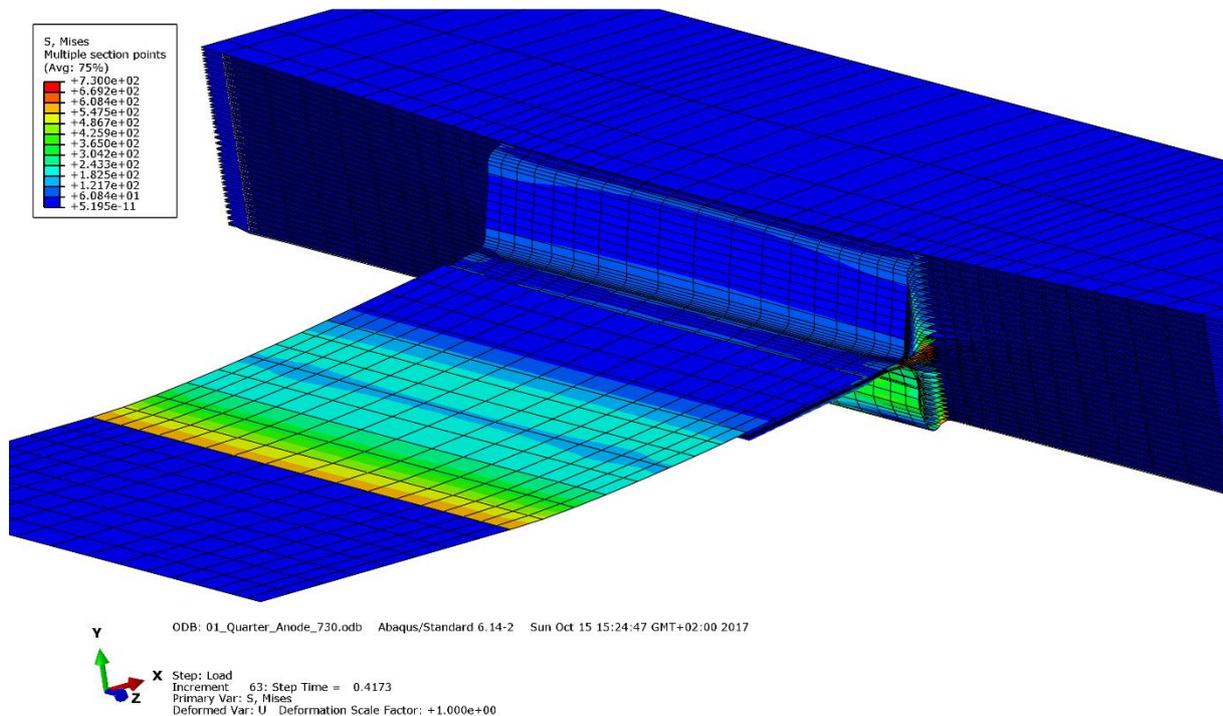


Abbildung 6-29: Simulationsergebnis Material 730_30 ohne Pouchfolie

In Abbildung 6-30 ist ein Vergleich der Simulationsergebnisse für die unterschiedlichen Materialdaten abgebildet. In allen Darstellungen wurde dabei eine Verschiebung von ungefähr 4 mm dargestellt und ein gleiches Farbspektrum eingestellt, um Vergleiche zu ermöglichen. Das Material 730_30 zeigt dabei die höchsten Spannungen im Bereich der Stromableiter. Zudem kommt es zu einer Krümmung dieser. Der unterste Stromableiter wird dabei stark beansprucht und verformt. In den anderen Fällen kommt es am untersten Stromableiter zu vergleichsweise geringen Belastungen. In allen Fällen haben die mittleren Stromableiter die höchsten Spannungswerte für die gezeigte Verschiebung. Das Material 550_143 zeigt im Bereich der Stromableiter die geringsten Spannungen.

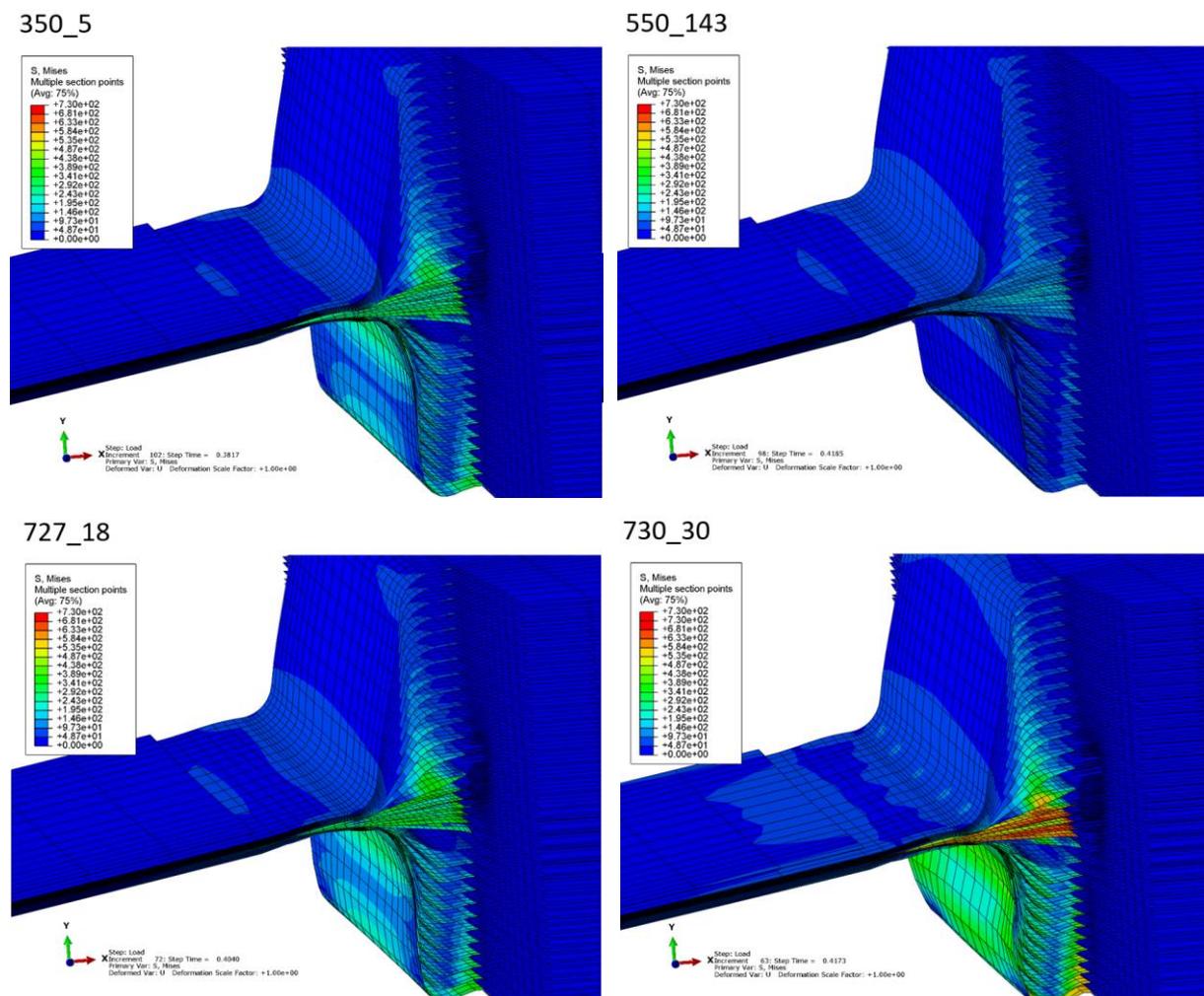


Abbildung 6-30: Vergleich der Materialdaten anodenseitig

In Abbildung 6-31 ist der Vergleich der Messergebnisse und der Simulation für die Kathodenseite dargestellt. Bis zu einem Verschiebungswert von 1,5 mm liegen die Kraftkurven für die verschiedenen Materialien übereinander und befinden sich im Korridor der Messergebnisse. Das Material 303_60 liefert schließlich ab 5,6 mm Verschiebung wieder Ergebnisse, die mit der Simulation zusammenfallen. Bei einer Verschiebung von 7 mm weicht die Kurve wieder ab, kann aber die richtige Tendenz abbilden. Die zwei anderen Materialparameter haben zu keiner Konvergenz der Lösung geführt und besitzen daher einen verkürzten Verlauf.

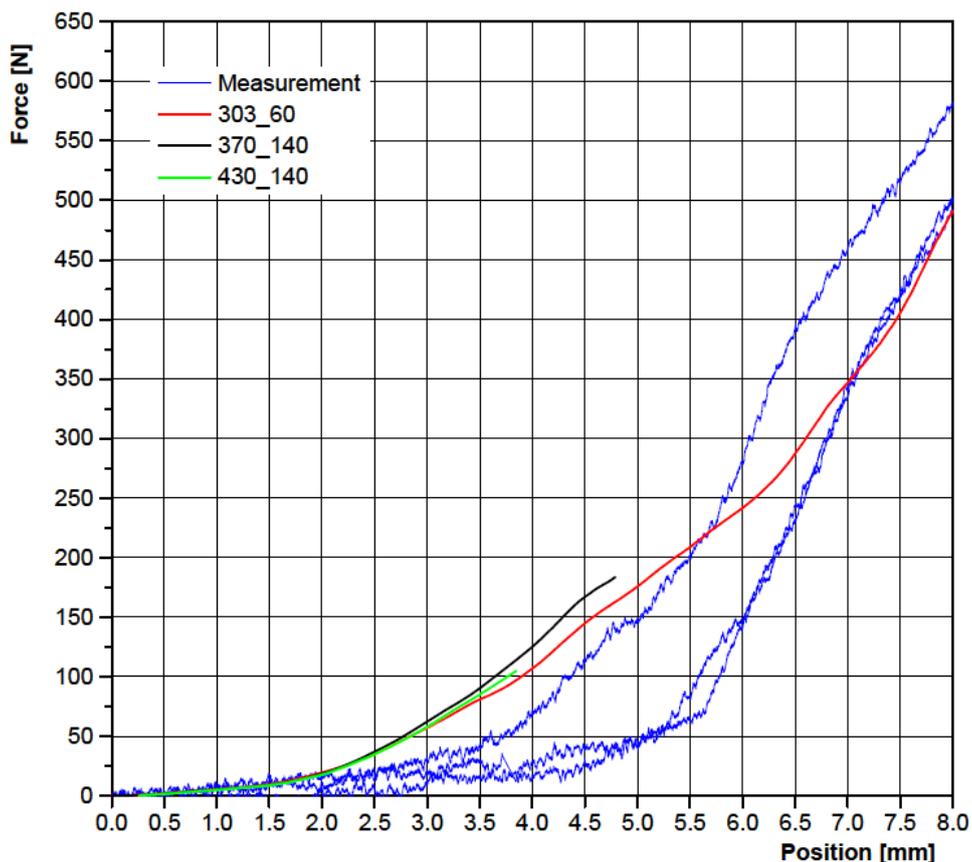


Abbildung 6-31: Ergebnisse für Kathodenseite

In Abbildung 6-32 ist die Vergleichsspannung nach Mises für eine Verschiebung von 4,1 mm beim Material 303_60 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich wie im Fall der anodenseitigen Versuche Spannungsmaxima am Terminal Tab und den Stromableitern ausbilden. Die Stromableiter und das Terminal Tab sind dabei auf einem gleichen Spannungsniveau.

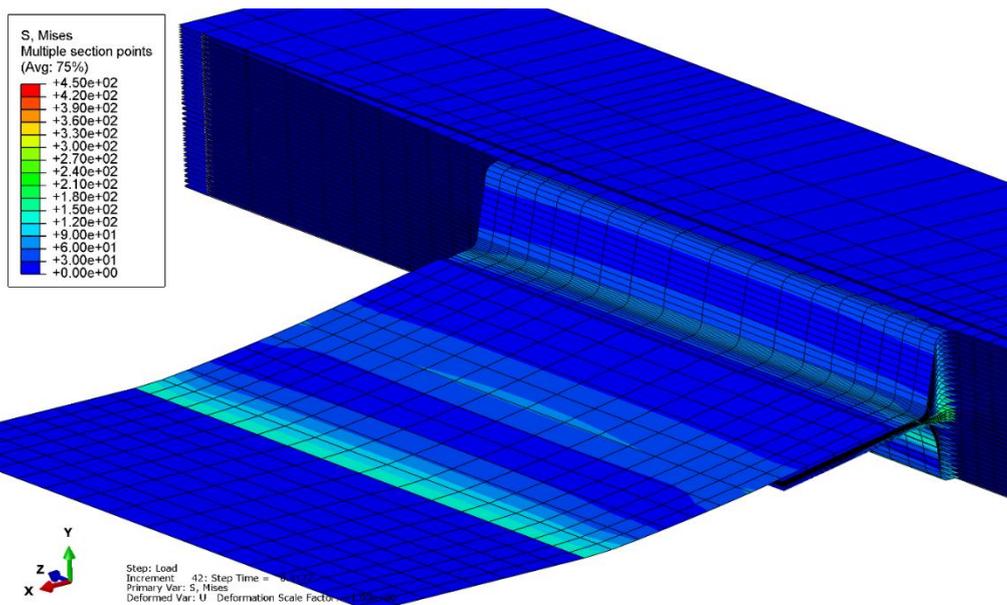


Abbildung 6-32: Simulationsergebnis Material 303_60 ohne Pouchfolie

In Abbildung 6-33 ist der kathodenseitige Vergleich der unterschiedlichen Materialien zu erkennen. Es ist wiederum die Vergleichsspannung nach Mises angegeben und eine gleiche Skalierung gewählt. Das Material 330_60 unterscheidet sich dabei von den beiden anderen Ergebnissen im Bereich des unteren Stromableiters, da hier vergleichsweise niedrige Spannungen vorhanden sind. Die Spannungen im Bereich der Stromableiter zeigen ähnliche Werte. Die maximalen Spannungen an den Stromableitern liegen wie bei den anodenseitigen Versuchen im Bereich der Mitte.

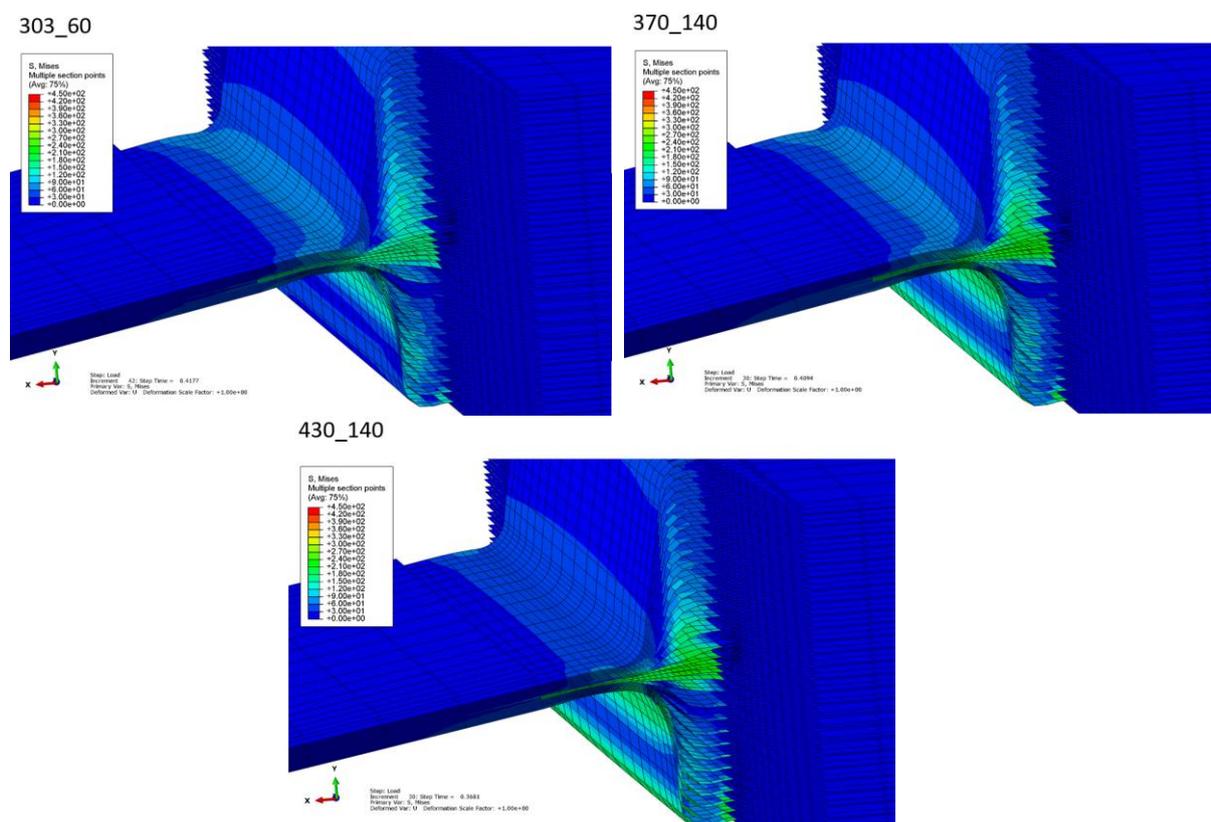


Abbildung 6-33: Vergleich der Materialdaten kathodenseitig

6.3 Diskussion

6.3.1 Mechanische Versuche Stromableiter

Der stufenweise Kraftabfall bei den anodenseitigen Versuchen könnte auf ein Abreißen der verschiedenen Anodenschichten hinweisen. Diese Schädigung ist anhand der Dokumentation nach Ende des Versuchs zu erkennen (siehe Abbildung 6-15). Die Hypothese des stufenweisen Kraftabfalls durch Reißen der einzelnen Schichten bestätigt sich dadurch, dass es zu einer Beschädigung und einer Abscherung der Stromableiter an der Verschweißungsstelle innerhalb der Pouch-Zelle kam.

Der sich am Ende des Versuchs einstellende konstante Kraftwert lässt sich durch das Ziehen der Pouchfolie erklären. In Abbildung 6-15 wird ersichtlich, dass die Verbundfolie geschädigt ist und nur noch der Polymeranteil für eine Verbindung sorgt.

Da keine Möglichkeit zur Schadensbeobachtung bestand, können die Kraftabfälle nur anhand der Ergebnisse der FE-Simulation erklärt bzw. ohne diese Ergebnisse nur Vermutungen aufgestellt werden. Eine Zerlegung der zerstörten Pouch-Zellen könnte zudem weitere aufschlussreiche Erkenntnisse liefern.

Bei den kathodenseitigen Versuchen kam es zu einem abrupten Spannungsabfall. Dieses Ergebnis lässt sich durch eine nähere Betrachtung von Abbildung 6-34 erklären. In dieser Abbildung sind Bilder von Zellen nach einem Versuch zu sehen. Da das Terminal Tab außerhalb der Zelle abgerissen ist, zeigt der Kraftabfall das Abtrennen diesen an. Da die Spannungsmessung über das Terminal Tab realisiert war, fällt in diesem Fall auch die Spannung ab, da keine elektrische Kontaktierung mehr besteht.

Der konstante Kraftwert nach dem zweiten Kraftabfall kann wie zuvor auf das Strecken des Polymeranteils der Pouchfolie zurückgeführt werden.



Abbildung 6-34: Schadensvergleich (links: Anodenseite; rechts: Kathodenseite)

Der Vergleich beider Versuchsreihen zeigte, dass der zweite Kraftabfall für unterschiedliche Verschiebungswerte stattfand. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Materialien auf beiden Seiten

zurückführen. Das Kupfer weist einen größeren E-Modul im Vergleich zum Aluminium auf, was sich durch den steileren Anstieg der Kurven zu Beginn zeigt. Da der Kraftabfall anodenseitig nicht so sehr wie auf der Kathodenseite ausgeprägt ist, können Schlüsse auf einen anderen Schädigungsmechanismus gezogen werden. Dies zeigte sich schon zuvor anhand der Bilder nach der Versuchsdurchführung (siehe Abbildung 6-34).

Der Nachteil der Spannungsmessmethode bestand darin, dass nach Abriss des Stromableiters keine Aussage mehr über die Spannung gemacht werden konnte, da dadurch die elektrische Anbindung verloren geht. Um in diesem Fall eine bessere Aussage treffen zu können, müssten in zukünftigen Versuchen die Spannungsmessung direkt an der Zelle und im Idealfall innerhalb der Zelle mittels einer Referenzelektrode stattfinden.

6.3.2 Simulation

6.3.2.1 Makroskopisches Simulationsmodell

Bei den Simulationsergebnissen zeigte sich ein degressiver Verlauf für die maximale Kraft für steigende Gehäusesteifigkeiten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es sich bei dem betrachteten System um eine Reihenschaltung von Federn handelt. Durch die steigende Gehäusesteifigkeit wird die weiche Ersatzfeder, welche sich aus den Zellen zusammensetzt, stärker zusammengepresst als die Federn des steifen Gehäuses. Dadurch wird die Zunahme der resultierenden Maximalkraft für steigende Gehäusesteifigkeiten geringer.

Die Laderate zeigte bei den Ergebnissen keinen Einfluss auf die Maximalkraft. Dies stimmt mit den gemessenen Werten bei den Swelling Versuchen überein.

Bei dem Gehäuse mit einer Steifigkeit von 1.000.000 N/mm zeigten sich sehr hohe Reaktionskräfte auf die Batteriezellen. Diese können durch Compression Pads reduziert werden, um eine geeignete Vorspannkraft einzustellen und damit eine verbesserte Lebensdauer zu erreichen (siehe [16]). Zudem können mittels einer nichtlinearen Federcharakteristik bei den Compression Pads weitere Optimierungen durchgeführt werden. Durch den Einsatz von Compression Pads zeigte sich eine Verschiebungsreduzierung, da diese in Abhängigkeit ihrer Steifigkeit einen Teil der Bewegung durch Deformation aufgenommen haben. Durch die Verringerung der Bewegung reduziert sich in weiterer Folge auch die Kraft. Da es sich um ein System mit ausschließlich linearen Federsteifigkeiten handelt, kommt es in Abbildung 6-23 und Abbildung 6-24 zu einer vertikalen Verschiebung der Kurven bei Änderung der Steifigkeit der Compression Pads. Da das Gehäuse eine lineare Federsteifigkeit aufweist, kommt es dadurch zum linearen Abfall der resultierenden Kraft (siehe Abbildung 6-25).

Da zu den Versuchen keine Validierungsversuche durchgeführt wurden, kann keine Aussage über die Gültigkeit der Versuchsergebnisse gemacht werden. Da sämtliche Nichtlinearitäten vernachlässigt wurden, kommt es an dieser Stelle zu Abweichungen zum realen Verhalten. Vor allem die

Vernachlässigung der nichtlinearen und ladezustandsabhängigen Steifigkeit der Batteriezellen führt zu Abweichungen im Ergebnis.

Des Weiteren wurde eine vereinfachte Modellbildung für die Geometrie an der Anschlussstelle von den Terminal Tabs der Batteriezellen an die Stromleitschiene durchgeführt. Hier wurde eine starre Verbindung ohne Nachgiebigkeit vorgesehen. Diese sollte für weitere Versuche optimiert werden.

6.3.2.2 Mikroskopisches Simulationsmodell

Bei den Ergebnissen zeigte sich, dass die Druckkraft für eine Versteifung der Batteriezelle sorgte. Dies liegt darin begründet, dass die Pouchfolie durch Aufbringung einer Kraft an die Stromableiter und das Terminal Tab gepresst wird und so für eine Vorspannung dieser sorgt. Dadurch wird zur Verschiebung eine höhere Kraft benötigt.

Bei den anodenseitigen Versuchen zeigte sich, dass die Kraft-Weg-Kurven bis zu einer Verschiebung von 1,5 mm unabhängig vom Material waren. Dies deutet darauf hin, dass es bis zu diesem Punkt zu keiner Plastifizierung kommt und die Belastung im elastischen Bereich stattfindet. Bei den Simulationen zeigte sich, dass durch eine Erhöhung der Streckgrenze zur einer Anhebung der Kraft für Verschiebungswerte größer als 1,5 mm kam. Dies war so zu erwarten, da die Verformung so bis zu größeren Verschiebungen im elastischen Bereich stattfindet und der Kraftanstieg in diesem Bereich am steilsten ist. Das Material *550_143* hatte die niedrigste Streckgrenze von 100 MPa und zeigte bei den Versuchen das niedrigste Kraftniveau.

Die Spannungsverteilung zeigte ihr Maximum im Bereich der Stromableiter. In den mechanischen Versuchen kam es anodenseitig zur Schädigung im Inneren der Pouch-Zelle durch Abreißen der Stromableiter. Diese Befunde stimmen überein und sprechen für die Plausibilität des Simulationsmodells.

Bei den kathodenseitigen Versuchen kam es zu ähnlichen Ergebnissen. Bis zu einer Verschiebung von 1,3 mm lagen die Kraft-Weg Kurven für die unterschiedlichen Materialien beieinander. Aufgrund des geringeren E-Moduls liegt das Kraftniveau im Vergleich zu den anodenseitigen Versuchen niedriger. Es zeigte sich auch hier, dass durch eine sinkende Streckgrenze das Kraftniveau reduziert wird. Insgesamt war die Kraft bei den Simulationen im Vergleich zu den Messergebnissen höher und die Verfestigung trat zu früh ein. Dies kann auf eine zu hohe Streckgrenze zurückgeführt werden. Um in diesem Fall stimmige Ergebnisse zu erhalten, müssen die genauen Materialdaten bekannt sein.

Die Spannungsverteilung hatte sowohl an den Stromableitern als auch an dem Terminal Tab hohe Werte. Im Fall der Kathodenversuche kam es zu einer Schädigung durch Abreißen des Terminal Tabs außerhalb der Pouchfolie. Diese Ergebnisse stimmen mit der gefundenen Spannungsverteilung überein.

Zusammenfassend können verschiedene Schlüsse aus den Simulationsergebnissen des mikroskopischen Simulationsmodells gezogen werden. Zum einen zeigte die Simulation wie bei den Versuchsergebnissen unterschiedliches Verhalten für die Anoden- und Kathodenseite. Die Ergebnisse wichen für größere Verschiebungen ab, da keine genauen Materialparameter vorhanden waren. Diese müssen für weitere Untersuchungen zunächst bestimmt werden. Es zeigte sich auch, dass bestimmte Materialkurven zu keiner Konvergenz bei der Berechnung führten. Um dieses Problem zu beseitigen, sollten Optimierungsversuche mit einem einzigen finiten Element durchgeführt werden und die Materialparameter optimiert werden. Das Materialmodell kann für das Modell benutzt werden, wenn die Konvergenz für ein einziges Element nachgewiesen werden konnte. Falls es in weiterer Folge weiterhin zu Konvergenzproblemen kommt, kann das Materialmodell somit als Ursache ausgeschlossen werden. Für Verschiebungen bis zu 1,3 mm zeigte sich, dass sich das Material im linear elastischen Bereich befindet. Der zuvor bestimmte Verschiebungsweg, welcher sich aus der Modulsimulation ergab, lag in keinem der betrachteten Fälle über 1,5 mm, weshalb das Simulationsmodell für die Untersuchungen auf Modulebene geeignet ist. Inwiefern das Modell für Dauerfestigkeitsversuche bzw. größere Verschiebungen geeignet ist, muss nach einer Bestimmung der vorhandenen Materialparameter durch unabhängige Validierungsversuche geklärt werden.

7 FAZIT

In der vorliegenden Arbeit wurden Schädigungsmechanismen im Bereich der Stromableiter bei einer Li-Ionen Pouch-Zelle in Folge mechanischer Belastung durch Swelling untersucht. Bei Lithium Ionen Zellen kommt es während den Lade- und Entladezyklen zu Volumenänderungen, was als Swelling bezeichnet wird. Dieses Verhalten wurde für die zu untersuchende Pouch-Zelle anhand von Versuchen analysiert. Hierzu wurden die Abhängigkeiten der Volumenänderung von der Laderate und der Vorspannkraft ermittelt. Es zeigte sich für die untersuchte Batteriezelle eine Dickenzunahme von ca. 1%, was einer Zunahme von 121 μm entspricht. Dieser Wert stellte sich unabhängig von der gewählten Vorspannkraft und Laderate ein. Die Laderate beeinflusste den Verlauf der Dickenänderung und zeigte bei den Versuchen zum freien Swelling mit 5C ein „Overshoot“ Verhalten, wobei die maximale Dickenzunahme 10% über dem Endwert bei SOC 100 % lag. Dieses Verhalten war bei Aufbringung einer Vorspannkraft nicht mehr vorhanden.

Diese Daten wurden in weiterer Folge als Grundlage zur Erstellung eines makroskopischen finiten Elemente Modells benutzt, mit dem Aussagen über mögliche Bewegungen und entstehende Reaktionskräfte innerhalb eines Batteriemoduls getroffen werden konnten. Es konnte nachgewiesen werden, dass es durch Variation der Gehäusesteifigkeit zu unterschiedlichen Werten für die Reaktionskräfte und Verschiebungen kommt. In einem Batteriemodul mit 16 Zellen zeigte sich für ein Gehäuse mit einer Steifigkeit von 1.000 N/mm eine maximale Verschiebung von 1,4 mm. Diese verringert sich bei einer Gehäusesteifigkeit von 10.000 N/mm auf 1,2 mm. Die Reaktionskräfte weisen einen gegensätzlichen Zusammenhang auf. Für eine Gehäusesteifigkeit von 1.000 N/mm beträgt die Kraftamplitude 500 N, wobei für eine Steifigkeit von 10.000 N/mm Werte bis zu 7 kN vorhanden sind. Diese konnten durch Hinzufügen von nachgiebigen Bauteilen (z.B. Compression Pads) reduziert werden, wobei geringe Steifigkeiten dieser den größten Effekt aufwiesen. Ein Compression Pad mit einer Steifigkeit von 10 N/mm² konnte die maximale Verschiebung für eine Gehäusesteifigkeit von 10.000 N/mm und einer Vorspannkraft von 6 kN um 33% reduzieren und die Kraftamplitude um 17% senken.

Des Weiteren wurden mechanische Versuche für die Stromableiter durchgeführt, um kathoden- bzw. anodenseitige Unterschiede und das Kraftniveau beim Aufbringen einer Verschiebung am Terminal Tab zu untersuchen. Es zeigte sich für beide Seiten ein verschiedenartiger Schädigungsmechanismus, der auf die unterschiedlichen verbauten Materialien bzw. Fügeverfahren zurückzuführen war. Auf der Anodenseite kam es zum Reißen der einzelnen Stromableiter im Inneren der Pouch-Zelle im Bereich der Fügestelle zum Terminal Tab. Bei der Kathodenseite ist das Terminal Tab außerhalb der Pouch-Zelle gerissen. Das Kraftniveau lag für die Versuche zwischen 800 und 900 Newton, wobei die

kathodenseitigen Versuche höhere Werte aufwiesen. Für beide Seiten kam es zu zwei Kraftspitzen, die von einem Kraftabfall gefolgt wurden. Das erste Kraftmaximum lag bei 550 bis 800 N, wobei sich anodenseitig höhere Werte einstellten. Dieses Maximum lag anodenseitig 3 mm vor dem kathodenseitigen Versuch. Beim zweiten Versuch stellte sich eine Differenz von 5 mm für die Verschiebung ein, wobei der Kraftabfall für die Anodenseite früher stattfand.

Anhand von Daten einer Zellerlegung wurde ein mikroskopisches finite Elemente Modell aufgebaut, welches diesen Versuch abbilden sollte. Da hierbei für die Stromableiter noch keine konkreten Materialdaten zur Verfügung standen, konnten die Versuchsergebnisse nur in bedingtem Maße nachgestellt werden. Für den relevanten Verschiebungsbereich, der durch Swelling im Batteriemodul entstehen kann, zeigten sich allerdings plausible Ergebnisse. Die Versuche konnten für Verschiebungswerte bis zu 4 mm bzw. 1,5 mm für die Anoden- bzw. Kathodenseite abgebildet werden. Für die Anodenseite zeigte ein Materialmodell für Kupfer mit einer Streckgrenze von 600 MPa und einer Zugfestigkeit von 730 MPa die besten Ergebnisse. Für die Kathodenseite war ein Materialmodell für Aluminium mit einer Streckgrenze von 132 MPa und einer Zugfestigkeit von 303 MPa das beste Resultat. Für beide Seiten ergaben sich bei den Stromableitern Spannungsspitzen, die im mittleren Bereich am höchsten waren. Für die Kathodenseite war zudem eine Spannungsspitze bei der Anbindungsstelle von dem Terminal Tab und der Pouchfolie zu finden. Diese Ergebnisse korrelieren mit den gefundenen Schadensbildern der mechanischen Ersatzversuche.

Durch Bewegungen der Batteriezellen innerhalb des Batteriemoduls können Beschädigungen im Inneren der Pouch-Zelle entstehen. Aus diesem Grund wurden Messmethoden untersucht, die zur Schadensdetektion geeignet sind. Hierbei wurde die elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) als zweckmäßiges Messverfahren herausgearbeitet und dessen Funktion anhand von Ersatzversuchen untersucht. Zu diesem Zweck wurden Prinzipzellen gebaut, die mit definierten Schädigungen versehen wurden. Die Zellen wurden zyklisiert und während des Versuchsablaufs Impedanzspektren aufgenommen. Die erhaltenen Messwerte wurden mit denen einer unbeschädigten Referenzzelle verglichen. Als Schädigung wurde hierzu ein defekter Separator eingebaut bzw. die Pouchfolie beschädigt. Anhand der Versuchsergebnisse zeigt sich, dass Unterschiede in den Impedanzspektren gefunden werden konnten. Mittels einer elektrochemischen Impedanz Spektroskopie können somit bestimmte Beschädigungen detektiert werden.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen auf, dass es bei innovativen Moduldesigns, bei denen Compression Pads benutzt werden, zu Bewegungen der Batteriezellen im Batteriemodul kommt. Diese können durch eine passende Auslegung reduziert werden, wodurch die Belastungen an den Stromableitern der Batteriezellen verringert werden. Durch die Belastungen können Schäden im Inneren einer Zelle entstehen, die mit einer geeigneten Messmethode wie einer elektrochemischen Impedanz Spektroskopie detektiert werden können.

8 AUSBLICK

Bei der Bestimmung der Abhängigkeiten der Volumenänderung von der Batteriezelle stellte sich heraus, dass die Versuchsanzahl erhöht werden muss, um statistische Aussagen über die gewonnenen Erkenntnisse treffen zu können. Die verschiedenen Versuche sollten in Zukunft unter kontrollierten Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. Hierzu könnte der Versuchsaufbau innerhalb eines temperaturgeregelten Raumes aufgestellt werden. Die Versuche zum eingespannten Swelling und die Kompressionstests sollten in Zukunft an einer geregelten Prüfmaschine durchgeführt werden, da sich die Einstellung und die Aufrechterhaltung der unterschiedlichen Kraftniveaus an der händisch bedienbaren Werkstattpresse als schwierig darstellte.

Das makroskopische Simulationsmodell, welches auf den Ergebnissen dieser Versuche aufbaute, wurde mit vereinfachenden Annahmen erstellt. Die Genauigkeit der Ergebnisse kann dadurch beeinflusst werden und Abweichungen bei der Bestimmung der Bewegungen der Batteriezellen innerhalb des Batteriemoduls entstehen. Zum einen wurde eine starre, kinematische Bindung für die Anbindung der Terminal Tabs an die Stromableiterschiene realisiert. An dieser Stelle würde eine nachgiebige Koppelung an das Gehäuse eine realistischere Situation wiedergeben. Hierzu könnten an den starr verbundenen Referenzpunkten Federn angebracht werden. Zum anderen wurde keine SOC Abhängigkeit der Summensteifigkeit betrachtet. In diesem Fall waren nur Werte für den Ladezustand von 100% bekannt.

Die mechanischen Ersatzversuche zeigten auf der Anodenseite einen stufenweisen Spannungsabfall, der anhand der Messergebnisse nicht erklärt werden konnte. Im Fall der kathodenseitigen Versuche kam es zu einem spontanen Spannungsabfall durch Abreißen des Terminal Tabs. Dieses messtechnische Problem könnte mittels einer Spannungsmessung über eine Referenzelektrode umgangen werden. Durch dieses Messverfahren könnten selbst nach der Schädigung noch Spannungswerte aufgezeichnet werden.

Das mikroskopische Simulationsmodell zeigte im Bereich von kleinen Verschiebungen plausible Ergebnisse und konnte den mechanischen Ersatzversuch für kleine Verschiebungen nachstellen. Da keine konkreten Materialdaten für die Stromableiter zur Verfügung standen, sollte in weiterer Folge ein Materialmodell für diese erstellt und validiert werden. In einem nächsten Schritt kann das Modell um Schädigungsmechanismen erweitert werden. Hierzu muss die Fügestelle, die die Stromableiter mit den jeweiligen Terminal Tabs verbindet, detaillierter dargestellt und Versagenskriterien definiert werden. Schließlich muss noch ein unabhängiger Versuch durchgeführt werden, um das Simulationsmodell zu validieren.

Die durch Swelling entstehenden Belastungen können Schäden verursachen, die mit einer geeigneten Messmethode erfasst werden können. Bei den Untersuchungen der Messmethoden zur Schadensdetektion müssen weitere Versuche durchgeführt werden, um ein statistisch abgesichertes Ergebnis zu erhalten. Die Beschädigung am Separator wurde auf nicht reproduzierbare Weise erzeugt. In künftigen Versuchen sollten Verfahren angewandt werden, die eine Reproduzierbarkeit des eingebrachten Fehlers gewährleisten können. In einem nächsten Schritt kann die Schadensdetektion auf die Anwendung an einer kommerziellen Zelle erweitert werden.

Mit den gezeigten Ergebnissen kann schließlich eine Optimierung des Batteriemoduls hinsichtlich Sicherheit und Performance durchgeführt werden. Hierzu können im makroskopischen Simulationsmodell weitere Erkenntnisse hinsichtlich Moduloptimierung gewonnen werden, indem die Compression Pads mit nichtlinearen Federsteifigkeiten ausgeführt werden. Weitere sicherheitsrelevante Aspekte können betrachtet werden, wenn eine Korrelation zwischen den Lastspielen, welche durch das Swelling während der Lade- und Entladezyklen aufgeprägt werden, und einer gewissen Schädigung hergestellt werden kann.

Dieser Zusammenhang ist abschließend in Abbildung 8-1 dargestellt. Durch bestimmte Maßnahmen kann die maximale Bewegung im Batteriemodul reduziert werden, wodurch der Schaden und damit die Änderung der elektrischen Eigenschaften verringert wird. Dadurch könnte das Modul mehr Zyklen ohne kritischen Schaden aushalten. Somit könnte ein Moduldesign erreicht werden, das bei gleicher oder besserer Performance eine höhere Sicherheit aufweist.

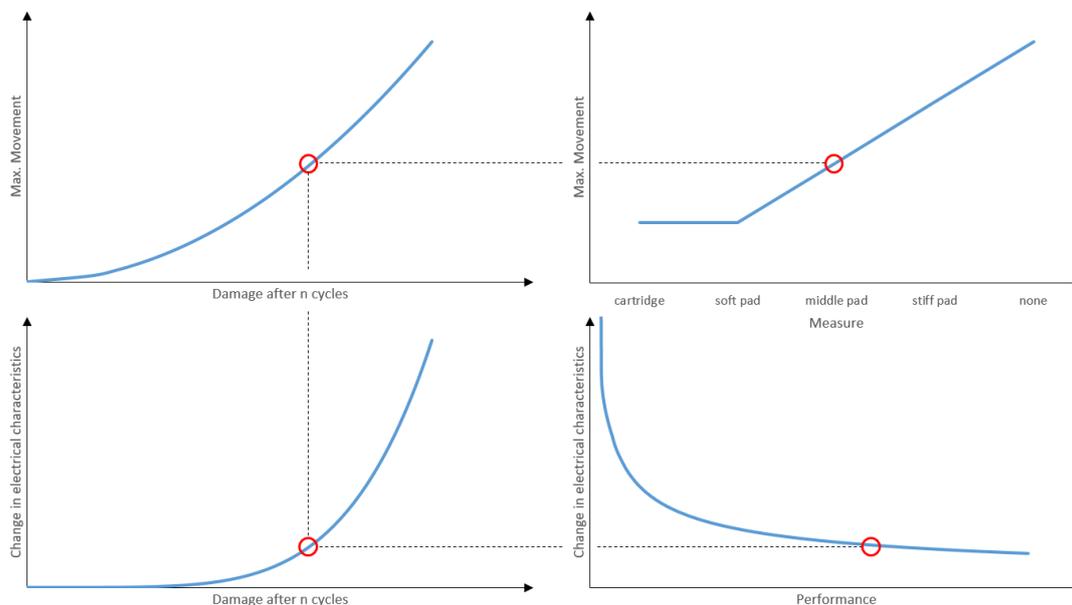


Abbildung 8-1: Optimierung eines Batteriemoduls

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Kampker, D. Vallée, and A. Schnettler, *Elektromobilität: Grundlagen einer Zukunftstechnologie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [2] R. F. Hüttl, B. Pischetsrieder, and D. Spath, *Elektromobilität*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
- [3] ZSW, *Weltweite Bestandsentwicklung von Elektroautos in den Jahren 2012 bis 2016*. [Online] Available:
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/168350/umfrage/bestandsentwicklung-von-elektrofahrzeugen/>. Accessed on: Oct. 22 2017.
- [4] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [5] W. Sinz *et al.*, “Concepts for Mechanical Abuse Testing of High-Voltage Batteries,” *SAE Technical Paper*, no. 2012-01-0124, 2012.
- [6] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, 3rd ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2002.
- [7] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, and P. Fischer, “Die Chemie der Redox-Flow-Batterien,” *Angew. Chem.*, vol. 127, no. 34, pp. 9912–9947, 2015.
- [8] P. Kurzweil and O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [9] ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., “Spannungsklassen in der Elektromobilität,” 2013.
- [10] S. R. Käbitz, “Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien mittels Elektroanalytik und elektrochemischer Impedanzspektroskopie,” Dissertation, RWTH Aachen, 2016.
- [11] Karlsruher Institut für Technologie (KIT), *Thermisches Design von Lithium-Ionen Batteriezellen für Hybrid- und Elektrofahrzeuge*. [Online] Available: http://www.tvt.kit.edu/21_984.php.
- [12] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, “Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, A1361-A1377, 2017.
- [13] C. Breitfuss *et al.*, “A ‘Microscopic’ Structural Mechanics FE Model of a Lithium-Ion Pouch Cell for Quasi-Static Load Cases,” *SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst.*, vol. 6, no. 2, pp. 1044–1054, 2013.
- [14] Technische Universität Berlin - Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb, *Pro Trak - Produktionstechnik für Lithium-Zellen*. [Online] Available: http://www.mf.tu-berlin.de/menue/forschung_und_industrie/abgeschlossene_projekte/protrak/. Accessed on: 22.10.17.

- [15] P. Gollob, "ZOE Module Data - AVL Battery Benchmark Program/Battery Module Teardown Process," Graz, AVL LIST GmbH (Hrsg.), 2016.
- [16] J. Cannarella and C. B. Arnold, "Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 745–751, 2014.
- [17] A123 Systems, "Battery Pack Design, Validation, and Assembly Guide using A123 Systems AMP20m1HD-A Nanophosphate(R) Cells," 493005-002, 2014. Accessed on: Sep. 29 2016.
- [18] K.-Y. Oh *et al.*, "Rate dependence of swelling in lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 267, pp. 197–202, 2014.
- [19] C. Daniel and J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*, 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [20] J. H. Lee, H. M. Lee, and S. Ahn, "Battery dimensional changes occurring during charge/discharge cycles—thin rectangular lithium ion and polymer cells," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 833–837, 2003.
- [21] B. Bitzer and A. Gruhle, "A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness," *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 297–302, 2014.
- [22] K.-Y. Oh and B. I. Epureanu, "A novel thermal swelling model for a rechargeable lithium-ion battery cell," *Journal of Power Sources*, vol. 303, pp. 86–96, 2016.
- [23] B. Rieger, S. V. Erhard, K. Rumpf, and A. Jossen, "A New Method to Model the Thickness Change of a Commercial Pouch Cell during Discharge," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 8, A1566-A1575, 2016.
- [24] C. Birkenmaier, B. Bitzer, M. Harzheim, A. Hintennach, and T. Schleid, "Lithium Plating on Graphite Negative Electrodes: Innovative Qualitative and Quantitative Investigation Methods," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, A2646-A2650, 2015.
- [25] R. V. Bugga and M. C. Smart, "Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, no. 25, pp. 241–252, 2010.
- [26] X. Wang *et al.*, "Understanding Volume Change in Lithium-Ion Cells during Charging and Discharging Using In Situ Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 1, pp. A14, 2007.
- [27] L. W. Sommer *et al.*, "Fast and slow ion diffusion processes in lithium ion pouch cells during cycling observed with fiber optic strain sensors," *Journal of Power Sources*, vol. 296, pp. 46–52, 2015.
- [28] J. Vetter *et al.*, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 147, no. 1-2, pp. 269–281, 2005.
- [29] B. Rieger *et al.*, "Multi-directional laser scanning as innovative method to detect local cell damage during fast charging of lithium-ion cells," *Journal of Energy Storage*, vol. 8, pp. 1–5, 2016.

- [30] J. Dambrowski, "Methoden der Ladezustandsbestimmung und ihre Eignung für LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂-Zellen: Teil 1," *Elektronik*, vol. 7/2013, pp. 30–35, 2013.
- [31] J. Wen, Y. Yu, and C. Chen, "A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues: Existing Problems and Possible Solutions," *Mat Express*, vol. 2, no. 3, pp. 197–212, 2012.
- [32] C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, and M. Pecht, "A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 113–120, 2015.
- [33] W. Weißbach, M. Dahms, and C. Jaroschek, *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, 19th ed. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [34] H.-J. Bargel, G. Schulze, and H. Hilbrans, Eds., *Werkstoffkunde*, 10th ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [35] G. Piłatowicz, A. Marongiu, J. Drillkens, P. Sinhuber, and D. U. Sauer, "A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples," *Journal of Power Sources*, vol. 296, pp. 365–376, 2015.
- [36] D. Andre *et al.*, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5334–5341, 2011.
- [37] J. Dambrowski, "Methoden der Ladezustandsbestimmung und ihre Eignung für LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂-Zellen: Teil 2," *Elektronik*, vol. 9/2013, pp. 66–70, 2013.
- [38] S. Zhao, F. Wu, L. Yang, L. Gao, and A. F. Burke, "A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 2, pp. 242–245, 2010.
- [39] J. Remmlinger, M. Buchholz, M. Meiler, P. Bernreuter, and K. Dietmayer, "State-of-health monitoring of lithium-ion batteries in electric vehicles by on-board internal resistance estimation," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5357–5363, 2011.
- [40] J. Dambrowski, "Review on Methods of State-of-Charge Estimation with Viewpoint to the Modern LiFePO₄/ Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-Ion Systems," in *INTELEC 2013: THE 35TH INTERNATIONAL TELECOMMUNICATION ENERGY CONFERENCE*, Hamburg, Deutschland, 2013.
- [41] H. Budde-Meiwes, J. Kowal, D. U. Sauer, and E. Karden, "Influence of measurement procedure on quality of impedance spectra on lead-acid batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10415–10423, 2011.
- [42] J. Dambrowski, *Methoden der Ladezustandsbestimmung - mit Blick auf LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂-Systeme*. [Online] Available:

- http://www.deutronic.de/fileadmin/images/products/Ladegeraete/Literatur_LG/Methoden_de_r_Ladezustandsbestimmung.pdf. Accessed on: Aug. 08 2017.
- [43] J. Dambrowski, "Validation of Impedance-Data and of Impedance-Based Modeling Approach of Electrochemical Cells by Means of Mathematical System Theory," in *IECON 2013: THE 39TH ANNUAL CONFERENCE OF THE IEEE INDUSTRIAL ELECTRONICS SOCIETY*, Wien, 2013.
- [44] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, and D. D. Macdonald, "Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impedance Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 10, p. 2018, 1986.
- [45] D. Andre *et al.*, "Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5349–5356, 2011.
- [46] M. D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, and R. Oesten, "On electrochemical impedance measurements of $\text{Li}_x\text{Co}_0.2\text{Ni}_0.8\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 11, pp. 1781–1789, 2000.
- [47] J. Li, E. Murphy, J. Winnick, and P. Kohl, "Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge–discharge cycling," *Journal of Power Sources*, vol. 102, no. 1-2, pp. 294–301, 2001.
- [48] G. Ning, B. Haran, and B. N. Popov, "Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates," *Journal of Power Sources*, vol. 117, no. 1-2, pp. 160–169, 2003.
- [49] N. S. Spinner, C. T. Love, S. L. Rose-Pehrsson, and S. G. Tuttle, "Expanding the Operational Limits of the Single-Point Impedance Diagnostic for Internal Temperature Monitoring of Lithium-ion Batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 174, pp. 488–493, 2015.
- [50] U. Westerhoff, T. Kroker, K. Kurbach, and M. Kurrat, "Electrochemical impedance spectroscopy based estimation of the state of charge of lithium-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 8, pp. 244–256, 2016.
- [51] U. Tröltzsch, O. Kanoun, and H.-R. Tränkler, "Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8-9, pp. 1664–1672, 2006.
- [52] S. Schindler, M. Bauer, M. Petzl, and M. A. Danzer, "Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 304, pp. 170–180, 2016.
- [53] C. T. Love, M. B. Virji, R. E. Rocheleau, and K. E. Swider-Lyons, "State-of-health monitoring of 18650 4S packs with a single-point impedance diagnostic," *Journal of Power Sources*, vol. 266, pp. 512–519, 2014.

- [54] B. M. Huhman, J. M. Heinzl, L. Mili, C. T. Love, and D. A. Wetz, "Investigation into State-of-Health Impedance Diagnostic for 26650 4P1S Battery Packs," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A6401-A6411, 2017.
- [55] C. Villeveille, M. Boinet, and L. Monconduit, "Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 10, pp. 1336–1339, 2010.
- [56] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, and C. Daniel, "Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, pp. A1354, 2010.
- [57] C.-Y. Choe, W.-S. Jung, and J.-W. Byeon, "Damage Evaluation in Lithium Cobalt Oxide/Carbon Electrodes of Secondary Battery by Acoustic Emission Monitoring," *Mater. Trans.*, vol. 56, no. 2, pp. 269–273, 2015.
- [58] T. Ohzuku, "Monitoring of Particle Fracture by Acoustic Emission during Charge and Discharge of Li/MnO₂ Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 10, p. 3496, 1997.
- [59] P. Harks, F. M. Mulder, and P. Notten, "In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments," *Journal of Power Sources*, vol. 288, pp. 92–105, 2015.
- [60] X. Wang, Y. Sone, and S. Kuwajima, "In Situ Investigation of the Volume Change in Li-ion Cell with Charging and Discharging," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, pp. A273, 2004.
- [61] K.-J. Bathe, *Finite Element Procedures: Second Edition*. s.l.: [s.n.], 2014.
- [62] G. Dhatt, E. Lefrançois, and G. Touzot, *Finite Element Method*. London: Wiley, 2013.
- [63] B. Klein, *FEM*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [64] M. Raffler *et al.*, "Finite element model approach of a cylindrical lithium ion battery cell with a focus on minimization of the computational effort and short circuit prediction," *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 605–617, 2017.
- [65] S. F. Heindl *et al.*, "Introducing an approach to predict the time-dependent mechanical, electrical and thermal behaviour of Li-ion batteries due to crash loads," in *EVS30 Symposium Stuttgart, Germany, October 9-11, 2017*.
- [66] S. F. Heindl, C. Breitfuss, C. Ellersdorfer, F. Feist, and W. Sinz, "Method for Predicting Li-Ion Cell Reactions due to Mechanical Crash Loads," Graz, 2015.
- [67] J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, P. Hagans, Y. Ding, and D. Gorsich, "Expansion of Lithium Ion Pouch Cell Batteries: Observations from Neutron Imaging," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 8, pp. A1031-A1038, 2013.
- [68] K.-Y. Oh *et al.*, "A novel phenomenological multi-physics model of Li-ion battery cells," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 447–458, 2016.

- [69] J. B. Kühnapfel, *Nutzwertanalysen in Marketing und Vertrieb*. Wiesbaden: Springer-Gabler, 2014.
- [70] T. Volck *et al.*, "Method for Determination of the Internal Short Resistance and Heat Evolution at Different Mechanical Loads of a Lithium Ion Battery Cell Based on Dummy Pouch Cells," *Batteries*, vol. 2, no. 2, pp. 8–21, 2016.
- [71] C. Knauder, "Entwicklung einer Prüfumgebung zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von lithiumbasierenden Batterien," Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2012.
- [72] S. Obermoser, "Development of a software for automated operations of a multifunctional tensile and pressure test facility," Masterarbeit, Technische Universität Graz, 2013.
- [73] D. Nimmervoll, "Untersuchung des mechanischen und thermischen Verhaltens von Klebeverbindungen zur Fixierung von Lithium-Ionen Pouch-Zellen im Batteriemodul bei mechanischer Belastung," Masterarbeit, Technische Universität Graz, 2017, in progress.
- [74] C. Breitfuss, "Analyse mechanischer Vorgänge in Li-Ionen Pouch Zellen unter Crashbelastung und deren Modellbildung in einem finite Elemente Programm," Dissertation, Technische Universität Graz, Graz, 2017, in progress.
- [75] Aluminum Association; American Society for Metals, *Aluminum: Properties and physical metallurgy*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 2010.
- [76] Total Materia, *True Stress - True Strain Curve: Part Two*. [Online] Available: www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=42.
- [77] N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, and P.-X. Thivel, "Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell," *Electrochimica Acta*, vol. 88, pp. 488–494, 2013.

A APPENDIX

Abbildung Anhang A.2-1: Realtime Controller mit verbauten Modulen	A-7
Tabelle Anhang A.1-1: Bewertungsergebnis EIS	A-2
Tabelle Anhang A.1-2: Bewertungsergebnis Innenwiderstandsmessung	A-3
Tabelle Anhang A.1-3: Bewertungsergebnis AEM	A-4
Tabelle Anhang A.1-4: Bewertungsergebnis In Situ Verfahren	A-5
Tabelle Anhang A.2-1: Messtaster Heidenhain MT12	A-6
Tabelle Anhang A.2-2: Ladegerät Institut für Elektrische Meßtechnik und Meßsignalverarbeitung	A-6
Tabelle Anhang A.2-3: Real Time Controller der Firma National Instruments	A-6
Tabelle Anhang A.2-4: Erweiterungschassis der Firma National Instruments	A-7
Tabelle Anhang A.2-5: Verwendete Module	A-7
Tabelle Anhang A.2-6: Positionsanzeige Heidenhain	A-7
Tabelle Anhang A.2-7: Kraftmessdose GTM Serie K	A-8
Tabelle Anhang A.2-8: Zyklisierer BioLogic VMP3	A-8
Tabelle Anhang A.2-9: Hydraulische Presse PRESTO420	A-8

A.1 Bewertung der Messmethoden

Im Folgenden soll dargelegt werden, wie sich die Punktezahlen bei der Bewertung der verschiedenen Messmethoden ergeben haben. Die Kategorie Kosten wurde dabei subjektiv im Vergleich zu den jeweils anderen Messmethoden bewertet, da in diesem Bereich keine Angaben gefunden wurden.

A.1.1 Bewertung Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Tabelle Anhang A.1-1: Bewertungsergebnis EIS

Bewertungskriterium	Bewertung	Begründung
1. Kosten	3	-
2. Aufwand		
2.1 Vorbereitung	5	Keine Vorbereitungen notwendig
2.2 Dauer Messung	2	Je nach gewünschtem Frequenzband lange Messdauern
2.3 Einarbeitung Messgeräte	3	Gültige Ergebnisse nur in Kleinsignalbereich; Wissen über Kramers-Kronig Transformation notwendig [43]
2.4 Ergebnisauswertung	2	Große Datenmenge
3. Informationsgehalt Ergebnisse		
3.1 Aussagekraft über Schädigung	5	Änderung Innenwiderstand messbar [35]; SOH-Zustand ermittelbar [54]
3.2 Weitere Informationen	5	Ergebnisse enthalten Daten über physikalische Phänomene [36]
4. Fehlerquellen		
4.1 Messkette	4	Messaufbau beeinflusst Ergebnis (z.B. Kabellänge wirkt sich auf induktiven Teil aus [36])
4.2 Äußere Einflüsse auf Messung	2	Einflussgrößen: Temperatur, SOC, SOH, Anregungsparameter, Short Time History (siehe Kapitel 2.6.2)
4.3 Störempfindlichkeit	3	Äußere Einflussfaktoren müssen mitgemessen werden, da sonst keine Aussagen getroffen werden können

A.1.2 Bewertung Innenwiderstandsmessung

Tabelle Anhang A.1-2: Bewertungsergebnis Innenwiderstandsmessung

Bewertungskriterium	Bewertung	Begründung
1. Kosten	5	-
2. Aufwand		
2.1 Vorbereitung	5	Keine Vorbereitungen notwendig
2.2 Dauer Messung	5	Schnelle Messung, da nur ein Stromsprung notwendig [35]
2.3 Einarbeitung Messgeräte	5	Definition von Stromsprung
2.4 Ergebnisauswertung	5	Simple Berechnungen [37]
3. Informationsgehalt Ergebnisse		
3.1 Aussagekraft über Schädigung	2	Änderungen nur gering (siehe Kapitel 5.2.15.2.2)
3.2 Weitere Informationen	3	Abschätzung von SOC [37] oder Alterung [35]
4. Fehlerquellen		
4.1 Messkette	2	Kabellänge beeinflusst Innenwiderstand, grobe Auswertungsfehler möglich [35]
4.2 Äußere Einflüsse auf Messung	2	Einflussgrößen: Temperatur, SOC, SOH, Strompuls, Short Time History (siehe Kapitel 2.6.1)
4.3 Störempfindlichkeit	4	Sehr kurze Messdauer mit relativ großen Antwortgrößen reduzieren Störempfindlichkeit

A.1.3 Bewertung Acoustic Emission Monitoring

Tabelle Anhang A.1-3: Bewertungsergebnis AEM

Bewertungskriterium	Bewertung	Begründung
1. Kosten	5	-
2. Aufwand		
2.1 Vorbereitung	3	Anbringungspunkt Piezo-Sensor
2.2 Dauer Messung	5	Online Messung (siehe z.B. [57])
2.3 Einarbeitung Messgeräte	5	Sensoren anbringen und Treshold Value festlegen (siehe z.B. [77])
2.4 Ergebnisauswertung	3	Clustern der Messpunkte notwendig [57]
3. Informationsgehalt Ergebnisse		
3.1 Aussagekraft über Schädigung	4	Partikelbrüche in Aktivschicht detektierbar [56]
3.2 Weitere Informationen	3	SEI Bildung kann dokumentiert werden [57] SOH Abschätzung möglich [57]
4. Fehlerquellen		
4.1 Messkette	2	Große Verstärkung notwendig [57]
4.2 Äußere Einflüsse auf Messung	2	Externe Schwingungen beeinflussen das Ergebnis Piezo Sensoren zusätzlich temperatursensibel
4.3 Störempfindlichkeit	1	Externe Schwingungen beeinflussen das Ergebnis

A.1.4 Bewertung In-Situ Verfahren

Tabelle Anhang A.1-4: Bewertungsergebnis In Situ Verfahren

Bewertungskriterium	Bewertung	Begründung
1. Kosten	1	-
2. Aufwand		
2.1 Vorbereitung	1	Komplizierte Systeme
2.2 Dauer Messung	1	Meist nur offline Messungen möglich
2.3 Einarbeitung Messgeräte	1	Sehr komplexe Systeme
2.4 Ergebnisauswertung	2	Große, räumliche Datenmenge
3. Informationsgehalt Ergebnisse		
3.1 Aussagekraft über Schädigung	4	Schädigung kann genau untersucht werden
3.2 Weitere Informationen	3	Keine elektrischen Kenngrößen ableitbar
4. Fehlerquellen		
4.1 Messkette	5	Hohe Messgenauigkeit
4.2 Äußere Einflüsse auf Messung	4	Kaum äußere Einflussgrößen
4.3 Störempfindlichkeit	4	Kaum äußere Einflussgrößen

A.2 Messgeräte

A.2.1 Messtaster Heidenhain MT 12

Tabelle Anhang A.2-1: Messtaster Heidenhain MT12

Hersteller	Heidenhain
Produkt	MT 12
Produkt ID	243602-06
Messverfahren	inkremental
Systemgenauigkeit	0,5 μm
Messlänge	12 mm

A.2.2 Ladegerät

Tabelle Anhang A.2-2: Ladegerät Institut für Elektrische Meßtechnik und Meßsignalverarbeitung

Hersteller	Institut für Elektrische Meßtechnik und Meßsignalverarbeitung
Produkt	Hochstrom-Batterieprüfstand
Programme	frei programmierbar
Anstiegszeit	1 ms
Ladestrom	1500 A
Entladestrom	1400 A
Spannung	bis zu 80 V

A.2.3 Real Time Controller

Tabelle Anhang A.2-3: Real Time Controller der Firma National Instruments

Hersteller	National Instruments
Produkt	NI cRIO-9082
CPU	Dual-Core-CPU (1,33 GHz)
Arbeitsspeicher	2 GB DRAM
Speicher	32 GB
FPGA	Virtex-5-LX150
Slotanzahl	8 Slots

Tabelle Anhang A.2-4: Erweiterungschassis der Firma National Instruments

Hersteller	National Instruments
Produkt	NI-9157
FPGA	Virtex-5-LX85
Slotanzahl	14 Slots

Tabelle Anhang A.2-5: Verwendete Module

Hersteller	National Instruments
Synchronisationsmodul	NI-9469
Digitalmodul	NI-9401
Spannungseingangsmodul	NI-9220
Temperaturmessmodul	NI-9213
Dehnungs-/Brückenmessmodul	NI-9237



Abbildung Anhang A.2-1: Realtime Controller mit verbauten Modulen

A.2.4 Positionsanzeige Heidenhain ND 780

Tabelle Anhang A.2-6: Positionsanzeige Heidenhain

Hersteller	Heidenhain
Produkt	ND 780
Eingänge	3 x 1 V _{SS} oder 11 μ ASS; Sub-D-Buchse 15-polig
Eingangsfrequenz	< 100 kHz
Datenschnittstelle	V.24/RS-232-C 300 bis 115 200 Baud

A.2.5 Kraftmessdose 25 kN

Tabelle Anhang A.2-7: Kraftmessdose GTM Serie K

Hersteller	GTM
Serie	K
Seriennummer	60295
Nennlast	25 kN
Nennkennwert	2 mV/V
Linearitätsabweichung	0,02 %
Hysterese	0,02 %

A.2.6 Zyklisierer

Tabelle Anhang A.2-8: Zyklisierer BioLogic VMP3

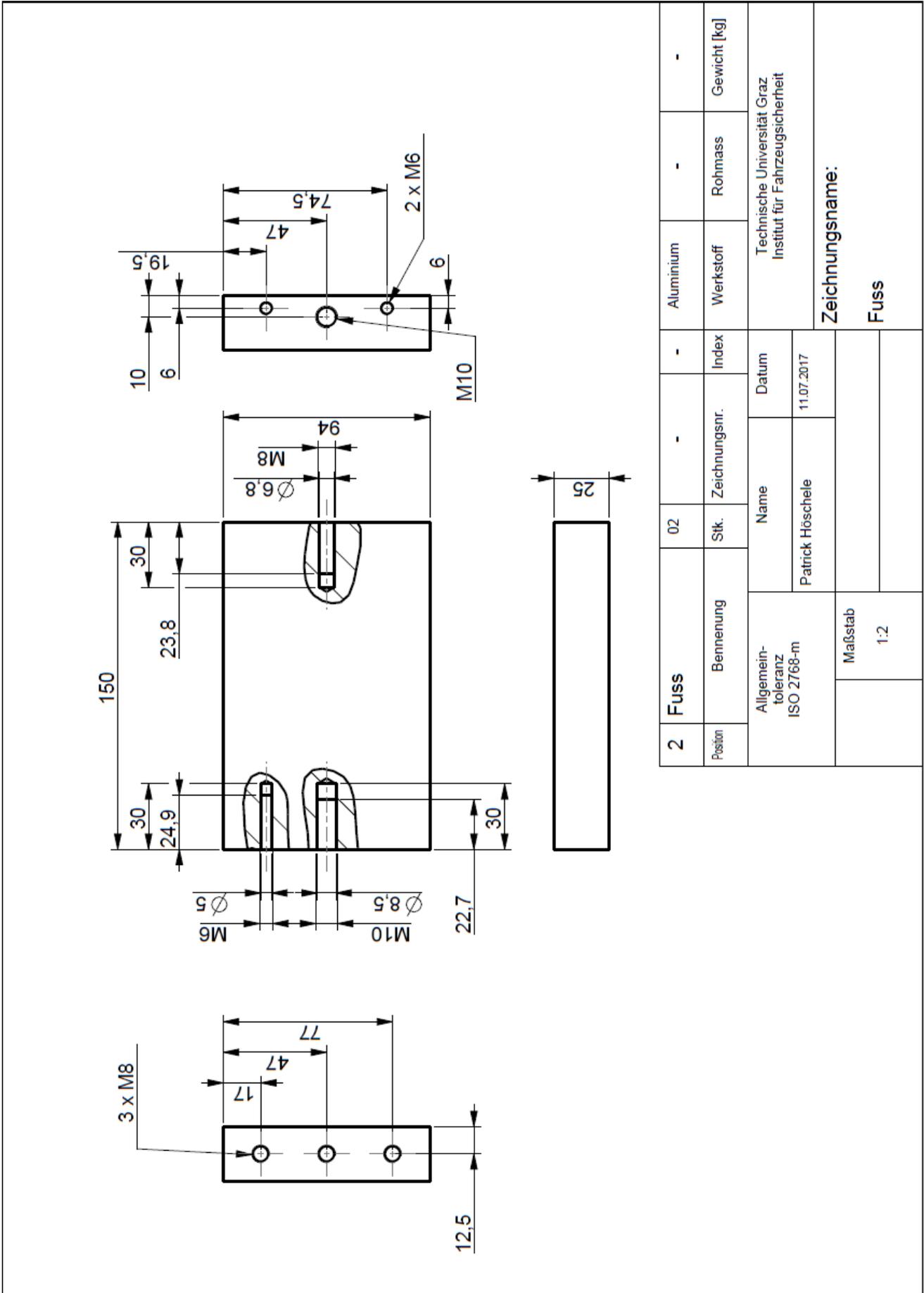
Hersteller	BioLogic
Serie	VMP3
Lade-/Entladestrom	10 μ A bis 400 mA
Strom Auflösung	760 pA
Spannungsbereich	-20 bis 20 V
Spannung Auflösung	5 μ V
EIS Messung	10 μ Hz bis 1 MHz

A.2.7 Hydraulische Presse

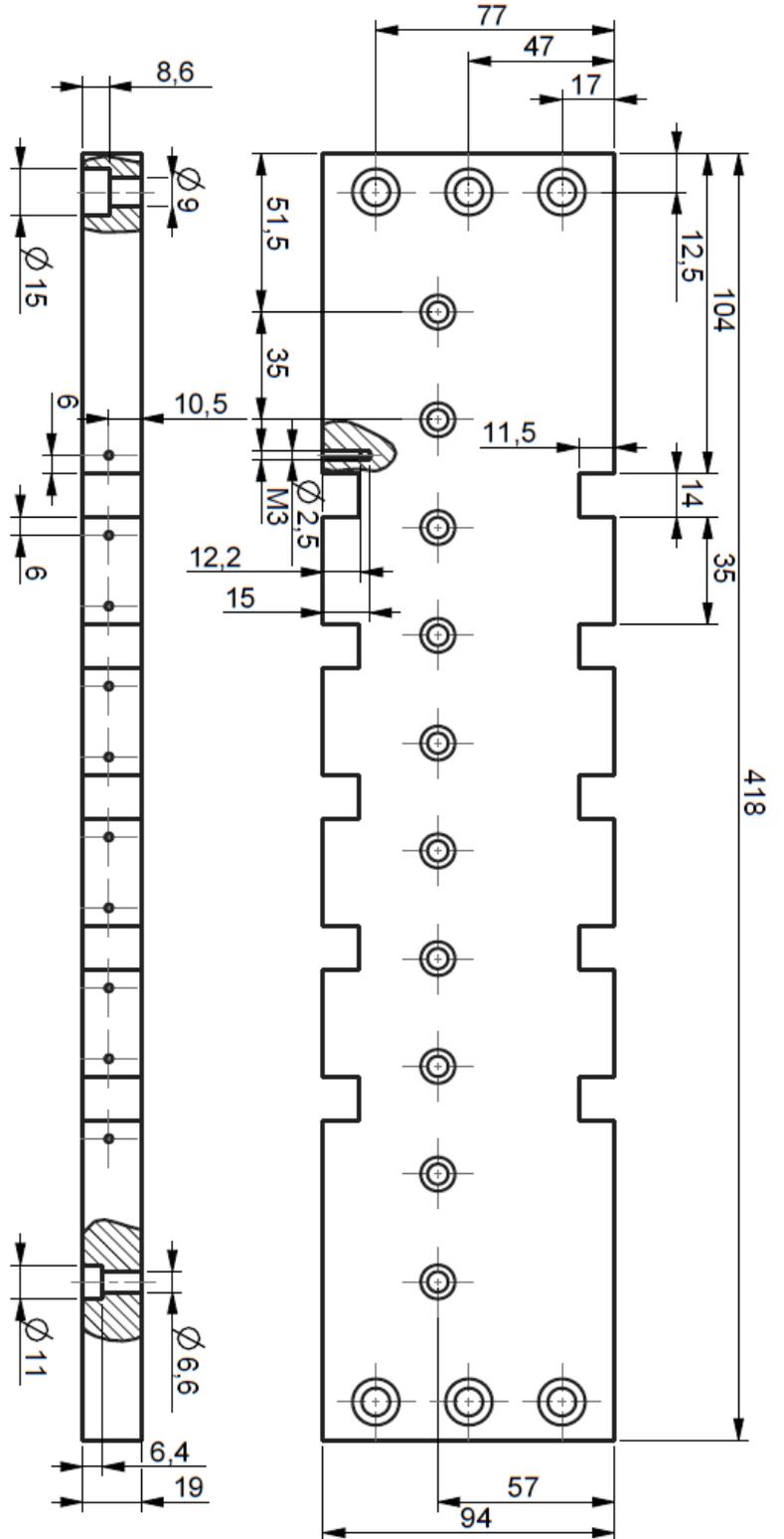
Tabelle Anhang A.2-9: Hydraulische Presse PRESTO420

Hersteller	Institut für Fahrzeugsicherheit
Bezeichnung	PRESTO420
Max. Kraft	420 kN
Max. Hub	400 mm
Min. Hubgeschwindigkeit	0,1 mm/s
Max. Hubgeschwindigkeit	6,4 mm/s
Kraftmessdose	NI-9237 Modul mit 4 Kanälen
Temperaturmessung	NI-9213 Modul mit 16 Kanälen
Spannungsmessung	NI-9229 (max. 60V) und 4x NI-9229 (max. 10V) Module

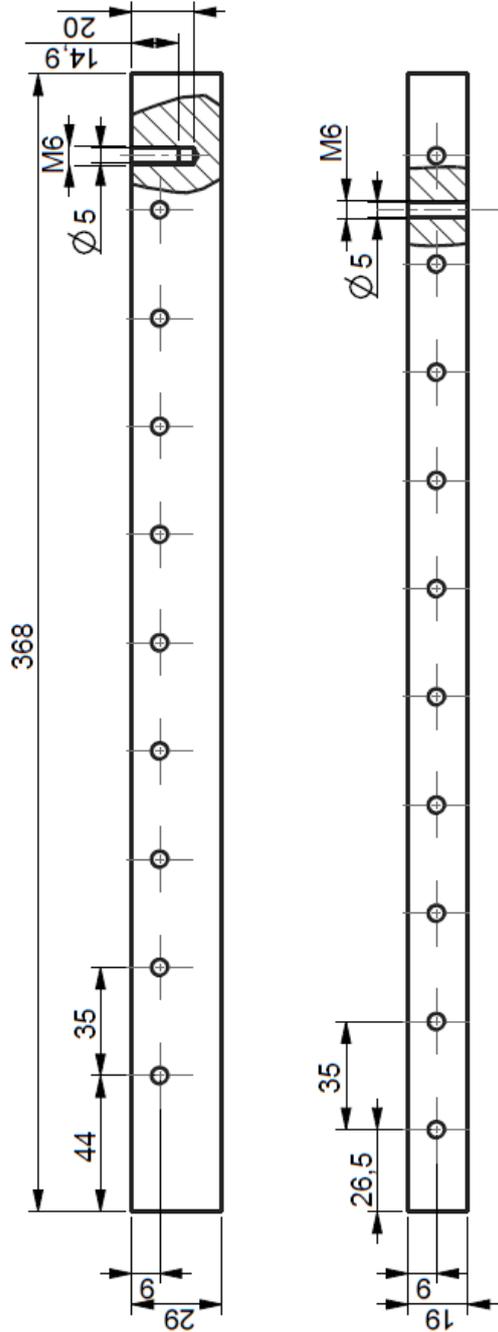
A.3 Fertigungszeichnungen – freies Swelling



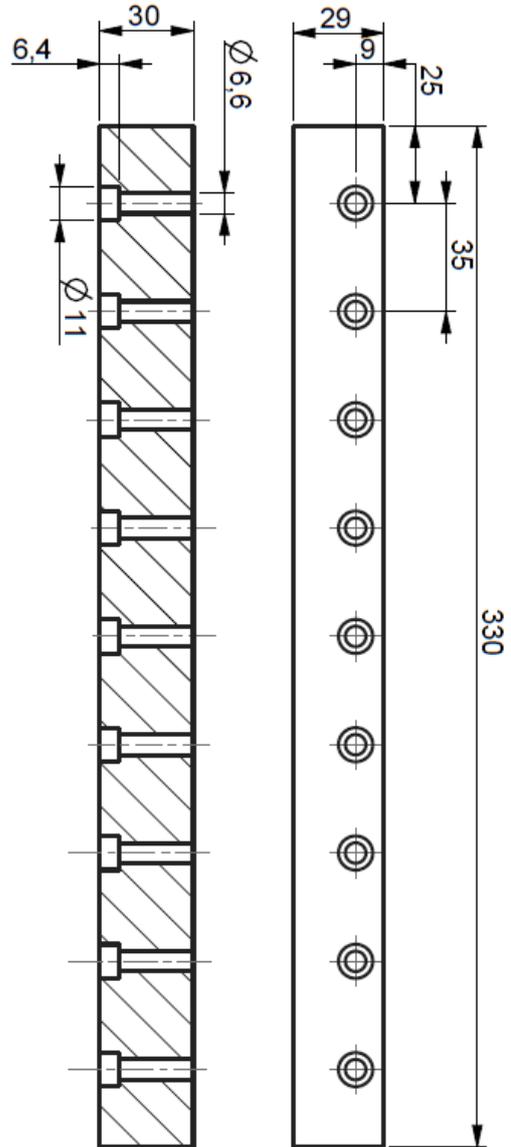
2	Fuss	02	-	-	Aluminium	-	-
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Name	Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
Maßstab 1:2		Patrick Hörschele	11.07.2017	Zeichnungsname: Fuss			



3	Querteil	01	-	-	Aluminium	-	-	
								Position
Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Name		Datum	Zeichnungsname: Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
Maßstab		Patrick Höschel		11.07.2017				
1:2								

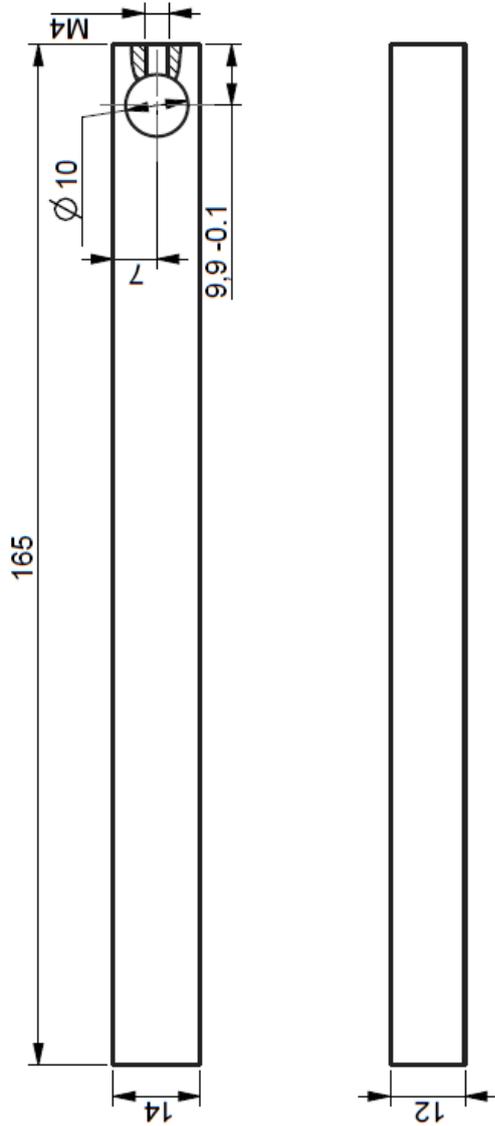


4	Schraubenquerteil	01	-	-	-	Aluminium	-	-	-
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Datum	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit
Allgemeintoleranz ISO 2768-m		Maßstab 1:2		Zeichnungsname: Schraubenquerteil					

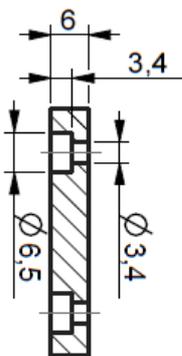
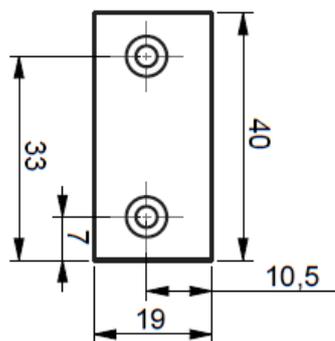


6	Horizontale Platte Oben	01	-	-	Aluminium	-	-	
								Position
Allgemein-toleranz ISO 2768-m		Name		Datum		Zeichnungsname: Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
Maßstab 1:2		Patrick Höschle		14.07.2017				
Horizontale Platte Oben								

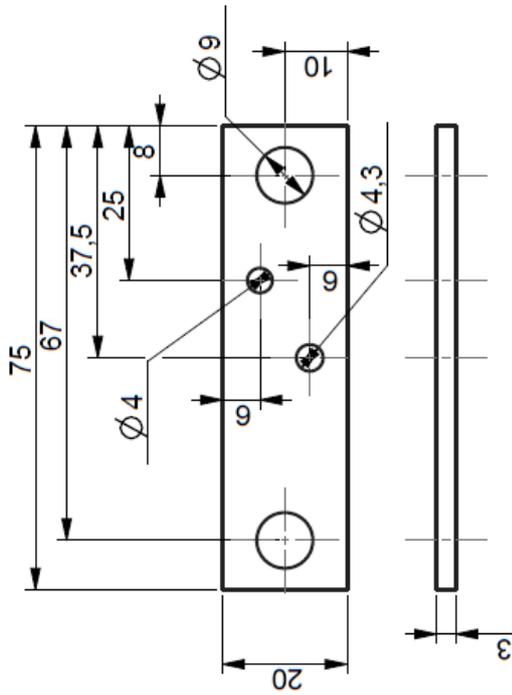
Appendix



9	Halter	02	-	-	-	-	Aluminium	-	-
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]		
	Allgemein- toleranz ISO 2768-m	Name	Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit					
		Patrick Höschele	11.07.2017						
	Maßstab 1:1	Zeichnungsname: Halter							

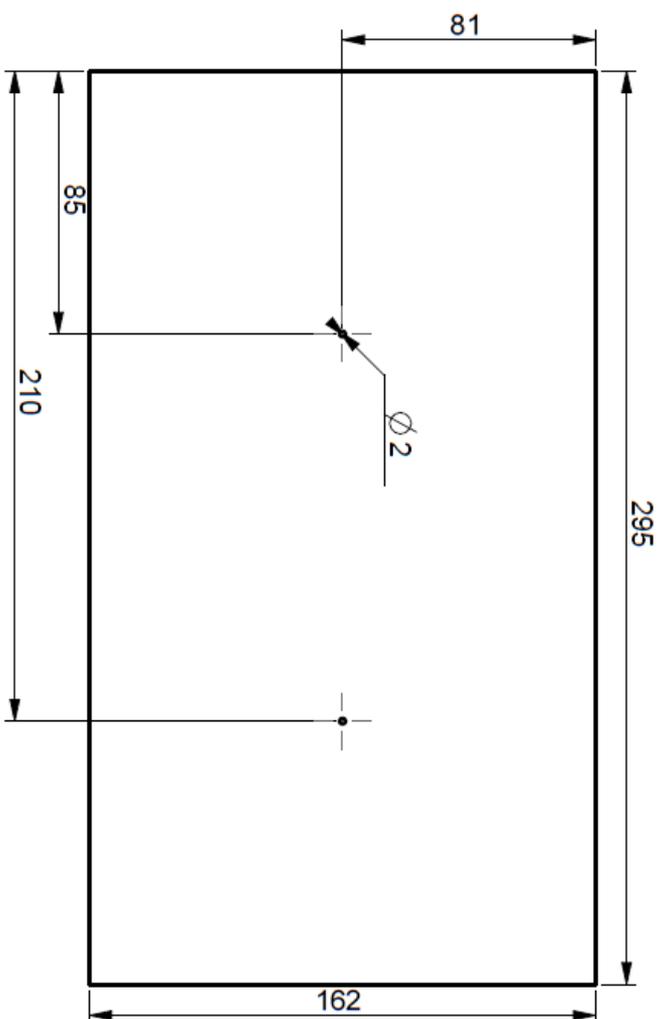
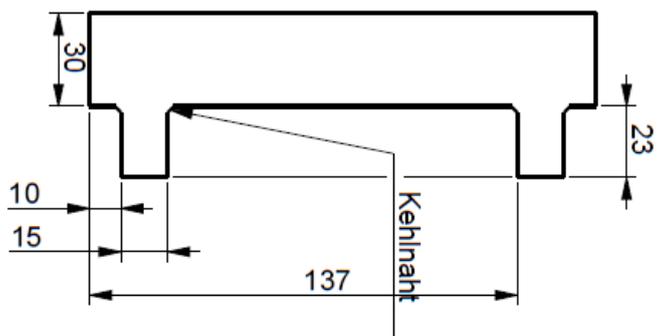


10	Halter Klemmer	02	-	-	Aluminium	-	-
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemein- toleranz ISO 2768-m		Name		Datum	Zeichnungsname: Halter Klemmer Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
Maßstab 1:1		Patrick Hoschele		11.07.2017			

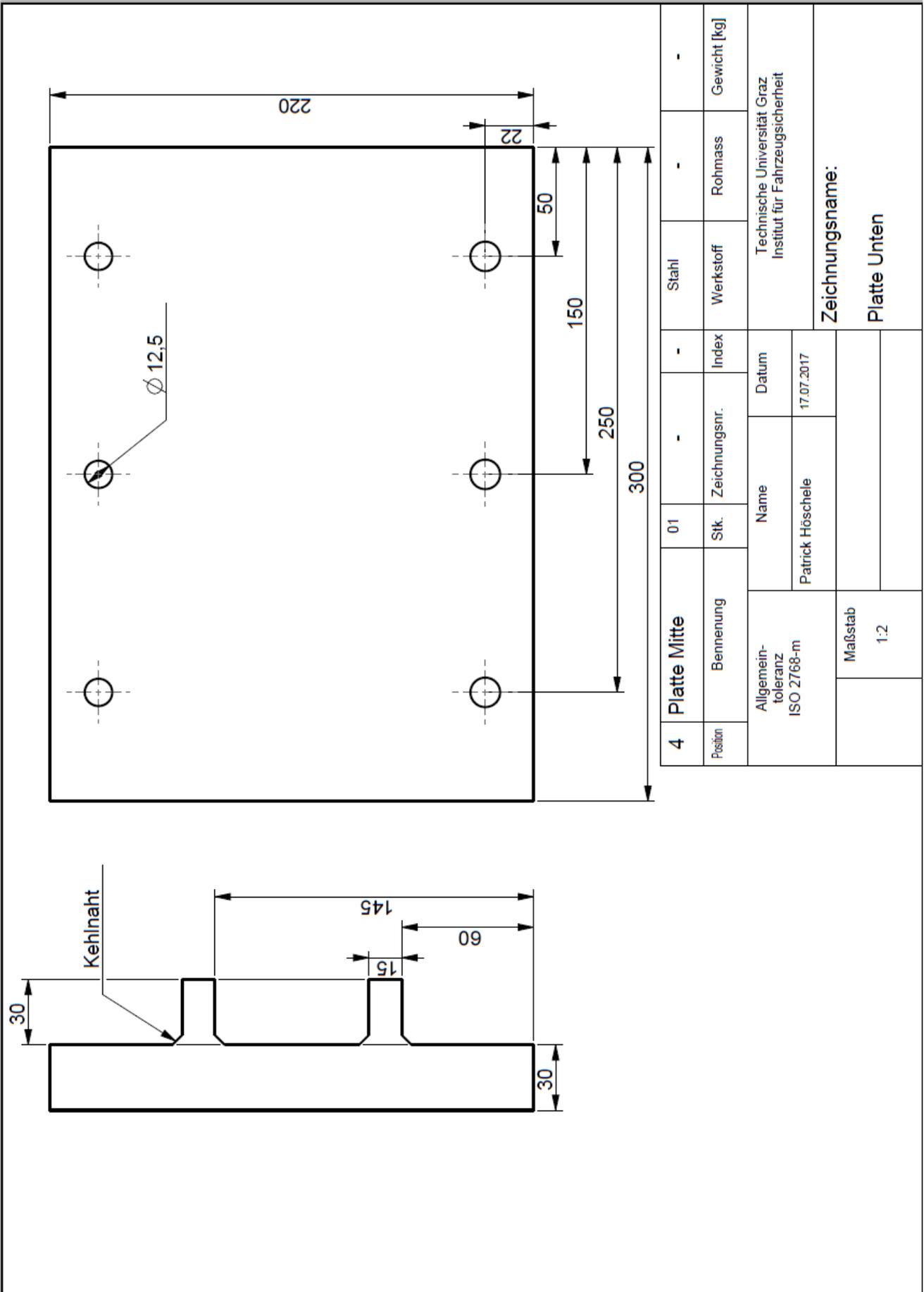


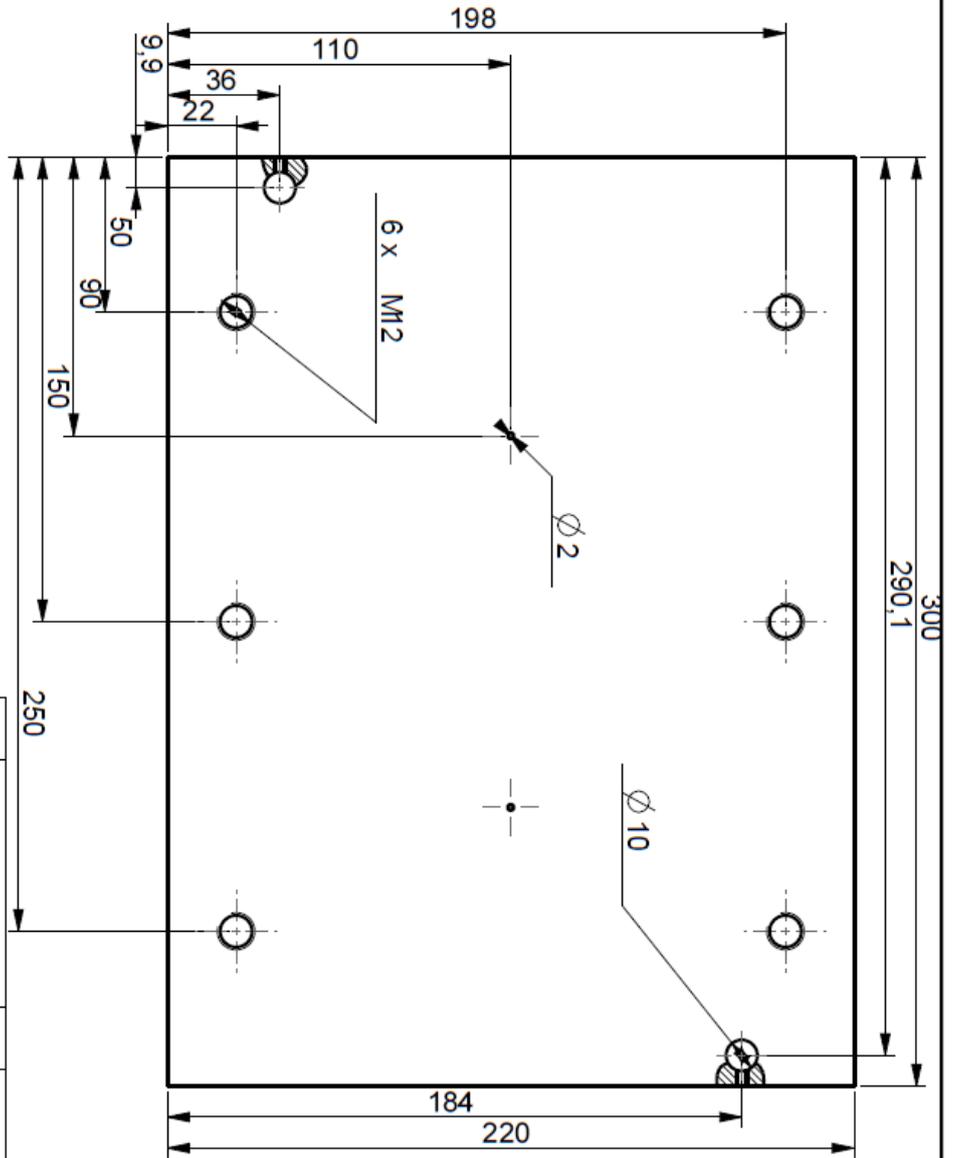
11	Spannungsklemme	04	-	-	-	Aluminium	-	-
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]	
	Allgemein- toleranz ISO 2768-m	Name		Datum	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit			
		Patrick Höschele		11.07.2017				
	Maßstab	Zeichnungsname: Spannungsklemme						
	1:1							

A.4 Fertigungszeichnungen – eingespanntes Swelling



2	Platte Mitte	01	-	-	Stahl	-	-
Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
Allgemein- toleranz ISO 2768-m		Name		Datum	Zeichnungsname:		
		Patrick Höschele		17.07.2017	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit		
Maßstab		Platte Mitte					
1:2							





250

5

Position	Benennung	Stk.	Zeichnungsnr.	Index	Werkstoff	Rohmass	Gewicht [kg]
5	Platte Oben	01	-	-	Stahl	-	-

Allgemein- toleranz ISO 2768-m	Name	Datum	Zeichnungsname:	
			Patrick Höschle	17.07.2017

Maßstab	Technische Universität Graz Institut für Fahrzeugsicherheit
1:2	