



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Experimentelle mechanische Untersuchung der Eigenschaften von Lithium-Ionen Batterien

Diplomarbeit
Gregor Glanz

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Vorwort

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer, Ass. Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Florian Toth bedanken, welcher mich während dieser Arbeit von Anfang an unterstützt hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei dem AIT Austrian Institute of Technology, welches mir im Rahmen meiner Anstellung, ermöglicht hat, diese Masterarbeit zu verfassen. Vor allem möchte ich mich hiermit bei meinem Firmenbetreuer Dipl. Ing. Dr. techn. Hartmut Popp, bedanken, welcher mein Interesse an diesem Themenbereich geweckt hat und immer für spannende Diskussionen und Anregungen zur Stelle war.

Weiters möchte ich mich auch bei allen anderen Kollegen vom Electric Vehicle Technologies Team bedanken, welche mir immer zur Seite gestanden sind und ein wunderbares Arbeitsklima ermöglichen.

Schlussendlich gilt mein Dank meiner Familie, welche mich über die Jahre meiner Ausbildung immer unterstützt und motiviert hat.

Diese Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft unter dem Förderprogramm *Mobilität der Zukunft* mit den dazugehörigen Forschungsprojekt *MOGLI* (Nr. 879610) ermöglicht. Der Autor möchte hiermit seine Dankbarkeit für diese finanzielle Unterstützung ausdrücken.



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN



DIPLOMARBEIT

Experimentelle mechanische Untersuchung der Eigenschaften von Lithium-Ionen Batterien

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung
des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
unter der Leitung von

Assistant Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Florian Toth
Institut für Mechanik und Mechatronik, E325-03

in Kooperation mit
AIT Austrian Institute of Technology GmbH

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
von

Gregor Glanz
01326960
St. Veit Gasse 52/1/4
1130 Wien

Wien, am 26. Jänner 2022

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	3
2.1 Aufbau und Funktionsweise von LIB	3
2.1.1 Kathode	5
2.1.2 Anode	7
2.1.3 Elektrolyt	8
2.1.4 Bauformen	9
2.1.4.1 Knopfzellen	9
2.1.4.2 Zylindrische Zellen	9
2.1.4.3 Prismatische Zellen	10
2.1.4.4 Pouch-Zellen	10
2.2 Zyklieren von LIB	12
2.2.1 C-Rate/ C-Koeffizient	12
2.2.2 Constant Current (CC)-Methode	12
2.2.3 Constant Voltage (CV)-Methode	12
2.2.4 Constant Current Constant Voltage (CCCV)-Methode	13
2.2.5 State of Charge und State of Health	14
2.3 Analyse von Werkstoffen mittels Ultraschall	16
2.3.1 Wellenarten und Wellenausbreitung	20
2.4 Bestimmung des E-Moduls von Werkstoffen	26
3 Experimentelle mechanische Bestimmung der Eigenschaften von LIB	28
3.1 Versuchsaufbau und verwendetes Equipment bei der Bestimmung der TOF	28
3.2 Validierung der TOF-Messungen anhand von Acrylglas	34
3.2.1 Bestimmung der TOF an Acrylglas	34

3.3	Bestimmung der TOF einer LIB	41
3.3.1	TOF bei verschiedenen Ladezuständen (SOCs)	46
3.3.2	TOF bei verschiedenen C-Raten	49
3.4	Versuchsaufbau und verwendetes Equipment bei der Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB	53
3.5	Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB	57
3.6	Ergebnisse der Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB	66
3.6.1	Homogenisierter E-Modul bei verschiedenen C-Raten	68
3.6.2	Homogenisierter E-Modul bei verschiedenen Ladezuständen	71
4	FEM-Simulation der Time of Flight	72
4.1	Simulation mit openCFS	73
4.2	Validierung des Modells anhand einer Acrylglasplatte	78
4.3	Simulation der TOF einer LIB	87
5	Diskussion der Ergebnisse	93
5.1	Vergleich der gemessenen und simulierten TOF einer LIB	93
6	Zusammenfassung	99
	Literatur	101
	Abbildungsverzeichnis	108
	Tabellenverzeichnis	111

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch nicht zerstörerische mechanische Methoden, die sich verändernden mechanischen Eigenschaften einer Lithium-Ionen Batterie (LIB) während eines Lade- und Entladevorgangs zu bestimmen und aufzuzeigen. In dieser Arbeit, wurden zwei verschiedene nicht zerstörerische experimentelle Versuche durchgeführt, um einerseits den homogenisierten Elastizitätsmodul (E-Modul) und andererseits die Time-of-Flight (TOF) einer LIB zu bestimmen.

Dazu wird ein Versuchsaufbau zur Bestimmung des homogenisierten E-Moduls errichtet. Die wesentliche Grundannahme, welche bei diesem Versuch getroffen wurde, ist, dass es sich bei der LIB um einen homogenen, isotropen Körper handelt. Diese ist notwendig, um den dadurch homogenen E-Modul anhand des Versuchsaufbaus bestimmen zu können. Dieser ist ähnlich zu einem 2-Punkt-Biegeversuch aufgebaut, in welchem die Batterie, wie ein einseitig eingespannter Kragträger, befestigt wird. Konstante Gewichte werden auf der freien Seite der Batterie platziert und die Durchbiegung mittels eines Triangulationssensors gemessen. Die Messungen werden mit verschiedenen Gewichten, verschiedenen Ladezuständen und unterschiedlichen Laderaten durchgeführt. Dadurch wird sichergestellt, dass das Verhalten der Batterie für reale Bedingungen bestmöglich nachgebildet wird. Anhand der gemessenen Durchbiegung, kann der homogenisierte E-Modul einer LIB berechnet werden. Bei dem zweiten Versuch handelt es sich um Ultraschallmessungen, bei welchen zwei Piezoelemente auf der LIB befestigt werden. Mit Hilfe dieser Messung wird die TOF an der LIB bestimmt, um somit ebenfalls die sich verändernden mechanischen Eigenschaften, während des Zyklierens aufzuzeigen. Dafür werden auch die Zustände wie Ladezustand und Lade- bzw. Entladerate variiert. Einige Messungen der TOF an LIB sind bereits in der Literatur zu finden, jedoch sind diese auf ein kleines Frequenzspektrum des gesendeten Signals beschränkt. Deswegen beschäftigt sich diese Arbeit auch mit der am besten geeigneten Frequenz für die ausgewählten Piezoelemente.

Herkömmliche Verfahren, welche man für die Bestimmung des E-Moduls einsetzt, sind bei einer LIB aufgrund der Gefahren (Brand, Austritt von Gasen), nicht durchführbar. Aus diesem Grund, wurde eine Finite Elemente Methoden (FEM) Simulation durchgeführt. Diese widerspiegelt den Versuchsaufbau der TOF-Messung. Das Ziel dieser Simulation ist es, die Wellenausbreitung in der LIB zu simulieren, um somit die TOF bestimmen zu können. Als Simulationsparameter wurden hierfür die zuvor bestimmten Werte des

homogenisierten E-Moduls verwendet. Dieser ist ein notwendiger mechanischer Parameter für diese Simulation. Durch den Vergleich der gemessenen und simulierten TOF ist es möglich, den bestimmten homogenisierten E-Modul zu validieren.

Am Ende dieser Arbeit wurde nicht nur der homogenisierte E-Modul einer LIB bestimmt und validiert, sondern es entstand ebenfalls ein FEM-Modell, welches die Charakteristiken der TOF-Messungen bei zwei verschiedenen Stromraten nachbilden kann. Die Abweichungen zwischen der simulierten und gemessenen TOF betragen, abhängig von der Stromrate 13.3% bzw. 25.8% . Das erstellte FEM-Modell kann somit als Anhaltspunkt für zukünftige Messungen und auch als Ausgangspunkt für weitere Simulationen genutzt werden.

Abstract

The goal of this work is to determine and visualize through non-destructive mechanical methods, the change of the mechanical properties of a lithium-ion battery (LIB) during a charge and discharge process. In this work, two different non-destructive experimental methods were performed to determine, on the one hand the homogenized Young's modulus and on the other hand the time-of-flight (TOF) of a LIB.

Therefore a test setup was created to determine the homogenized Young's modulus of a LIB. The essential assumption made in this experiment, is that the LIB consists of a homogeneous, isotropic material. This is necessary in order to be able to determine the therefore so called homogenized Young's modulus on the basis of this test setup. It is similar to a 2-point bending test in which the battery is fixed, by being clamped on one side, like a cantilever beam. On the unclamped side, weights are placed, which cause an elastic deflection of the LIB, which is constantly measured with a triangulation sensor, while the LIB is charged and discharged at different currents. This ensures that the behavior of the LIB is replicated as best as possible for real conditions. Based on these deflection measurements, the homogenized Young's modulus of a LIB can be calculated.

The second non-destructive approach is ultrasonic testing in which two piezo elements are mounted on the LIB. With this experimental setup it is possible to determine the TOF and to display the change of the mechanical properties during cycling. Also in this experiment, the state of charge and the charge and discharge rate are varied. Measurements regarding the TOF on LIBs can already be found in literature, but these are limited to a small frequency spectrum of the transmitted signal. Therefore, one focus of this work was also to determine the most suitable attenuation frequency of the selected piezoelectric elements.

Conventional methods, which are usually used to determine the Young's modulus, are not feasible for a LIB due to safety reasons like gas evolution and fire. For this reason, a finite element method (FEM) simulation was performed. The aim of it is to visualize the wave propagation in the LIB in order to determine the TOF. For this purpose, the previously determined values of the homogenized Young's modulus were used as simulation parameters. This is a necessary mechanical parameter for this simulation. By comparing the measured and simulated TOF, it is possible to validate the experimentally determined homogenized Young's modulus.

At the end of this work, not only the homogenized Young's modulus of a LIB has been determined and validated, but also a FEM model has been developed, which can recreate the characteristics of the TOF measurements. The mean deviation between the measured and simulated TOF, dependent on the used current, are 13.3% and 25.8%. This model can be used as a reference for future measurements and as a starting point for further simulations.

Kapitel 1

Einleitung

Lithium-Ionen Batterien (LIB) sind seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts auf dem Markt erhältlich. Bei den ersten Zellen, handelt es sich hierbei um so genannte primäre (nicht wiederaufladbare) Batterien. Im Jahre 1991 wurde von Sony die erste sekundäre (wiederaufladbare) Batterie vorgestellt, mit welcher eine Revolution der Batterietechnologie stattfand. Bei dieser LIB wurde amorpher Kohlenstoff als Anodenmaterial und Lithium-Cobalt-oxid als Kathodenmaterial verwendet. Seit diesem Zeitpunkt wird intensivst an unterschiedlichen Aktivmaterialien und deren Zusammensetzung geforscht, weshalb LIB über diesen Zeitraum ständig verbessert wurden und auch zukünftig verbessert werden.

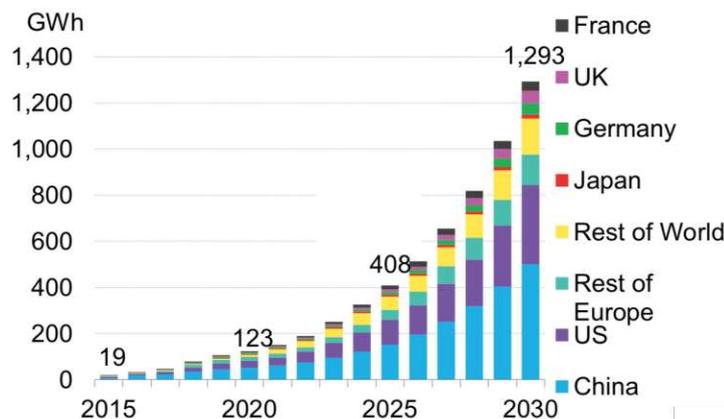


Abbildung 1.1: Bedarf an LIB in GWh für elektrische Fahrzeuge. Abbildung übernommen von [1].

Zu Beginn fanden LIB überwiegend Einsatz in mobilen Geräten wie, Mobiltelefonen, Notebooks und Elektrowerkzeugen. Dies ist nach wie vor der Fall, jedoch dominieren LIB heutzutage auch fast alle anderen Gebiete, wo elektrische Energiespeicher benötigt werden. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte in der Weiterentwicklung von LIB, bezüglich der Leistung und Kosten erzielt [2]. Unter anderem ist dies ein wesentlicher Grund, weshalb zurzeit, als auch zukünftig, die fossilen Energiespeicher in Fahrzeugen

durch LIB ersetzt werden. In Abbildung 1.1 ist der steigende Bedarf an LIB in GWh für elektrische Fahrzeuge ersichtlich. Aufgrund der Verwendung von LIB in Fahrzeugen, spielen nicht nur die Zell-internen Zustände wie der Ladezustand oder der Gesundheitszustand, sondern auch die mechanische Parameter, welche Abhängig von den internen Zuständen einer LIB sind, eine immense Rolle. Diese mechanischen Parameter, welche in dieser Arbeit ermittelt und sich abhängig vom Zustand der LIB ändern, können unter anderem eine wesentliche Hilfe für das Design von Batteriemodulen und dem Konstruktionsprozess von elektrischen Fahrzeugen sein.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

2.1 Aufbau und Funktionsweise von LIB

LIB bestehen, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, aus einer positiven Elektrode (Kathode) und einer negativen Elektrode (Anode). Zwischen diesen beiden Elektroden, welche sich aus dem Stromableitern und dem darauf aufgebrachtten Aktivmaterial zusammensetzen, befindet sich der ionenleitende Elektrolyt. Mit Hilfe des Elektrolyts ist es möglich, dass die Lithium-Ionen von der einen Elektrode zu der Anderen transportiert werden können. Der letzte Bestandteil einer LIB ist der Separator, welcher eine elektrische Trennung zwischen Anode und Kathode ermöglicht. Eine genauere Beschreibung der verwendeten Materialien ist in den Kapiteln 2.1.1 - 2.1.3 erklärt.

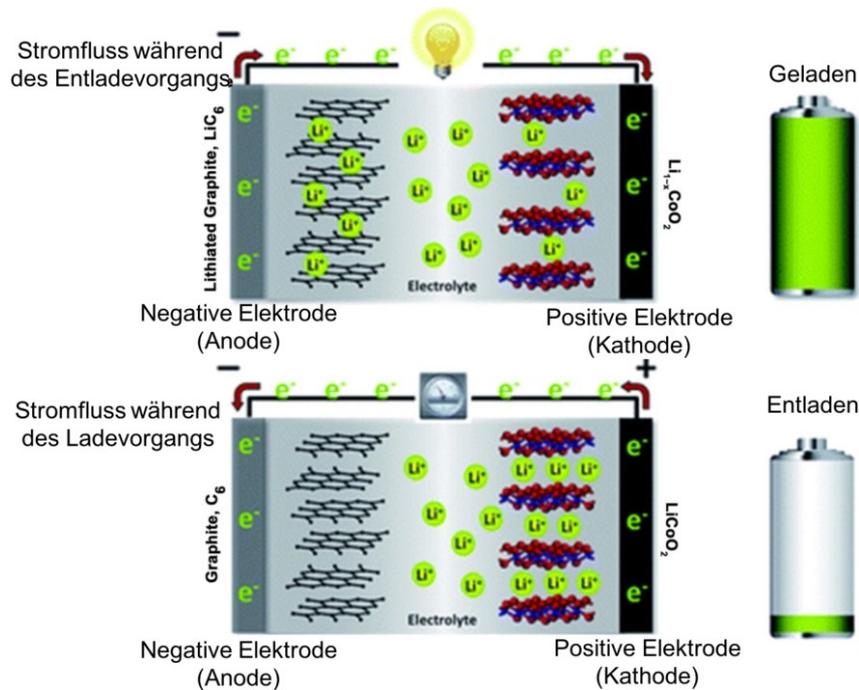


Abbildung 2.1: Funktionsweise einer LIB erklärt anhand einer Li_xC_6 Anode und einer $Li_{1-x}CoO_2$ Kathode. Abbildung übernommen von [3].

Wie der Name bereits verrät, sind bei LIB, Lithium-Ionen das aktive Element. Diese werden beim Laden bzw. Entladen als Gastatome in dem Wirtsgitter der jeweiligen Elektrode gespeichert bzw. herausgelöst. Dieser Prozess des Ein- bzw. Auslagerns in das Aktivmaterial wird auch Interkalation bzw. Deinterkalation genannt [4]. In Abbildung 2.1 ist sowohl der Lade- als auch der Entladevorgang einer LIB zu sehen. Die verwendeten Materialien, der in Abbildung 2.1 dargestellten Batterie, sind für die Kathode ein Übergangsmetalloxid $LiCoO_2$ und für die Anode, das derzeit am häufigsten verwendete Anodenmaterial, Graphit. Beim Entladevorgang (Abbildung 2.1 unten) geben die Lithiumatome, welche in der Anode interkaliert sind, aufgrund des Potentialunterschiedes Elektronen ab, welche über den externen Stromkreis zur Kathode wandern (eingezeichnet oberhalb der Batterie). Zeitgleich wandern die sich herausgelösten (deinterkalierten) Lithium-Ionen von der Anode, durch den Elektrolyten und Separator zur Kathode und lagern sich dort erneut in dem Wirtsgitter ein (Interkalation). Beim Ladevorgang, welcher in Abbildung 2.1 oben zu sehen ist, findet der umgekehrte Vorgang statt [3]. Durch das Pendeln der Lithium-Ionen zwischen den beiden Elektroden waren LIB früher als rocking chair (Schaukelstuhl) Batterien bekannt. Dieser Name hat sich jedoch nicht durchgesetzt. Durch die große Anzahl der verschiedenen Arten von LIB, welche sich anhand der verwendeten Aktivmaterialien unterscheiden, ist es wichtig, wenn man von einer LIB spricht, diese ebenfalls zu nennen. Zum Beispiel würde man bei einer LIB, welche in Abbildung 2.1 verwendet wird, von einer LCO-Graphit LIB sprechen.

Durch die Kombination verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien, lassen sich verschiedene Eigenschaften von LIB erzeugen. Die verwendeten Materialien bewirken unter anderem das Potential, bei welchem sich die Lithium-Atome einlagern und welche spezifische Kapazität eine LIB hat [5]. Abhängig von der Anwendung sind bestimmte Zusammensetzungen der verwendeten Aktivmaterialien besser oder schlechter geeignet. Für mobile Anwendung werden deshalb andere Arten von LIB verwendet als für stationäre elektrische Energiespeicher. In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die unterschiedlichen Materialien einer LIB eingegangen und deren Eigenschaften kurz beschrieben.

2.1.1 Kathode

Die Kathode bzw. die positive Elektrode einer LIB besteht typischerweise aus einem Stromableiter auf dem das Aktivmaterial aufgebracht wird. In diesem Aktivmaterial können die Lithium-Ionen bzw. die Ladungsträger gespeichert werden. Der Stromableiter ist in den meisten Fällen Aluminium. Auf die unterschiedlichen Aktivmaterialien wird in den nächsten Punkten kurz eingegangen. Ein Überblick der Vor- und Nachteile, der möglichen resultierenden Nennspannungen und die spezifische Kapazität von den verschiedenen Kathodenmaterialien ist in Tabelle 2.1 zu sehen.

Lithium-Cobalt-Oxid oder LCO

LCO ist eines der attraktivsten Kathodenmaterialien, da es eine sehr hohe spezifische Kapazität besitzt. Weiters weist dieses Material eine gute Lebensdauer und geringe Selbstentladung auf. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass dieses Material die niedrigste thermische Stabilität besitzt. Dies kann bei missbräuchlichen Umgang zu Gefahren wie Feuer und Explosionen führen. Ein weiterer wesentlicher Nachteil sind die hohen Kosten von Kobalt was dazu führt, dass LCO-Kathoden teurer als andere Aktivmaterialien sind [6]. LCO ist das zurzeit noch am häufigsten verwendete Kathodenmaterial, jedoch steigt die Verwendung von NMC in den letzten Jahren deutlich an [5].

Lithium-Mangan-Oxid-Spinel oder LMO/LMS

Zellen mit LMO-Kathoden weisen eine hohe Zellspannung auf. Diese sind auch wesentlich günstiger und umweltfreundlicher als andere Kathodenmaterialien, da die chemischen Elemente wie Kobalt oder Nickel nicht zum Einsatz kommen. Jedoch ist die spezifische Kapazität deutlich geringer als bei Kobalt basierte Kathoden. Weiters ist die Lebenszeit von diesem Kathodenmaterial relativ gering.

Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan oder NCM/NMC

Die Verwendung von NMC-Kathoden als Aktivmaterialien in Batteriezellen ist in den letzten Jahren deutlich angestiegen [5]. Der Erfolg ist auf die verwendeten Materialien Mangan und Nickel zurückzuführen. Mangan hat eine stabile Elektrodenstruktur und eine geringe Ladungsdurchtrittsspannung aber auch eine geringe spezifische Energiedichte. Nickel hingegen hat eine hohe spezifische Energiedichte jedoch besitzt dieses Material eine relativ instabile Elektrodenstruktur. Gemeinsam ergänzen sich diese Materialien jedoch gut und gleichen ihre Schwächen aus. Nickel dient als Struktur-Stabilisator und vereint

die wesentlichen Charakteristiken der beiden anderen Materialien. Deswegen wird versucht, den Nickelgehalt in NMC-Kathoden zu erhöhen und dabei den teuren Einsatz von Kobalt zu senken, um somit dieses Kathodenmaterial günstiger herstellen zu können [7]. Je nach Zusammensetzung der Kathode können Batteriezellen für hohe Kapazitäten oder hohe Entladeströme ausgelegt werden. Dadurch ist ein vielseitiger Einsatz dieses Zelltypes möglich.

Lithium-Eisen-Phosphat oder LFP

LFP-Zellen besitzen eine sehr gute thermische und chemische Stabilität und gelten deshalb als sehr sicher. Im Falle einer Überladung gibt das Material keinen Sauerstoff ab und verbrennt deshalb nicht. Der Grund dafür ist, dass der Sauerstoff im Phosphat gebunden ist und nicht in Oxid Form. Der Nachteil ist, dass sie eine geringe Zellspannung haben und deshalb auch eine niedrigere Energiedichte aufweisen. Auch die Selbstentladung ist ein weiterer Nachteil.

Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid oder NCA

Das Kathodenmaterial NCA hat eine sehr hohe spezifische Kapazität, weshalb NCA-Zellen eine relativ hohe Zellspannung aufweisen. Weiters haben Zellen mit diesem Material eine gute Lebensdauer. Deswegen verwenden viele Hersteller von elektrischen Fahrzeugen, neben NMC, dieses Kathodenmaterial. In den aktuellen Fahrzeugmodelle von Tesla werden zurzeit ausschließlich NCA-Zellen eingesetzt [8]. Ein wesentlicher Nachteil ist, dass NCA bei höheren Temperaturen (40-70°C) nicht zu vernachlässigende Kapazitätsverluste aufweist [6].

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile und Eigenschaften von LIB mit verschiedenen Kathoden Materialien. Übersetzt und zum Teil übernommen von [5].

Material Kathode	spez. Kapazität (Ah/kg)	Vorteile	Nachteile
LCO	155	häufig verwendet, hohe Zyklenanzahl	moderate thermische Stabilität
LMO	100-120	sehr gute thermische Stabilität, günstig, gute Leistung	moderate Lebensdauer, geringe Energie
NCA	180	sehr gute Energiedichte gute Lebensdauer gute Leistung	moderate thermische Stabilität, sensibel gegenüber Feuchtigkeit
NMC	160	sehr gute Kombination aller Eigenschaften	Patentprobleme
LFP	160	sehr gute thermische Stabilität und Lebensdauer gute Leistung	niedrigere Energiedichte, spezielle Fertigungsbedingungen

2.1.2 Anode

Der Stromabnehmer bei der Anode ist im Gegensatz zu der Kathode Kupfer. Das am häufigsten verwendete Material für die negative Elektrode ist Kohlenstoff (Graphit). Dies ist zurückzuführen auf die niedrigen Kosten und die hohe Verfügbarkeit dieses Materials. Es dehnt sich im Vergleich zu anderen Anodenmaterialien wie zum Beispiel Silizium beim Aufladen kaum aus. Zurzeit wird viel an unterschiedlichen Anoden Materialien geforscht, da mit diesen die Eigenschaften der Batterie wesentlich verbessert werden können. Nachfolgend sind die zwei wichtigsten Materialien genannt.

Lithium-Titan-Oxid oder LTO

LTO-Anoden sind teurer als Anoden, welche aus Graphit bestehen. Jedoch weisen diese eine sehr hohe thermische Stabilität auf. Weiters ist es möglich diese bei hohen Laderaten zu verwenden, da aufgrund des hohen Potentials dieses Materials, sich kaum Dendriten bilden. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist, dass Zellen mit LTO eine hohe Lebensdauer aufweisen. Aufgrund dieser Eigenschaften wird dieses Kathodenmaterial vor allem in so genannten High-Power Anwendungen, bei welchen hohe Stromraten notwendig sind, verwendet [6].

Silizium

Silizium gilt als eines der am vielversprechendsten Materialien für die Zukunft von LIB. Der wesentliche Grund dafür ist die sehr hohe Energiedichte dieses Materials. Die theoretische spezifische Kapazität ist bis zu zehnmal so groß wie bei Graphit [9]. Dementsprechend wird auch sehr stark an diesem Material geforscht, um Zellen mit diesem Anodenmaterial auf den Markt bringen zu können. Das wesentliche Problem bei diesem Material ist, dass dieses sehr großen Volumenänderungen während des Zyklierens unterliegt [10]. Dies führt dazu, dass sich die dünnen Siliziumschichten pulverisieren. Dadurch ist das Material nicht mehr mit dem Stromableiter elektrisch verbunden und kann daher nicht mehr genutzt werden [6]. Weiters werden auch die anderen Materialien der Zelle durch die Volumenänderung negativ beansprucht.

2.1.3 Elektrolyt

Generell sollte ein Elektrolyt eine hohe Ionenleitfähigkeit und sowohl eine hohe chemische als auch elektrochemische Stabilität im gesamten Spannungsbereich der LIB besitzen. Zusätzlich ist es wichtig, dass dieser ein stabiles Verhalten über einen großen Temperaturbereich aufweist. Durch Hinzufügen gewisser Additive ist es auch möglich die Entflammbarkeit zu verringern, welcher ein wesentlicher Punkt bezogen auf den sicheren Einsatz von LIB ist [11]. Wie bei allen zuvor erwähnten Materialien spielen auch hier die Kosten einen wesentlichen Faktor bei der Zusammensetzung und bei der Art des verwendeten Elektrolyten.

2.1.4 Bauformen

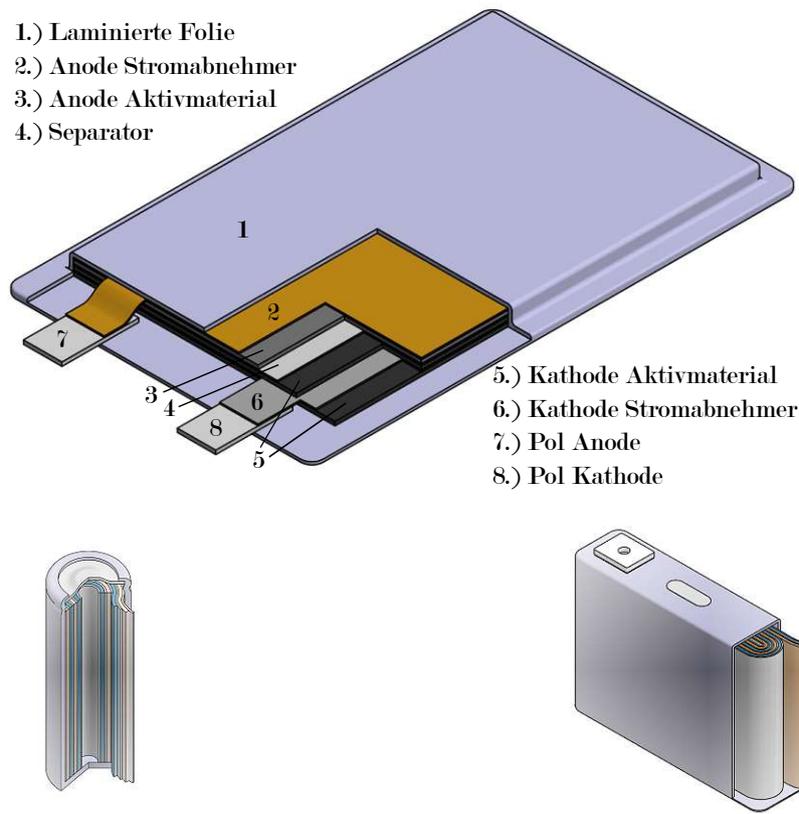


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Pouch-Zelle (oben), einer zylindrischen Zelle (unten links) und einer prismatischen Zelle (unten rechts). Abbildung übernommen von [2].

2.1.4.1 Knopfzellen

Knopfzellen werden meist als nicht wieder aufladbare Batterien eingesetzt. Die Herstellung dieses Zelltyps ist relativ einfach und kostengünstig. Die wesentlichen Gebiete bei denen dieser Zelltyp seine Anwendung findet sind in Armbanduhren oder in Computern. Der Großteil der früheren Anwendungsbereiche wurde durch die im folgenden angeführten Batterietypen ersetzt.

2.1.4.2 Zylindrische Zellen

Eine der am häufigst verwendeten Batterietypen ist die zylindrische Zelle. Die geläufigsten Standards für diesen Zelltyp sind die 18650-Zelle oder die 21700-Zelle. Die ersten beiden Ziffern geben den Durchmesser (z.B. 21 mm) und die zwei darauffolgenden Ziffern geben die Länge (z.B. 70 mm) an. Der Anwendungsbereich dieses Zelltyps ist sehr vielfältig. Vor allem sind diese Zellen bei Laptops und Powertools verbaut [12]. Zu sehen ist dieser Zelltyp

in Abbildung 2.2 links unten. Die Zellmaterialien werden bei der Fertigung abwechselnd über lange Bahnen gestapelt und anschließend um einen so genannten Dorn gewickelt. Nach dem Einsetzen des Wickels in das Gehäuse wird der Dorn üblicherweise wieder entfernt. Dadurch ist es möglich, dass sich die Materialien nach Innen ausdehnen können [13]. Diese Zellart weist eine hohe mechanische Stabilität auf, da sie durch ein solides Gehäuse aus Stahl oder Aluminium geschützt ist [14]. Ein Nachteil dieses Typs ist, dass sie aufgrund der Form eine schlechte Wärmeabfuhr besitzt und durch das zusätzliche Gewicht eines Gehäuses eine dementsprechend niedrigere gravimetrische Energiedichte aufweisen. Ein wesentliches Sicherheitsmerkmal, das in vielen zylindrischen Zellen verbaut ist, ist das sogenannte PTC-Element (positive thermal coefficient switch). Dieses dient zur Sicherheit von Kurzschlüssen. Durch das Fließen eines zu hohen Stromes erwärmt sich dieses Element und ist elektrisch nicht mehr leitend und dementsprechend können Schäden an der Zelle verhindert werden [13].

2.1.4.3 Prismatische Zellen

Die prismatische Zelle besitzt einen sehr ähnlichen Aufbau zur zylindrischen Zelle. Der wesentliche Unterschied ist, dass das Gehäuse dieses Batterietyps, wie der Name schon verrät, prismatisch ist. Dementsprechend werden die Komponenten nicht rund um einen Dorn gewickelt sondern sie werden zu einem flachen Wickel aufgewickelt. Dieser hat eine ähnliche Form des Gehäuses und wird anschließend in dieses eingesetzt. Der Aufbau dieses Zelltyps ist in Abbildung 2.2 unten rechts zu sehen. Durch diese Form kann die beim Zyklieren entstehende Wärme besser als bei der zylindrischen Zelle abgeführt werden [13]. Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieser Zellform ist, dass diese in Batteriepacks das vorhandene Volumen besser ausnützt als zylindrische Zellen, bei welchen Freiräume zwischen den einzelnen Zylindern entstehen [3].

2.1.4.4 Pouch-Zellen

Im Gegensatz zu zylindrischen und prismatischen Zellen ist das Gehäuse von Pouch-Zellen nicht fest sondern flexibel. Das Gehäuse besteht bei dieser Batterieart aus einer hoch-veredelten Aluminium-Verbundfolie, welche aus mehreren Lagen und unterschiedlichen Materialien aufgebaut ist [12]. Während bei den zuvor erwähnten Zelltypen Anode, Kathode und Separator gewickelt werden, sind diese bei der Pouch-Zelle gestapelt. Der Aufbau einer Pouch-Zelle ist in Abbildung 2.2 oben zu sehen. Die einzelnen Materialschichten werden auf die gewünschte Größe zugeschnitten und danach übereinander gelegt. Der fertige Stapel wird anschließend in die normalerweise tiefgezogene Pouch-Folie eingelegt, welche danach mit der oberen Hälfte dieser Folie versiegelt wird. Bevor eine komplette Versiegelung stattfindet wird die Zelle noch mit Elektrolyt gefüllt. Dieser Prozess ist im Vergleich zum inserieren eines Wickels in ein solides Gehäuses relativ einfach. Dadurch,

dass weniger Materialien für die Herstellung verwendet werden, sind die Herstellungskosten auch geringer [14].

Aufgrund des fehlenden Gehäuses besitzt die Pouch-Zelle die höchste gravimetrische Energiedichte [14]. Dies macht die Verwendung dieses Batterietyps vor allem für Anwendungen, bei denen Gewicht eine wesentliche Rolle spielt, wie zum Beispiel im Fahrzeugbau, sehr interessant. Jedoch müssen aufgrund des fehlenden Gehäuses gewisse Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich die Pouch-Zelle aufgrund des flexiblen Gehäuses bei Gebrauch stärker ausdehnt. Volumenänderungen zwischen 8-10 % sind üblich während eines Zyklus [15]. Aus diesen oben genannten Gründen wurde für diese Masterarbeit eine Pouch-Zelle als Versuchsobjekt gewählt. Diese Bauform ermöglicht es die Änderungsprozesse, welche innerhalb der Zelle auftreten, am Besten von außen zu messen, da diese nicht durch ein solides Gehäuse geschützt ist. Das Nichtvorhandensein dessen, ist vor allem essentiell bei der Bestimmung des E-Moduls. Die Materialparameter für die prismatische Zelle und für die zylindrische Zelle sind anhand des verwendeten Gehäuses bekannt bzw. spielen eine untergeordnete Rolle, da diese Zellarten gut geschützt sind. Dies ist jedoch nicht der Fall bei einer Pouch-Zelle. Zum Beispiel müssen die Materialparameter bei dem Design einer Fahrzeugbatterie, welche aus Pouch-Zellen besteht, berücksichtigt werden und sind daher von höchster Relevanz.

2.2 Zyklieren von LIB

Beim Zyklieren von LIB, egal ob Laden oder Entladen, werden verschiedene Begriffe und Methoden verwendet. Diese Begriffe und die dazugehörigen Methoden sollen in den nächsten Abschnitten genauer erklärt werden.

2.2.1 C-Rate/ C-Koeffizient

Die C-Rate auch C-Koeffizient genannt, ist eine Einheit die angibt mit welchem Strom die Batterie abhängig von ihrer Kapazität geladen bzw. entladen wird. Ein Koeffizient von 1C sagt aus, dass eine Batterie innerhalb von einer Stunde vollständig geladen bzw. entladen wird. Diese C-Rate dient dazu, um Batterien unterschiedlicher Kapazität bezüglich ihrer Lade- bzw. Entladerate besser vergleichen zu können. Mit

$$C = \frac{I}{C_N} \quad (2.1)$$

kann die C-Rate berechnet werden [16]. In Formel 2.1 steht I (A) für den Lade- bzw. Entladestrom und C_N (Ah) für die Nennkapazität der Batterie. Die Kapazität der Batterie, welche in dieser Masterarbeit untersucht wurde beträgt 12 Ah wenn diese mit 1C entladen wird, gibt sie konstant für eine Stunde 12 A Strom ab. Bei einem C-Koeffizient von 0.5C würde diese Batterie für zwei Stunden 6 A Strom abgeben.

2.2.2 Constant Current (CC)-Methode

Bei der Constant Current Methode handelt es sich um eine simple Methode eine Batterie zu zyklieren. Hierbei wird ein konstanter Strom über einen gewissen Zeitraum verwendet, um die Batterie zu laden bzw. zu entladen. Das Kriterium zum Abschalten des Stromes ist normalerweise das Charge Voltage Limit (CVL) oder das Discharge Voltage Limit (DVL). Diese Limits begrenzen die maximal bzw. die minimal zu erreichende Spannung der Batterie und sind je nach Batterie und Batterietyp unterschiedlich. Diese werden im Datenblatt angegeben und müssen auch eingehalten werden. In Abbildung 2.3 wird eine Batterie nach einer CCCV-Methode geladen. Hierbei ist auch die Constant Current Phase am Beginn des Ladezyklus zu sehen.

2.2.3 Constant Voltage (CV)-Methode

Die Constant Voltage Methode wird unter anderem dazu verwendet, um die Batterie auf einem gewissen Spannungsniveau zu halten. Durch verschiedene Prozesse tritt bei jeder LIB eine Selbstentladung auf, welche dazu führt, dass die Batterie an Spannung verliert [4]. Diese Methode wird unter anderem dazu verwendet, um diesen Spannungsverlust zu vermeiden. Meist wird diese Methode jedoch im Zuge der CCCV-Methode verwendet.

Die obere Ladeschlussspannung wird gehalten, während der Strom kontinuierlich auf einen gewissen Wert reduziert wird, um somit die LIB maximal vollzuladen.

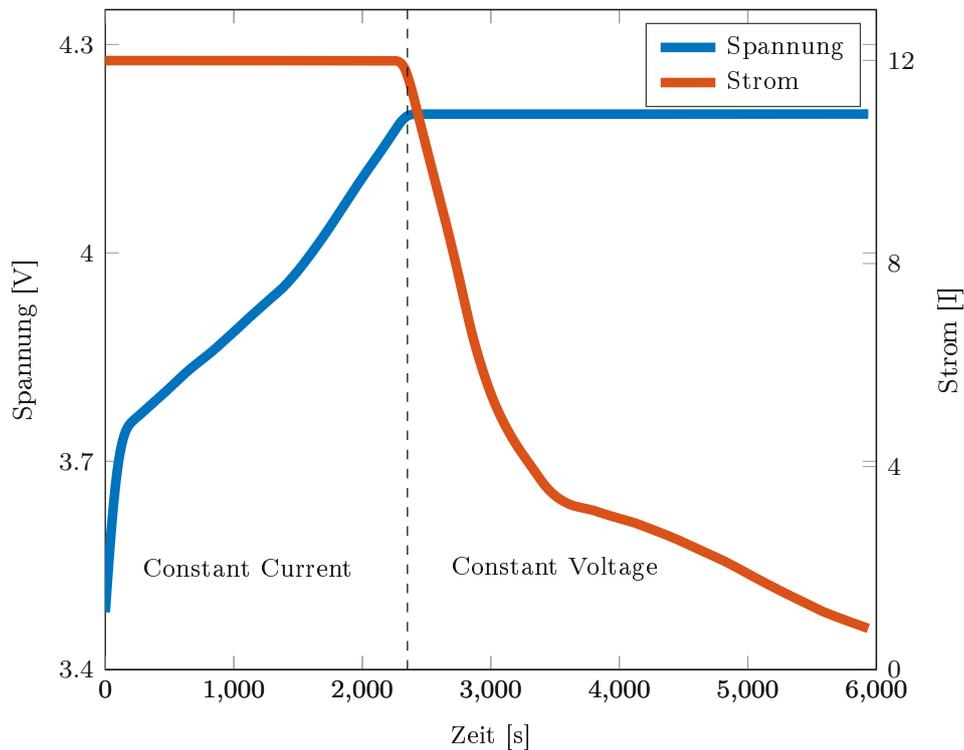


Abbildung 2.3: Diagramm von Strom und Spannung aufgetragen über die Zeit bei einem CCCV-Ladevorgang der getesteten LIB.

2.2.4 Constant Current Constant Voltage (CCCV)-Methode

Die Constant Current Constant Voltage Methode ist die von den meisten Batterieherstellern empfohlene Methode für das Laden und Entladen von Batterien. Diese Methode kombiniert sowohl die CC- als auch CV-Methode. Hierbei wird zuerst mit einem konstantem Strom (CC), meist 1C, geladen bis die Batterie das CVL erreicht. Nach dies erreicht ist, wird die Spannung konstant gehalten und der Strom verringert. Das Abschaltkriterium ist meist, wenn der Ladestrom unter einen gewissen Grenzstromwert fällt. Typischerweise befindet sich dieser zwischen $1/8 C$ und $1/30 C$ [4]. Dieser Abschaltstrom beeinflusst, wie weit eine Batterie aufgeladen wird und variiert abhängig von der Zelle. Diese Methode ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

2.2.5 State of Charge und State of Health

Der aktuelle Zustand einer Batterie ist in vielen Anwendungsfällen von großem Interesse. Ganz egal ob mit diesen über die Restlaufzeit des Mobiltelefons informiert wird oder über die verbleibende Reichweite eines Elektrofahrzeuges. Der Ladezustand wird auch State of Charge (SOC) genannt und wird in Prozent angegeben. Dieser berechnet sich über das Verhältnis aus der Differenz der Nennkapazität C_N und der entladenen Ladungsmenge Q_b mit der Nennkapazität bzw. mit

$$SOC = \frac{C_N - Q_b}{C_N}. \quad (2.2)$$

Eine LIB ist jedoch immer einer Alterung ausgesetzt, egal ob sie in Verwendung ist oder nicht. Grundsätzlich muss bei der Alterung bzw. dem Kapazitätsverlust von LIB zwischen zwei verschiedenen Alterungserscheinungen unterschieden werden. Dies ist einerseits der Kapazitätsverlust der Zelle während der Benutzung und andererseits die Alterung bei Lagerung (kalendarische Alterung). Zusätzlich kann man diese zwei Arten des Kapazitätsverlusts noch unterscheiden in reversiblen und irreversiblen Kapazitätsverlust.

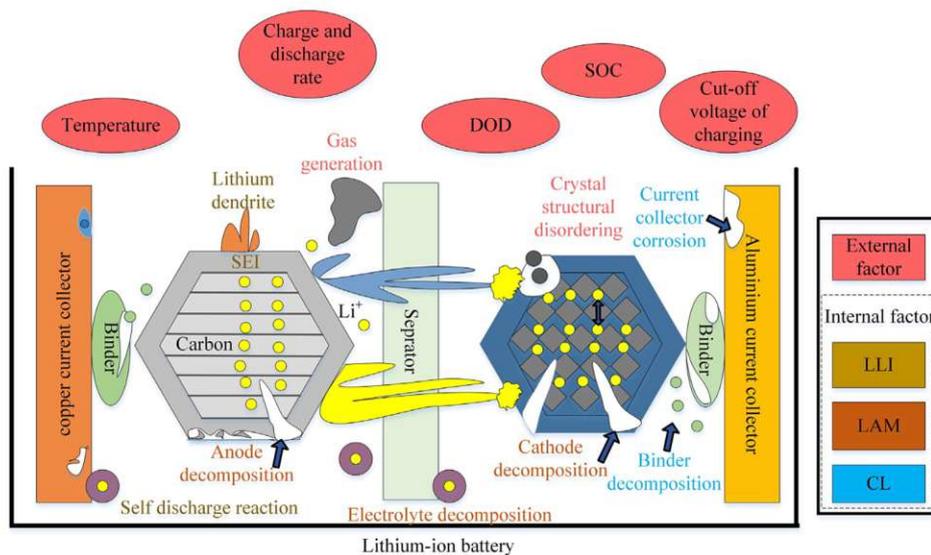


Abbildung 2.4: Überblick über die Ursachen der Alterung von LIB, übernommen von [17].

Ein genereller Überblick, welche Faktoren bei der Alterung von LIB eine Rolle spielen, ist in Abbildung 2.4 zu finden. Für die in dem Kapitel 3 durchgeführten Versuche sind die Entladerate, die Temperatur und die Solid Electrolyte Interface Layer (SEI) von größter Relevanz. Durch die ständig auftretende Alterung einer LIB ändert sich die Kapazität der Batterie über die Lebenszeit und somit auch die Berechnung des SOC-Wertes. Deswegen wird üblicherweise der SOC nicht mittels der Nennkapazität wie in 2.2, sondern mit

der gemessenen Kapazität C_m berechnet. Diese wird nach der Inbetriebnahme zu einem beliebigen Zeitpunkt gemessen.

Die oben erwähnten Alterungserscheinungen werden über den Begriff State of Health (SOH) definiert bzw. auf einen numerischen Wert bezogen. Die Berechnung erfolgt meist aus dem Verhältnis zwischen der gemessenen Kapazität und der Nennkapazität

$$SOH = \frac{C_m}{C_N}. \quad (2.3)$$

Häufig wird das Lebensende einer Batterie mit einem SOH Wert (Formel 2.3) von 0.8 bzw. 80 % bezogen auf die Nennkapazität definiert [4].

2.3 Analyse von Werkstoffen mittels Ultraschall

Die Analyse von Werkstoffen mittels Ultraschall oder auch Ultraschallprüfung genannt, ist ein zerstörungsfreies Prüfverfahren, welches meist dazu verwendet wird, um Materialfehler im zu untersuchenden Werkstoff zu finden. Es gibt jedoch viele verschiedene Anwendungsbereiche. Diese sind unter anderem das Auffinden von kleinen Oberflächenrissen oder Messungen der Schichtdicke [18].

Das Prinzip beruht darauf, dass ein Sender bzw. Schallgeber Ultraschallwellen erzeugt und ein Empfänger diese wieder empfängt. Es gibt verschiedene physikalische Methoden dies umzusetzen. In dieser Arbeit wird jedoch nur die Untersuchung von Ultraschallwellen in Werkstoffen mittels piezoelektrischen Elementen behandelt.

Das Prinzip von piezokeramischen Aktoren wurde erstmals von den Brüdern Curie im Jahre 1880 entdeckt [19]. Diese untersuchten einen Turmalinkristall und stellten fest, dass bei der Aufbringung einer mechanischen Last eine elektrische Spannung entstand. Durch die Umkehrung der Belastung, also wirkt auf den Kristall anstatt einer Druckbeanspruchung eine Zugbeanspruchung ein, ändert sich das Vorzeichen der Spannung. Dieses Verhalten wird direkter Piezoelektrischer Effekt genannt und wurde bei einer Vielzahl von Kristallen nachgewiesen.

Ein weiterer Effekt dieser Materialien ist, dass dieses oben beschriebene Verhalten auch umkehrbar ist. Legt man eine Spannung bzw. eine elektrische Ladung an, dehnt sich der Kristall aus oder zieht sich zusammen. Dies ist beim direkten Piezoelektrischen Effekt abhängig von dem Vorzeichen der aufgetragenen Ladung. Wenn man eine Wechselspannung anlegt, bedeutet dies, dass sich mechanische Druckschwingungen (Ausdehnung und Kontraktion) des Materials einstellen. Dieses Verhalten wird indirekter Piezoelektrischer Effekt genannt [20]. Es gibt verschiedene Möglichkeiten diese beiden Effekte für die Ultraschallprüfung anzuwenden. Einen generellen Überblick über die Anbringung bzw. die verschiedenen Messverfahren ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

In dieser Arbeit wird nach dem Verfahren in Abbildung 2.5 d gearbeitet. Jedoch werden hierbei keine Winkelprüfkörper, sondern ein Senkrechtprüfkopf bzw. ein simpler Piezoaktor verwendet, welcher an der Oberfläche des Prüfkörpers befestigt wird. Der Grund dafür ist, dass bei dieser Anordnung des Senderelements bzw. des Empfängerelements die Laufzeit des Signals länger ist als bei den anderen dargestellten Messverfahren (Abbildung 2.5 a und c). Dies führt dazu, dass die Laufzeitänderung, welche bei LIB aufgrund der verschiedenen Ladezustände entsteht, auch größer ausfällt. Deswegen ist es möglich, Messequipment zu verwenden welches geringere Abtastfrequenzen benötigt. Dementsprechend ist das verwendete Messequipment weniger kostenintensiv.

Ein zukünftiges mögliches Anwendungsgebiet der Ultraschallanalyse wäre, diese in batterieelektrischen Fahrzeugen (BEV) zu implementieren. Mit Hilfe der Messdaten von

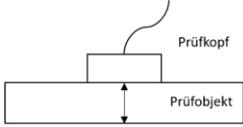
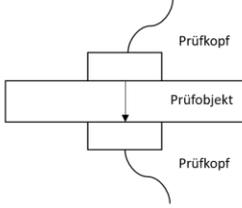
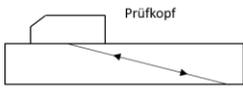
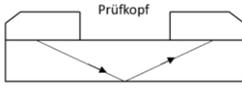
Prüfkopftechnik	1 Prüfkopf	2 Prüfköpfe
Senkrechtprüfkopf Kontakttechnik	a) 	c) 
Winkelprüfkopf Kontakttechnik	b) 	d) 

Abbildung 2.5: Anordnungen der Piezoelemente bei Ultraschallprüfungen (eigene Darstellung, basierend auf [20]).

den Ultraschallsensoren zusammen mit den elektrischen Verhalten der LIB kann der aktuelle Zustand der Batterie genauer bestimmt werden. Deshalb würde eine kostengünstige Methode dies attraktiv für diesen Anwendungsfall machen. Erste Studien zu einer kostengünstigen Umsetzung von Laufzeitmessungen an LIB wurden bereits von Popp et al. [21] durchgeführt.

Um einen Piezoaktor in Schwingung zu versetzen muss eine Wechselspannung angelegt werden. Der Aktor wird dann in dieser aufgezwungen Frequenz schwingen. Besonders stark sind die Auslenkungen eines Aktors wenn dieser bei seiner Eigenfrequenz bzw. der Nennfrequenz f angeregt wird. Diese Frequenz wird durch den Hersteller des Piezos vorgegeben und ist abhängig von den verwendeten Material bzw. der Schallgeschwindigkeit des Materials c (m/s) und den Abmessungen bzw. der Dicke d (m) des Elements. Die sich einstellende Nennfrequenz f (Hz), bei welcher der Piezoaktor besonders stark schwingt, lässt sich berechnen nach [20] mit

$$f = \frac{c}{2d}. \quad (2.4)$$

Diese Resonanzfrequenzen bzw. Nennfrequenzen lassen sich mittels einer elektrischen Impedanzmessung dargestellt im Frequenzbereich aufzeigen. Hierbei wird die elektrische Impedanz Z_T des Piezos über einen gewissen Frequenzbereich gemessen. In Abbildung 2.6 wird der Betrag der Resonanz und der Phasenverschiebung über die Frequenz dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein zylindrisches Piezoelement. In dieser Abbildung sind verschiedene Schwingungsmoden zu sehen, welche jeweils aus einer Resonanz und einer Antiresonanz bestehen. Das Auftreten dieser Moden lässt sich über den in Formel 2.4 erwähnten Zusammenhang bestimmen. Zusätzlich zu der Mode in Richtung der Dicke und den darauffolgenden harmonischen Moden, lässt sich auch eine weitere Mode in radial Richtung feststellen. Abhängig von der geometrischen Form

des Piezos und den verwendeten Materialien können dadurch verschiedene Resonanzfrequenzen bewusst erzeugt werden [22]. Bei Ultraschallprüfungen sollte das Piezoelement wenn möglich bei der Resonanzfrequenz angeregt werden, da das Piezoelement bei dieser am stärksten schwingt. Mit Hilfe der Impedanzmessung an Piezoelementen ist es möglich, weitere Materialparameter wie zum Beispiel elastische und Permittivitätskonstanten eines Piezoelements zu bestimmen. Für detailliertere Informationen sei in diesem Punkt auf den IEEE Standard on Piezoelectricity [23] und CENELEC European Standard EN 50324-2 [24] verwiesen.

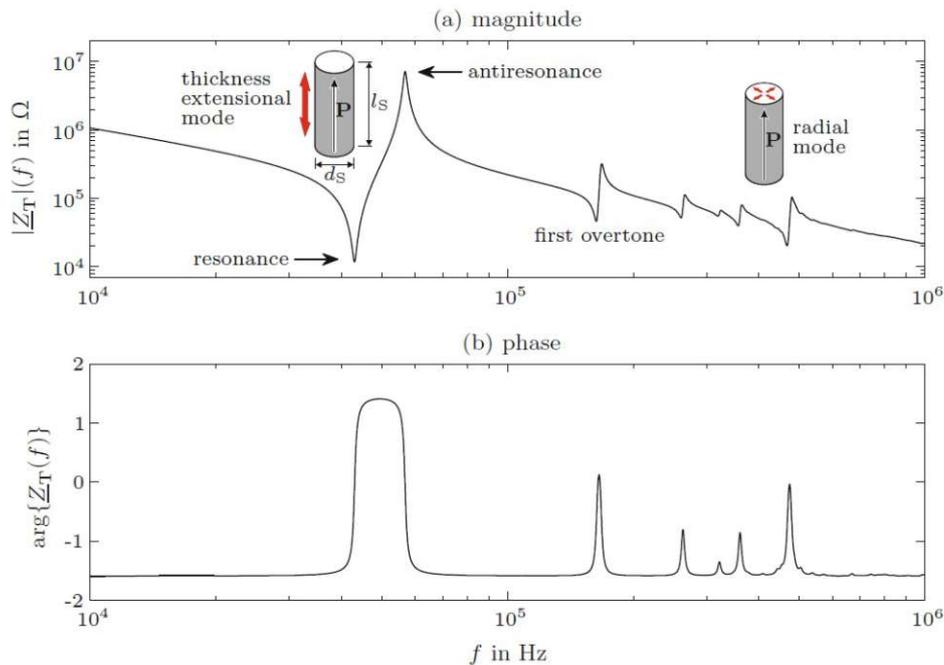


Abbildung 2.6: Simulierte (a) Amplitude und (b) Phase der elektrischen Impedanz $Z_T(f)$ eines zylindrischen Piezoelements mit $d_s = 6\text{mm}$ und $l_s = 30\text{mm}$. Abbildung übernommen von [22].

Um ein Piezoelement in Schwingung zu versetzen wird ein Signalgeber benötigt. In dieser Arbeit wurde dafür ein einstellbarer Funktionsgenerator verwendet. Mit diesem lässt sich die Signalform der Spannung, welche an dem Aktor angelegt werden soll, generieren. Hierbei gibt es verschiedene mögliche Signalformen und Frequenzen mit welchen dieser angeregt werden kann. Je nach Anwendungsgebiet kommen hierbei verschiedene Signalformen und verschiedene Frequenzen in Frage. Bei Strukturüberwachungen werden häufig Burst Signale verwendet. Bei einem Burst Signal handelt es sich um ein kurzzeitiges Signal mit einer gewissen Anzahl von Schwingungen bei gleicher Frequenz wie in Abbildung 2.7 links ersichtlich ist. Meist wird dieses Burst Signal zusätzlich noch über ein Dreieck oder einen Sinus mit einer niedrigeren Frequenz gefenstert [25]. Eine andere Form wäre ein sogenanntes Chirp Signal, welches in Abbildung 2.7 rechts zu sehen ist. Hierbei wird über eine längere Zeit eine harmonische Schwingung bei sich ändernden Frequenzen

erzeugt. Dies gibt Einblicke über das Systemverhalten des zu untersuchenden Objektes über einen größeren Frequenzbereich [26].

Bei einer Laufzeitmessung bzw. bei einer TOF-Messung, welche in dieser Arbeit behandelt wird, breitet sich die vom Aktor generierte Welle (direkter Piezoelektrischer Effekt) durch das zu testende Medium aus und wird durch den Empfänger wieder in elektrische Spannung umgewandelt (inverser Piezoelektrischer Effekt) und gemessen. Diese Zeitdauer welche zwischen dem Aussenden und des Empfangens des Signals liegt wird TOF genannt. In dieser Arbeit wurde mit Burst Signalen gearbeitet, da dadurch das Laufzeitverhalten bzw. die TOF einfacher im Zeitbereich gemessen werden kann. Auch in der Literatur wird bei der Bestimmung der Laufzeiten an LIB meist mit Burst Signalen gearbeitet [21], [27], [28]. Ein weiterer wesentlicher Punkt bei der Auswahl des Signals ist die Frequenz. Der Energieverlust der sich ausbreitenden Welle erhöht sich umso mehr, je höher die Frequenz des Signals ist. Dieser Energieverlust basiert einerseits auf der inneren Reibung des Werkstoffes und andererseits entsteht dieser durch die Streuung an mikroskopischen Grenzflächen [18]. Wie bereits weiter oben erwähnt, ist die eingebrachte Energie in das zu untersuchende Testobjekt abhängig von dem Piezoelement bzw. dessen Abmessungen und den daraus resultierenden Resonanzfrequenzen. Dementsprechend ist es wichtig, dass eine geeignete Frequenz gewählt wird, bei der sowohl die Auslenkung des Aktors als auch die empfangene Energie des Empfängers möglichst groß sind.

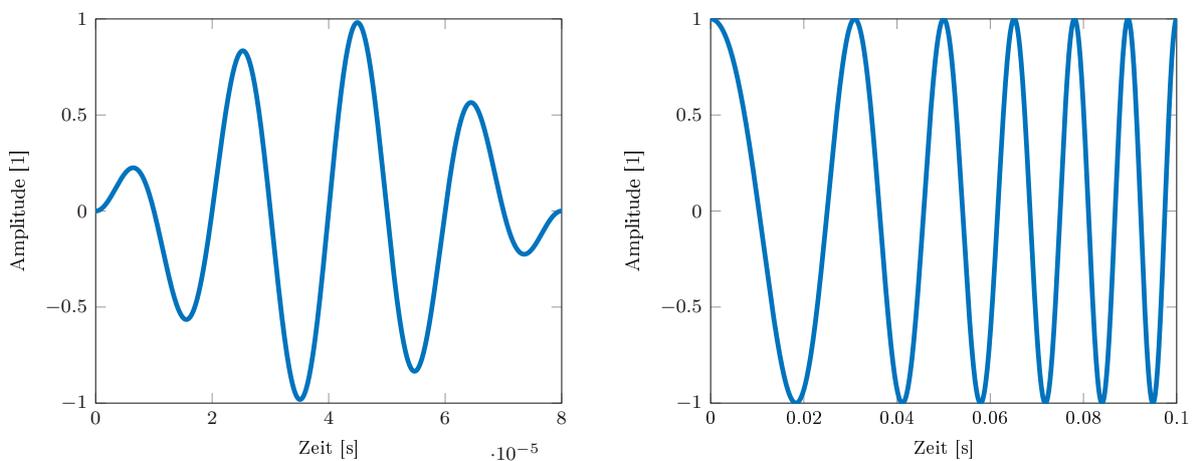


Abbildung 2.7: Burst Signal (links), Sinus mit vier Perioden bei einer Frequenz von 50 kHz, anschließend gefenstert mit einem viertelperiodigen Sinus bei einer Frequenz von 6.25 kHz; Chirp Signal (rechts), von 20 kHz bis 100 kHz in einem Zeitraum von 0.1s.

2.3.1 Wellenarten und Wellenausbreitung

Abhängig von den zu untersuchenden Materialien, deren Werkstoffeigenschaften, Abmessungen und die Art der Anregung, können in Festkörpern unterschiedliche Wellenarten entstehen. Die wesentlichen Grundvoraussetzungen für die in den nächsten Punkten behandelten Wellenarten sind, dass es sich um einen homogenen Festkörper handelt, welcher das gleiche lineare Elastizitätsverhalten in alle Richtungen aufweist (Isotropie) [29]. In den nachfolgenden Punkten werden die verschiedenen existierenden Wellenarten, deren Eigenschaften und deren Ausbreitungsgeschwindigkeiten in Festkörpern behandelt.

Longitudinalwelle

Longitudinalwellen oder auch Druckwellen sind die sich am schnellsten fortbewegende Wellenart. Diese Wellenart kann sich in Festkörpern, Flüssigkeiten und in gasförmigen Medien ausbreiten. Der Grund dafür ist, dass die Schwingungsrichtung der Partikel mit der Ausbreitungsrichtung der Welle übereinstimmt. Abbildung 2.8 oben stellt die Longitudinalwelle auf Partikelebene eines Festkörpers dar. Bei dieser Darstellung in Abbildung 2.8 ist jedoch anzumerken, dass es sich nur um einen Teilausschnitt einer Ebene eines dreidimensionalen Festkörpers handelt. In Abbildung 2.8 oben werden auf der linken Seite die Partikel anhand einer aufgebrachten oszillierenden Druckkraft in Schwingung versetzt. Die Partikel in der ersten Ebene müssen dadurch mit der gleichen Frequenz und der gleichen Amplitude wie die Erregung schwingen. Diese Schwingung breitet sich nun auf die weiteren Ebenen aus. Durch die Elastizität des Körpers schwingen jedoch nicht alle Ebenen gleichzeitig, sondern mit einer gewissen Zeitverzögerung. Während manche Partikel von links nach rechts schwingen, beginnen andere Partikel erst von rechts nach links zu schwingen. Dies führt dazu, dass es hierbei zu verschiedenen Kompressionszonen kommt, wo sich manche Partikel näher zueinander befinden. Die Wellenlänge λ in m der sich ausbreitenden Welle ist die Distanz zwischen zwei solcher Zonen, bei welchen die Partikel den gleichen Bewegungszustand aufweisen. Diese Beschreibung der Wellenausbreitung setzt wie bereits zu Beginn erwähnt, voraus, dass es sich um einen homogenen, isotropen Festkörper handelt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_L in m/s der Longitudinalwelle lässt sich mit folgender Formel bestimmen

$$c_L = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1 - \nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}}. \quad (2.5)$$

Hierbei steht E für den Elastizitätsmodul in GPa , ρ für die Dichte des Materials in kg/m^3 und ν für die dimensionslose Poissonzahl bzw. Querkontraktionszahl.

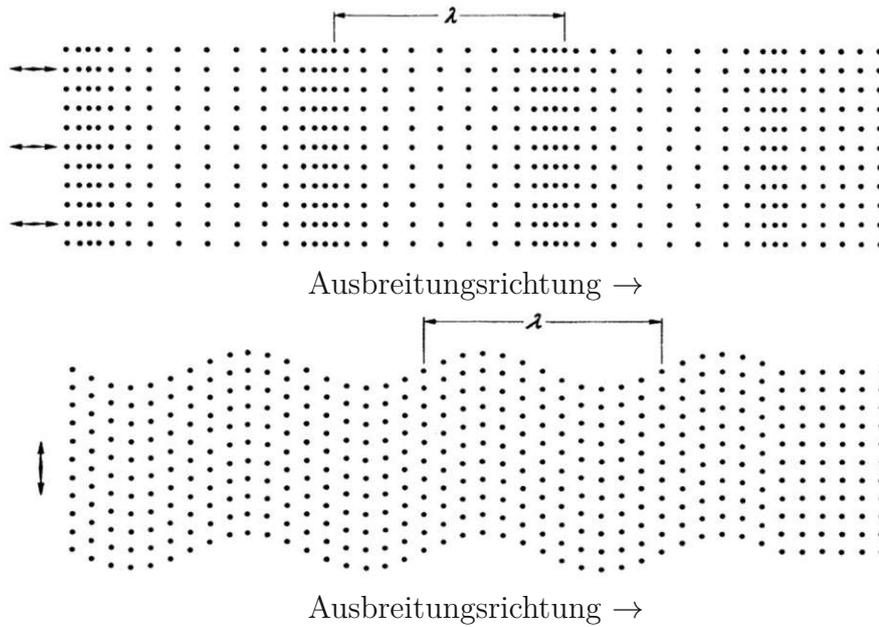


Abbildung 2.8: Partikelverschiebung der Longitudinalwelle (oben) und der Transversalwelle (unten); Abbildung übernommen von [29].

Transversalwelle

Bei der Transversalwelle, oder auch Scherwelle genannt, ist die Schwingungsrichtung der Partikel senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Diese Welle kann sich nur in Festkörpern ausbreiten. Die Wellenform ist in Abbildung 2.8 unten ebenfalls auf Partikelebene dargestellt. Hierbei werden die Partikel auf der linken Seite aufgrund der Scherkräfte periodisch angeregt und schwingen dadurch senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Diese Schwingung breitet sich nun auch auf die anderen Ebenen, durch die Scherkräfte mit einer Zeitverzögerung, aus. Anstatt des Schalldrucks der Longitudinalwelle sind für diese Wellenform die Scherkräfte verantwortlich. Dadurch, dass in der Praxis gewöhnliche Flüssigkeiten und Gase keine Scherkräfte über Längen, welche für Ultraschallprüfung in Frage kommen, entsprechend übertragen können, breiten sich Transversalwellen in diesem Sinne nur in Festkörpern aus [29]. Die Wellenausbreitungsgeschwindigkeit c_T lässt sich berechnen mit

$$c_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}}. \quad (2.6)$$

Die Transversalwellengeschwindigkeit und die Longitudinalwellengeschwindigkeit für homogene, isotrope Materialien stehen zueinander im Verhältnis, welches sich wie folgt ausdrückt

$$c_T = c_L \sqrt{\frac{1 - 2\nu}{2(1 - \nu)}}. \quad (2.7)$$

Für homogene, isotrope Materialien mit linear-elastischem Verhalten nimmt die Querkontraktionszahl einen Wert zwischen 0 und 0.5 an. Dementsprechend liegt der Wert für den Faktor aus Gleichung 2.7 zwischen der Longitudinal- und Transversalwellengeschwindigkeit zwischen 0 und 0.707 [29]. Für die Materialien Stahl und Aluminium liegt die Querkontraktionszahl bei 0.28 bzw. bei 0.34. Berechnet man nun den oben erwähnten Faktor lässt sich erkennen, dass die Transversalwellengeschwindigkeit circa die Hälfte der Longitudinalwellengeschwindigkeit beträgt (0.55 und 0.49 für die beiden Materialien). Dies ist auch in Abbildung 2.9 ersichtlich, welche die verschiedenen Ausbreitungsgeschwindigkeiten abhängig von der Plattendicke d und der Frequenz f in Aluminium zeigt.

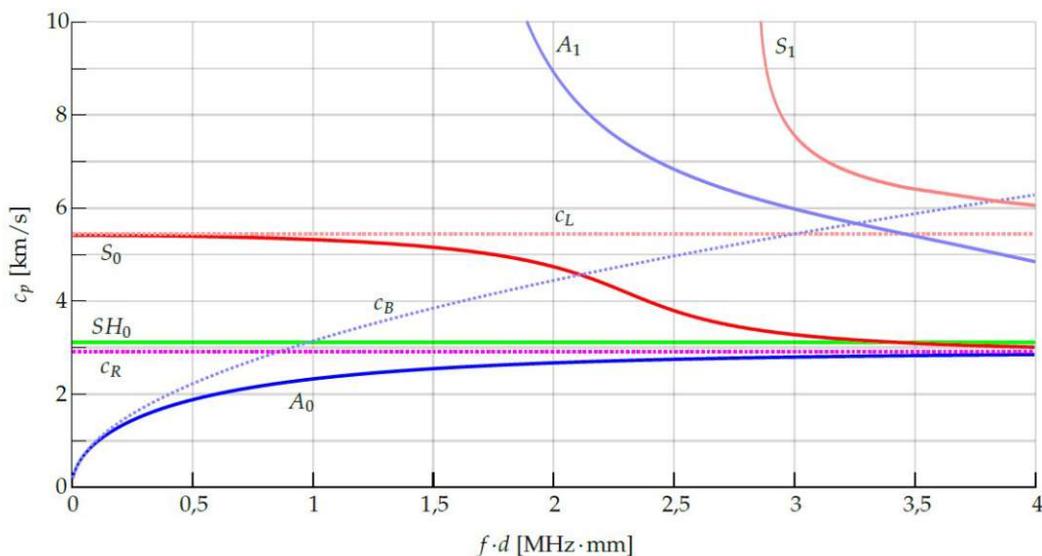


Abbildung 2.9: Ausbreitungsgeschwindigkeiten verschiedener Wellenarten bei einer Aluminiumplatte: Longitudinalwelle (c_L), Biegewelle (c_B), Rayleigh-Welle (c_R), Lamb-Wellen (A_0 , S_0 , A_1 , S_1) und Transversalwelle (SH_0). Abbildung übernommen von [26].

Biegewelle

Eine weitere Wellenform, welche in Platten auftritt, ist die Biegewelle. Eine Bedingung, dass diese Wellenform auftritt ist, dass die Abmessungen von Länge und Breite der Platte groß sind, aber das Verhältnis zwischen der Plattendicke und der Biegewellenlänge $\lambda_B = c_B/f$ klein ist [30]. Die Auslenkung der Biegewelle ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (transversal). Die Herleitung der Biegewelle beruht auf der Plattentheorie. Durch vereinfachende Annahmen stellen die Lösungen der Biegewelle Näherungslösungen der an-

tisymmetrischen Lamb-Wellen dar. Lamb-Wellen werden über die 3-dimensionalen Kontinuummechanik abgeleitet und stellen damit einen größeren Gültigkeitsbereich dar [31]. Die Geschwindigkeit der Biegewelle ist abhängig von ihrer Frequenz und lässt sich mit folgender Formel berechnen

$$c_B = \sqrt{\omega} \sqrt[4]{\frac{B'}{M}}. \quad (2.8)$$

Das in der Formel 2.8 verwendete M steht hierbei für die flächenbezogene Masse in kg/m^2 und lässt sich berechnen durch $M = \rho d$ wobei d der Plattendicke in m entspricht. Die Kreisfrequenz ω in s^{-1} ergibt sich aus $\omega = 2\pi f$, wobei es sich bei f um die Frequenz in Hz handelt. B' steht für die Biegesteifigkeit je Breite und lässt sich berechnen mit

$$B' = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \frac{d^3}{12}.$$

Bei zunehmender Frequenz erhöht sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Biegewelle [32]. Dieses frequenzabhängige Verhalten wird auch Dispersion genannt. Dies ist in Abbildung 2.9 ersichtlich.

Rayleigh-Welle

Es gibt zwei verschiedene Arten von Oberflächenwellen. Eine davon ist die Rayleigh-Welle. Rayleigh-Wellen sind Transversalwellen, welche durch einen bestimmten Einfallswinkel zur Oberfläche entstehen können [20]. Bei abnehmender Wellenlänge einer Plattenwelle (Lambwelle) kann diese Wellenart ebenfalls auftreten. Die Plattenwelle geht dann über zu zwei Oberflächenwellen. Dieser Vorgang ist abhängig von dem zu untersuchten Material, dessen Dicke und der sich einstellenden Wellenlänge der Rayleigh-Welle. Der Übergang zwischen Plattenwelle zu Rayleigh-Welle findet kontinuierlich statt und kann deswegen nur abgeschätzt werden [26]. Diese Wellen breiten sich entlang der Oberfläche in einer elliptischen Bewegung aus. Rayleigh-Wellen haben eine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit als die Transversalwellen. Die Eindringtiefe dieser Welle entspricht circa ihrer Wellenlänge, weshalb diese Wellenart zu den Oberflächenwellen gezählt wird. Weiters kann sich diese Welle auch entlang von gekrümmten Oberflächen ausbreiten, wobei die Krümmung der Oberfläche kleiner sein muss als die Wellenlänge [20]. Die Geschwindigkeit einer Rayleigh-Welle lässt sich durch eine Approximation von Bergmann [33] mit folgender Formel berechnen

$$c_R = c_T \frac{0.87 + 1.12\nu}{1 + \nu}. \quad (2.9)$$

Love-Welle

Love-Wellen sind ebenfalls Oberflächenwellen. Hierbei bewegen sich die Teilchen senkrecht zu der Ausbreitungsrichtung. Diese Wellenform tritt in der Ebene der Oberfläche auf. Augustus Edward Hough Love wies diese Wellenart an einem elastischen Halbraum nach, welcher mittels einer dünnen, ebenfalls elastischen Schicht überzogen ist. Love Wellen weisen auch Dispersion auf, wenn die Dicke des Materials eine ähnliche ist, wie die Wellenlänge [29]. Diese Wellenart wird oftmals genutzt um Schichtdicken zu messen.

Lamb-Wellen

Lamb-Wellen oder auch Plattenwellen sind Wellen, welche sich in Platten ausbreiten. Es breiten sich zwei verschiedene Wellenformen aus, einerseits die symmetrische Welle S_0 auch Dehnwelle genannt und die antisymmetrische Welle A_0 auch Biegewelle genannt. Zusätzlich existieren zu den zwei verschiedenen Wellenformen jeweils unendlich viele harmonische Moden, welche üblicherweise mit den Indizes 0, 1, etc. gekennzeichnet sind (siehe Abbildung 2.9. Die Teilchen bewegen sich in elliptischen Bahnen an beiden Oberflächen der Platte.

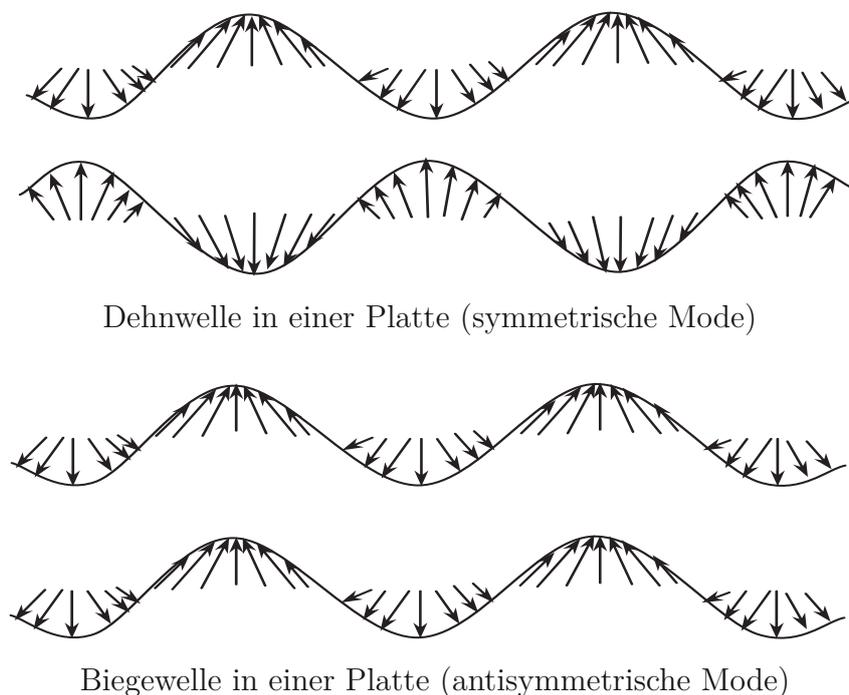


Abbildung 2.10: Partikelverschiebung einer symmetrischen und antisymmetrischen Lamb-Wellen Mode; eigene Darstellung nach [34].

In Abbildung 2.10 sind die Partikelverschiebungen einer Platte bei einer symmetrischen und antisymmetrischen Wellenform dargestellt. Diese Wellenart weist auch zu den

verschiedenen Wellenformen und Moden ein Dispersionsverhalten auf. Das bedeutet, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit abhängig von der Frequenz und von der Plattendicke ist [20]. Bei dispersiven Wellen ist es wichtig, wenn man von der Ausbreitungsgeschwindigkeit redet, zwischen der Phasengeschwindigkeit und der Gruppengeschwindigkeit zu unterscheiden. Die Phasengeschwindigkeit beschreibt die Auslenkung eines Punktes gleicher Phase einer monochromatischen Welle. Bei der Gruppengeschwindigkeit handelt es sich um die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Einhüllenden eines Wellenpaketes. Bei dispersiven Wellen breitet sich das Wellenpaket mit einer anderen Geschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) aus, als jene Wellen aus welchen sich dieses Wellenpaket zusammensetzt (Phasengeschwindigkeit). Dementsprechend sind in diesem Fall die beiden Geschwindigkeiten unterschiedlich, wobei die Gruppengeschwindigkeit abhängig von der Phasengeschwindigkeit ist [35]. Bei nicht dispersiven Wellen ist die Gruppengeschwindigkeit gleich der Phasengeschwindigkeit [26]. Das Dispersionsverhalten, dargestellt über die Phasengeschwindigkeit, von den ersten beiden antisymmetrischen A_0, A_1 Moden und symmetrischen S_0, S_1 Moden ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Die Phasen- bzw. Gruppengeschwindigkeit dieser Wellenart ist nicht nur von den Materialparametern E, μ und ρ abhängig, sondern auch von der Dicke d des zu untersuchenden Objektes.

Die Berechnung der Wellengeschwindigkeiten ist daher äußerst komplex, weshalb an dieser Stelle auf das Buch *Ultrasonic Guided Waves in Solid Media* von Rose [34] verwiesen wird, welches sich umfangreich damit befasst. Weiters wird in diesem Buch auch der mathematische Zusammenhang zwischen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit beschrieben. Wie in Abbildung 2.9 ersichtlich, ist die Biegewelle in einem gewissen Abschnitt ähnlich der antisymmetrischen Lambwelle A_0 und die Longitudinalwelle ähnlich der symmetrischen Lambwelle S_0 . Dies ist jedoch nur gültig innerhalb eines ausreichend kleinen Bereichs des Produktes von Frequenz f und Plattendicke d und variiert abhängig vom Werkstoff [31].

2.4 Bestimmung des E-Moduls von Werkstoffen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Elastizitätsmodul oder auch E-Modul, welcher die Einheit N/mm^2 besitzt, von Bauteilen zu bestimmen. Üblicherweise werden Materialkenngrößen wie der E-Modul, die Streckgrenze oder die Zugfestigkeit über den Zugversuch bestimmt [36]. Der Prüfling wird dabei mittels einer Last, über den reversiblen, hin zum nicht reversiblen Dehnungsbereich belastet bis meist Materialversagen auftritt. Es handelt sich dadurch um zerstörerische Versuche. Da die Beschädigung einer LIB, die Gefahr von Feuer oder Explosionen, bedingt durch elektrochemische Reaktionen, birgt [25], kommen zerstörerische Versuche nur in Ausnahmefällen zur Anwendung, da die Gefahren und Kosten zu hoch sind. Deshalb wird in dieser Masterarbeit versucht den E-Modul einer LIB mittels zerstörungsfreier Methoden zu bestimmen. Ein wesentlicher Punkt bei dieser Bestimmung ist, dass im Vergleich zu herkömmlichen untersuchten Prüflingen die LIB, aus mehreren Materialien aus verschiedenen Schichten besteht. Dementsprechend wird anhand des durchgeführten Versuches der homogenisierte E-Modul der LIB bestimmt. Die getroffene Annahme, weshalb der homogenisierte E-Modul bestimmt wird, wird in Kapitel 3.5 genauer beschrieben.

Aus den oben genannten Gründen wurde die Methode mittels Biegeversuch [37] gewählt, welcher im reversiblen Bereich durchgeführt wird. Hierbei gibt es drei verschiedene Arten, die meist zum Einsatz bei der Bestimmung der Kenngrößen von Kunststoffen kommen [38]. Am häufigsten wird hierzu ein 3-Punkt-Biegeversuch gewählt, welcher in Abbildung 2.11 rechts zu sehen ist. Hierbei wird der Prüfkörper auf zwei Auflagen bzw. Stützrollen positioniert und mit einer sich in der Mitte befindenden Druckfinne eines Druckstempels bei steigender Kraft durchgebogen. Durch diese einachsige Biegebeanspruchung können Aufschlüsse auf das Biegeverhalten gezogen werden und daraufhin die Materialkennwerte errechnet werden. Eine weitere Methode ist der 4-Punkt-Biegeversuch, hierbei besitzt der Prüfstempel zwei Druckpunkte.

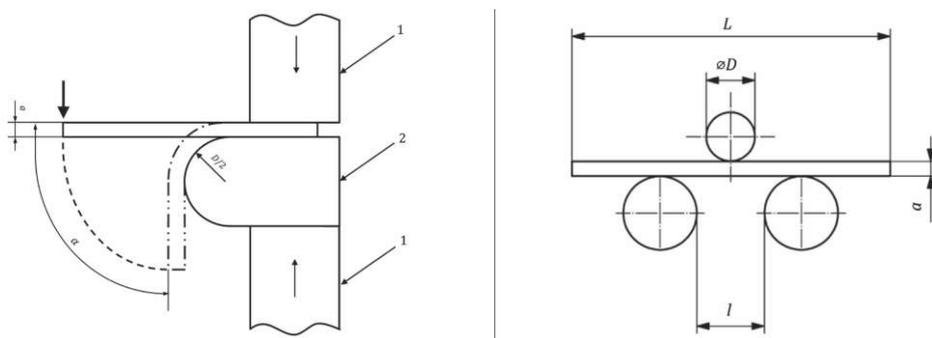


Abbildung 2.11: Biegevorrichtung eines 2-Punkt-Biegeversuches (links) und Biegevorrichtung eines 3-Punkt-Biegeversuches (rechts). Abbildung übernommen von [37].

Dadurch, dass der E-Modul der LIB während eines Ladevorgangs bestimmt werden soll, muss diese während des Versuches elektrisch mit einem Batteriezyklierer verbunden

sein. Die dafür erforderlichen Kabeln würden bei den oben beschriebenen Versuchen eine Zugkraft auf den Prüfkörper ausüben und somit das Ergebnis verfälschen. Deswegen wurde in dieser Arbeit der 2-Punkt-Biegeversuch gewählt. Hierbei wird der Prüfkörper an einem Ende fest eingespannt und am freiliegenden Ende mittels eines Prüfstempel belastet (Abbildung 2.11 links). Die LIB wird mit jener Seite eingespannt an der sich die beiden Pole befinden. Dadurch ist es möglich, dass die benötigten Stromkabel angeschlossen werden und die LIB durch die Einspannung auf dieser Seite zugentlastet ist. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.18 zu sehen und wird in dem Kapitel 3.5 genauer beschrieben.

Kapitel 3

Experimentelle mechanische Bestimmung der Eigenschaften von LIB

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften beschrieben. Zunächst wird der Versuchsaufbau und die verwendeten Instrumente für die Bestimmung der TOF beschrieben. Im Anschluss folgt die Diskussion der Ergebnisse der TOF-Bestimmung an einer Acrylglasplatte und an einer LIB. Weiters wird der zweite Versuch, die Bestimmung des homogenen E-Moduls an einer LIB, beschrieben. Dazu wird ebenfalls der Versuchsaufbau und das verwendeten Equipment erläutert. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse und die möglichen Abweichungen, welche bei diesem Versuch auftreten können behandelt.

3.1 Versuchsaufbau und verwendetes Equipment bei der Bestimmung der TOF

In Abbildung 3.1 ist der Versuchsaufbau für die TOF-Messung an einer LIB zu sehen. In den nachfolgenden Punkten werden die dabei verwendeten Messgeräte und Elemente genauer beschrieben. Ein Überblick über diese verschafft Tabelle 3.1. Die Elementnummern in der Tabelle verweisen dabei auf die in Abbildung 3.1 indizierten Elemente.

Die LIB wurde auf einer speziell gefertigten Halterung platziert. Diese wurde aus Phenolpapier gefertigt. Dies ist ein Faserverbundwerkstoff aus Phenoplast und Papier, welcher elektrisch nicht leitend ist. Darauf wurden Kupferschienen befestigt, um jeweils den positiven und den negativen Pol der Batterie mittels einer Sechskantschraube einzuspannen. Zusätzlich wurden mit Ringkabelschuhen die Stromkabel mit den Schrauben befestigt. Mit diesem Versuchsaufbau wurde die Batterie fixiert und eine sichere Stromzufuhr gewährleistet.

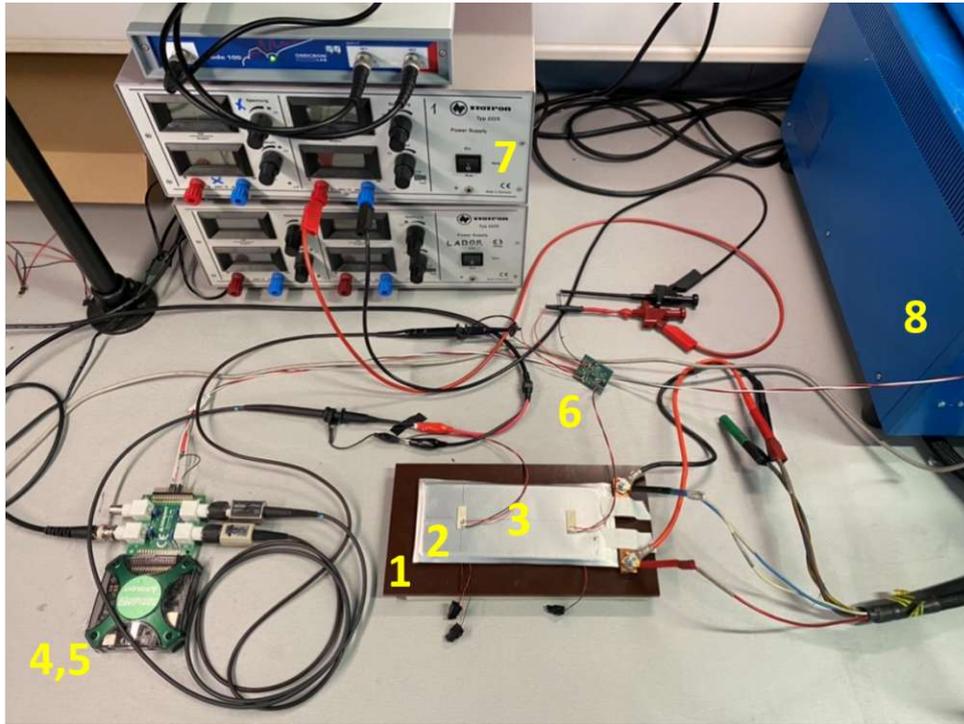


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau der TOF-Messung an einer LIB

Tabelle 3.1: Verwendetes Equipment für die TOF-Messung

Nummer	Equipment	Kommentar
1	Halterung	Grundplatte aus Phenolpapier, angeschraubte Kupferschienen und Bananenstecker für Stromzufuhr
2	LIB Pouch-Zelle	Kokam LIB High Energy Pouch Cell SLPB065070180
3	Piezo Elemente	TDK Piezoelement, 22x8.1x0.9 mm
4	Oszilloskop	Digilent Analog Discovery 2
5	Funktionsgenerator	Digilent Analog Discovery 2
6	Verstärker	Signalverstärker
7	Netzgerät	Versorgungsspannung von 5V für Verstärker
8	Batteriezyklierer	Biologic Potentiostat SP-150 und Booster VMP-3
9	Datenverarbeitung, Software	Waveforms(Digilent), RC-Studio(Bio-Logic)

Die verwendeten Piezoelemente wurden von der Firma TDK hergestellt und besitzen die Abmessungen 22x8.1x0.9 mm und wurden mittels doppelseitigem Klebeband, welches auf die Größe der Piezoelemente zugeschnitten wurde, an der Oberfläche der Batterie befestigt. Die Distanz zwischen den beiden Piezoelementen beträgt 100 mm. Sie befinden sich in der Mittellinie der Batterie und wurden in einem Abstand von 50 mm ausgehend

vom Mittelpunkt der Batterie befestigt. Ein detaillierter Überblick der Abmessungen der LIB und der befestigten Piezoelemente ist in Abbildung 3.2 zu finden. Das Piezoelement, welches als Empfänger dient, ist näher an den Polen befestigt, wohingegen das Senderelement sich auf der gegenüberliegenden Seite befindet.

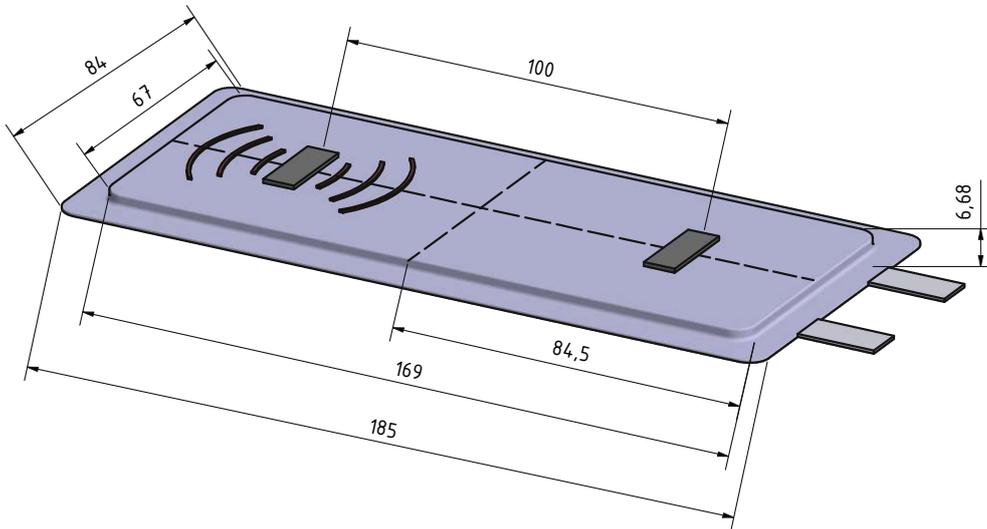


Abbildung 3.2: Kokam SLPB065070180 mit angebrachten Piezoelementen und Abmessungen in Millimeter.

Lithium-Ionen Batterie

Die verwendete LIB wurde von Kokam hergestellt und die Modellbezeichnung ist SLPB065070180. Die genauen Spezifikationen der Batterie wurden aus dem Datenblatt entnommen. Die wichtigsten Kriterien sind hierfür in Tabelle 3.2 zu finden. Die im Datenblatt angegebenen Größen sind mit gewissen Abweichungen behaftet. Deswegen wurden die Abmessungen der Batterie neu vermessen. Diese sind auch in der Tabelle 3.2 zu finden und den Maßen aus dem Datenblatt gegenübergestellt. In Abbildung 3.2 wurden die gemessenen Werte der LIB verwendet. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, sind die im Datenblatt enthaltenen Werte für die sichere Benutzung von LIB einzuhalten. Dementsprechend wurde auch der Testplan, welcher mit Hilfe eines Flussdiagramms in Abbildung 3.6 dargestellt ist, für das Laden und Entladen der Batterie an diese Kriterien angepasst. Ausschlaggebende Werte sind vor allem die maximalen Laderaten und die Ladeschlussspannungen (CVL).

Tabelle 3.2: Überblick der wesentlichen Daten der verwendeten LIB. Diese wurden aus dem Datenblatt entnommen bzw. gemessen.

Beschreibung	Werte	Anmerkung
Kapazität	12 Ah	Laden mit 0.2C, 4.2 V, 1/20C Entladen mit 0.01C, 2.7 V
nominale Kapazität	11.6 Ah	Laden mit 0.5C, 4.2 V, 1/20C Entladen mit 0.5C, 3 V
Energiedichte Masse	261 Wh/kg	ohne Tabs
Energiedichte Volumen	605 Wh/L	
obere Ladeschlussspannung	4.2 V	
untere Ladeschlussspannung	2.7 V	
max. Laderate	12 A (1C)	
max. Entladerate	24 A (2C)	
Gewicht	173 ± 2 g	gemessen: 171.19 g
Länge	183 ± 2 mm	gemessen: 185 mm
Breite	82 ± 2 mm	gemessen: 84 mm
Höhe	6.4 ± 0.2 mm	gemessen: 6.68 mm

Verstärker

Da die Signalübertragung mit erheblichen Verlusten behaftet ist, wird eine Vorverstärkung des Signals notwendig, um eine sinnvolle Weiterverarbeitung zu ermöglichen. Dazu wurde ein Verstärker vom AIT Austrian Institute of Technology entwickelt. Dieser ist notwendig, um das am Empfänger Piezoelement generierte Signal, so zu verstärken, damit es mit einem Oszilloskop weiterverarbeitet werden kann. Es wird eine sehr hohe Verstärkung benötigt, da einerseits das Senderelement durch den Funktionsgenerator mit einer Spannung von nur $\pm 5V$ gespeist werden kann und andererseits, da die Ausgangsamplitude des Empfangselementes durch die Umwandlungs- und Übertragungsverluste sehr gering ist. Als Operationsverstärker (OPV) kommt der AD8092 zum Einsatz, welcher eine Bandbreite von 110MHz und eine slew rate von $145 V/\mu s$ besitzt. Letztere gibt die Steilheit bzw. die Zeit an, um ein am Eingang des Verstärkers angelegtes Rechtecksignal am Ausgang auszugeben. Die Schaltung kann in mehrere Teile aufgeteilt werden. Zuerst werden mittels Hochpassfilters alle Frequenzen niedriger als 2 kHz gedämpft. Weiters wurde die Verstärkerstufe auf zwei OPVs aufgeteilt, um somit eine höhere Verstärkung zu erreichen. Bei einer Eingangsfrequenz von 150 kHz kann aufgrund des Verstärkungs-Bandbreitenproduktes (GBP), welches bei den gewählten Verstärkern 63 MHz ist, jeweils eine Verstärkung um das 420-fache eingestellt werden. Der Verstärker ist so entworfen

worden, dass die maximale Verstärkung bei 100 kHz auftritt.

Netzgerät

Bei dem Netzgerät handelt es sich um ein Labornetzgerät der Firma Statron mit der Modellbezeichnung 2225.2. Dieses besitzt zwei Ausgänge, welche jeweils bis zu 24 V und 6 A zur Verfügung stellen können. Dieses versorgt den Verstärker mit einer Spannung von 5 V.

Batteriezyklierer Biologic

Zum Zyklieren der Batterie wurde der Bio-Logic SP-150 verwendet. Dieser ist ein Potentiostat mit einem vier Quadranten Verstärker. Potentiostaten sind elektrische Messgeräte mit denen eine Vielzahl von Messungen durchgeführt werden können. Der in dieser Arbeit verwendete, ist vor allem auf das Zyklieren von Batterien und auf die Elektrochemische Impedanz Messung ausgelegt. Der Arbeitsbereich dieses Gerätes ist für niedrige Ströme konzipiert. Deswegen wurde dieser zusätzlich mit dem dazugehörigen Stromverstärker VMP-3 von Bio-Logic verwendet. Mit dieser Kombination sind Ströme bis zu 20 A möglich. Die Software, welche verwendet wurde um diese Geräte zu steuern, ist EC-Lab mit der Versionsnummer 11.32 von Bio-Logic. Mit dieser ist es möglich, diverse Testpläne und die dazugehörigen Abläufe für das Zyklieren der LIB zu erstellen und auszuführen. Eine wichtige Eigenschaft des Potentiostaten ist, dass er über einen Trigger Ausgang und auch einen Trigger Eingang verfügt. Mit Hilfe dieser Anschlüsse ist es möglich, eine Kommunikation mit dem digitalen Kombinationsgerät aus Oszilloskop und Funktionsgenerator (Analog Discovery 2, Digilent) herzustellen und somit das Laden und Entladen der Batterie mit der TOF-Messung zu synchronisieren. Dies bedeutet, dass die TOF-Messung zu genau definierten Ladezuständen und zu gleichen Zeitpunkten durchgeführt werden kann. Die jeweilige Kommunikation über die Trigger-Schnittstellen sind in den Flussdiagrammen in Abbildung 3.6 und 3.7 zu sehen und werden später noch genauer beschrieben.

Oszilloskop und Signalgenerator

Zum Generieren und Messen der Signale wurde das Analog Discovery 2 (AD2) mit dem dazugehörigen BNC Adapter von Digilent verwendet. Dieses Gerät besitzt neben einem zwei Kanal Oszilloskop und einem zwei Kanal Funktionsgenerator auch weitere Funktionen wie einen 16 Kanal digitalen Logik Analyzer, zwei Trigger Ein- bzw. Ausgänge, einen Netzwerk Analyzer, Spektrum Analyzer und einen Digital BUS Analyzer. In dieser Masterarbeit wurden vor allem das Oszilloskop, der Funktionsgenerator und die Trigger Schnittstellen genutzt. Das Oszilloskop besitzt eine Bandbreite von 30 MHz und kann Si-

gnale von bis zu ± 25 V verarbeiten. Der Funktionsgenerator kann Signale bis zu 12 MHz erzeugen und dies bei einer Spannung von ± 5 V. Die Trigger Schnittstellen ermöglichen eine Ausgangsspannung von bis zu 3.3 V, welche eine Kommunikation mit dem Batteriezyklierer ermöglichen. Mittels der beigelegten Software Waveforms mit der Versionsnummer 3.12.2 ist es möglich, diese verschiedenen Funktionen des AD2 anhand einer grafischen Benutzeroberfläche zu bedienen. Zusätzlich gibt es die Möglichkeiten Skripte in Javascript zu verfassen, um somit verschiedenste Funktionen des AD2 zu kombinieren und zeitgleich auszuführen. Dies wurde in dieser Arbeit genutzt um eine automatische TOF-Messung bei gewissen Ladezuständen zu implementieren. Die generelle Funktionsweise dieses erstellten Skripts ist in Abbildung 3.7 zu finden, auf welche in Kapitel 3.3 noch genauer eingegangen wird.

3.2 Validierung der TOF-Messungen anhand von Acrylglas

Zu Beginn der TOF-Messungen wurde als zu untersuchendes Material Acrylglas gewählt. Der Grund dafür ist, dass dieses Material eine ähnliche Dichte, im Verhältnis zu der Dichte von Metallen, als die in Kapitel 3.3 verwendete LIB Batterie aufweist. Die Dichte von Acrylglas beträgt 1180 kg/m^3 , wohingegen die berechnete Dichte der verwendeten LIB 2215 kg/m^3 beträgt. Die Dichte von Stahl beträgt zum Beispiel 7850 kg/m^3 . Weiters ist anzunehmen, dass gewisse Werkstoffparameter, wie zum Beispiel der Elastizitätsmodul von Acrylglas, ähnlicher zu denen der LIB sind, als zu denen von Metallen. Ein weiterer Grund ist, dass für Acrylglas sowohl der Wert des E-Moduls, als auch der Wert der Querkontraktionszahl in der Literatur zu finden ist. Diese beiden sind wichtige Parameter für die FEM-Simulation. Zusätzlich ist es mit Hilfe des Wissens über den E-Modul und der Querkontraktionszahl möglich, die verschiedenen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Wellenarten analytisch zu bestimmen (vgl. Kapitel 2.3.1) und daraus Rückschlüsse zu ziehen, welche Wellenart angeregt bzw. gemessen wird.

3.2.1 Bestimmung der TOF an Acrylglas

In Abbildung 3.3 ist der Versuchsaufbau der TOF-Messung an Acrylglas zu sehen. Das verwendete Material hat die Abmessungen $178 \times 115 \times 8 \text{ mm}$ und die Piezoelemente wurden mittig bei einem Abstand von 100 mm mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband aufgeklebt. Das Piezoelement, welches als Sender dient, wurde mit dem Kanal des Funktionsgenerators verbunden. Das Anregungssignal ist theoretisch bekannt, jedoch wurde dieses zusätzlich mit einem Kanal des Oszilloskops gemessen. Dadurch sollten mögliche Zeitverschiebungen bzw. Berechnungsfehler ausgeschlossen werden können. Das Empfangselement wurde mit dem Eingang des Verstärkers verbunden. Dieser wird durch eine 5 V Gleichspannungsquelle mit dem Netzgerät versorgt. Der Ausgang des Verstärkers wurde von dem zweiten Kanal des Oszilloskops abgegriffen.

Um festzustellen, welches Anregungssignal und welche Frequenz sich am Besten für die TOF-Messung an Acrylglas eignet, wurden zu Beginn des Versuches zwei verschiedene Signalformen untersucht. Zusätzlich dazu wurden für die Signale unterschiedliche Frequenzen von 50 kHz bis 300 kHz gewählt. Um die optimale Frequenz für die Bestimmung der TOF zu finden, wurden jeweils 26 verschiedene Signale generiert, welche sich in der Frequenz um je 10 kHz unterscheiden. Bei der ersten Art des Signals handelt es sich um eine einfache Sinusschwingung mit einer Periode. Bei der zweiten Signalart handelt es sich um einen Sinus mit vier Perioden, welcher abhängig von der gewählten Frequenz, über einen viertelperiodigen Sinus gefiltert wurde. Die viertelperiodige Sinusschwingung, welche

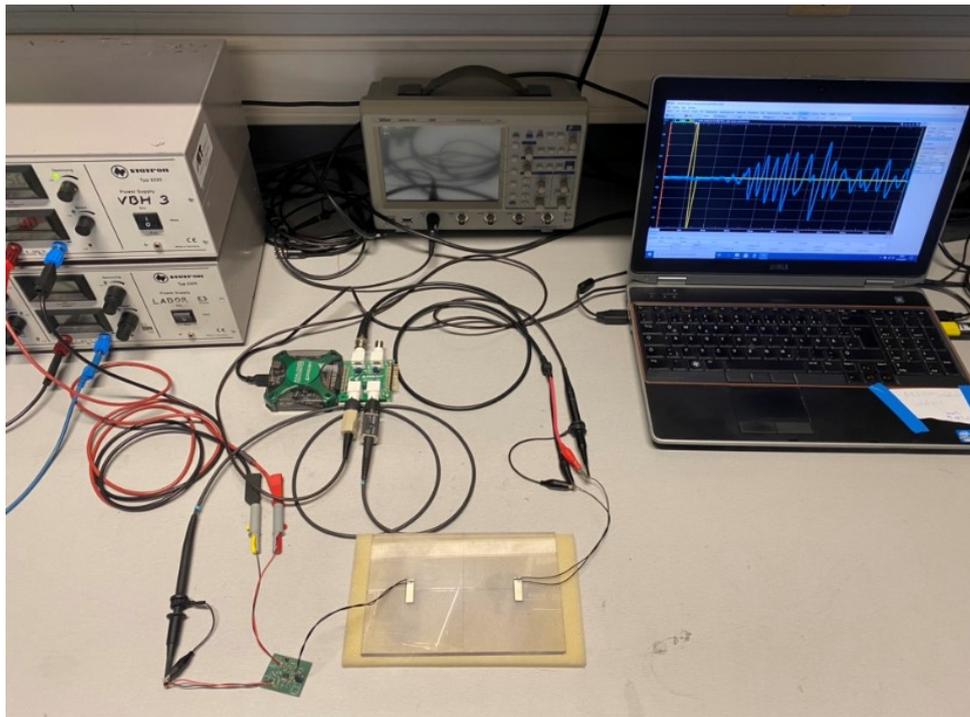


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau der TOF-Messung an einer Acrylglasplatte.

zum Filtern verwendet wurde, hatte dabei ein Viertel der Frequenz des vier periodigen Sinus. In Abbildung 2.7 auf der linken Seite ist dieses Signal bei 50 kHz dargestellt.

Die verschiedenen Signalarten mit den unterschiedlichen Frequenzen wurden mit Hilfe von Matlab erzeugt. Diese wurden in weiterer Folge von dem Funktionsgenerator eingelesen und anschließend als elektrisches Signal an das Piezoelement ausgegeben.

Um die Messung der TOF bei verschiedenen Signalen und verschiedenen Frequenzen durchführen zu können, wurde ein Skript für den AD2 in Javascript geschrieben. Dieses Skript ermöglicht es, dass die empfangenen Signale zu den jeweiligen Parametern (Signalart und Frequenz) automatisch eingelesen, gemessen und gespeichert werden können.

Generell liest dieses Skript, die wie bereits weiter oben beschriebenen generierten Signale, als Textdokumente ein. Nach dem Einlesen des jeweiligen Signals bei der jeweiligen Frequenz, sendet der Funktionsgenerator den Spannungsverlauf des Signals an eines der Piezoelemente. Das Signal, welches am Empfänger Piezoelement generiert und anschließend verstärkt wurde, wird über das Oszilloskop aufgezeichnet. Dieses Signal wird dann als CSV-Datei mit dem Dateinamen, welcher sich aus der Signalart und der Frequenz zusammensetzt, abgespeichert. Dieser Vorgang wird für alle Frequenzen und für beide Signalarten durchgeführt. In weiterer Folge wurde dieses Skript auch für die Bestimmung der TOF an einer LIB verwendet, auf dieses wird in Kapitel 3.3 noch genauer eingegangen. In diesem Kapitel wird das verwendete Skript zusammen mit dem Prozess des Zyklrierens der LIB im Detail beschrieben. In Abbildung 3.7 ist das Flussdiagramm für den Messaufbau an einer LIB zu sehen. Das hier beschriebene Skript für die Messung an Acrylglas,

repräsentiert hierbei den rechten Teil dieser Abbildung ohne den darin vorkommenden Trigger-Elementen und den Überprüfungen des Ladezustandes.

Um die optimale Frequenz und das optimale Signal zu ermitteln, wurden die Messdaten in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt, wobei die dritte Dimension in Farbe dargestellt ist und die Amplitude des aufgezeichneten Signals repräsentiert. Die x-Achse stellt hierbei die Zeit in Sekunden dar und auf der y-Achse sind die Messungen bei den verschiedenen Anregfrequenzen aufgetragen. Mittels Farbe wurde die Größe der Amplitude dargestellt. Dies ist in der Abbildung 3.4 zu sehen. In dieser Abbildung sind die Messergebnisse bei einer Anregung mit einer Periode (a) und bei vier Perioden (b) gegenübergestellt. Diese Abbildungen beinhalten neben dem empfangenen, auch das gesendete Signal. Diese kann man anhand der zeitlichen Verschiebung und der Größe der Amplitude in dieser Darstellung gut unterscheiden. Weiters ist der Unterschied zwischen den beiden gesendeten Signalen abhängig von der Art der Anregung, gut zu erkennen. Betrachtet man die beiden Grafiken, fällt auf, dass bei beiden Signalarten, die Größe der Amplituden des empfangenen Signals, ab einer gewissen Frequenz, geringer wird. Dieser Effekt ist unter anderem zurückzuführen auf die Resonanzfrequenz der verwendeten Piezoelemente (vgl. Kapitel 2.3). Ein weiterer Punkt ist, wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, dass bei steigender Frequenz, sich der Energieverlust der sich ausbreitenden Welle erhöht. Generell kann man anhand dieser Darstellung feststellen, dass die Amplitude ab einer Frequenz von 100 kHz sehr stark abnimmt und deswegen Frequenzen, welche höher als diese sind, ein sehr schwaches Ausgangssignal generieren, welches deshalb in späterer Folge schwieriger ausgewertet werden kann. Weiters kann man feststellen, dass die höchsten Amplitudenwerte bei der niedrigsten Frequenz von 50 kHz auftreten. Aus diesem Grund wurde diese Frequenz in weiterer Folge genauer betrachtet.

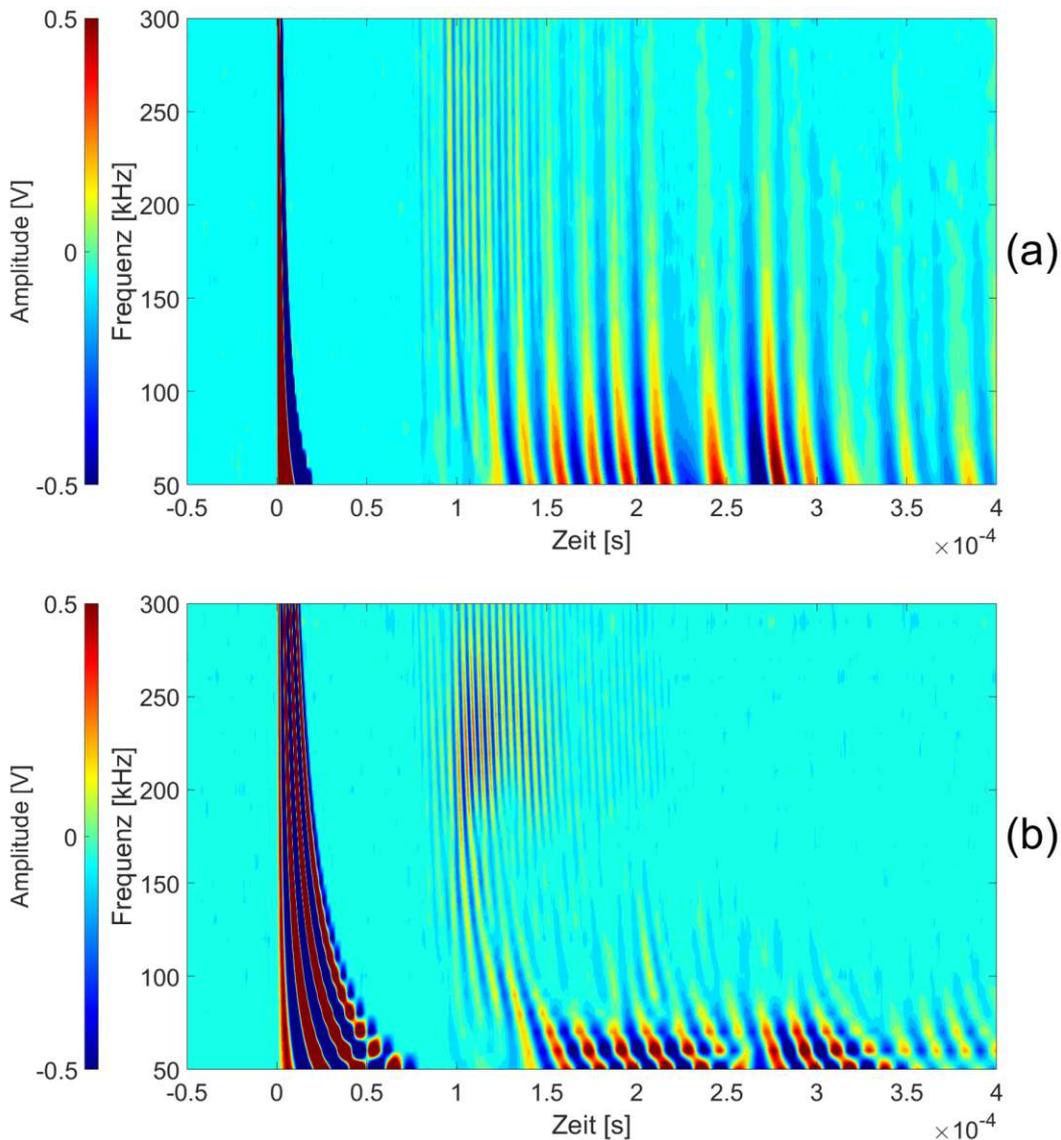


Abbildung 3.4: Zeitlicher Verlauf der Amplitude des gesendeten und empfangenen Signals; gemessen bei verschiedenen Anregefrequenzen an Acrylglas. Bei dem gesendeten Signal handelt es sich in (a) um einen Sinus mit einer Periode und in (b) um einen gefensterten Sinus mit vier Perioden (vgl. Kapitel 2.3).

Vergleicht man die Messergebnisse bei den zwei verschiedenen Signalformen, sieht man, dass ein Unterschied zwischen der Größe der Amplituden und der Anzahl dieser besteht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dem modulierten vierperiodigen Sinussignal wesentlich mehr Energie in den Prüfkörper eingebracht wird, als bei dem einperiodigen Sinussignal. Zusätzlich ist in Abbildung 3.4 (b) zu erkennen, dass aufgrund des eingebrachten Signals, sich die Flanken der Amplituden ähnlich zu der Form der Flanken des gesendeten Signals verhalten. Vor allem bei niedrigeren Frequenzen sieht man, dass die Amplituden über den Frequenzbereich keine vertikalen Linien bilden, sondern leicht versetzt sind. Auch hier ist die Amplitude des empfangenen Signals bei einer Frequenz von 50 kHz am größten. Bei dieser Frequenz ist auch zu erkennen, dass die erste Am-

plitude des empfangenen Signals bereits auftritt, bevor das Anregungssignal vollständig gesendet wurde. Dies ist zurückzuführen auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle in Acrylglas und die entsprechend lange Periodendauer des gesendeten Signals bei dieser Frequenz. Aus diesen Gründen wurde für die Bestimmung der TOF an Acrylglas das Anregungssignal mit einer einzelnen Sinusschwingung als besser erachtet. Dadurch, dass die Amplituden bei einer Frequenz von 50 kHz am größten sind, wurde diese Frequenz für die Bestimmung der TOF gewählt.

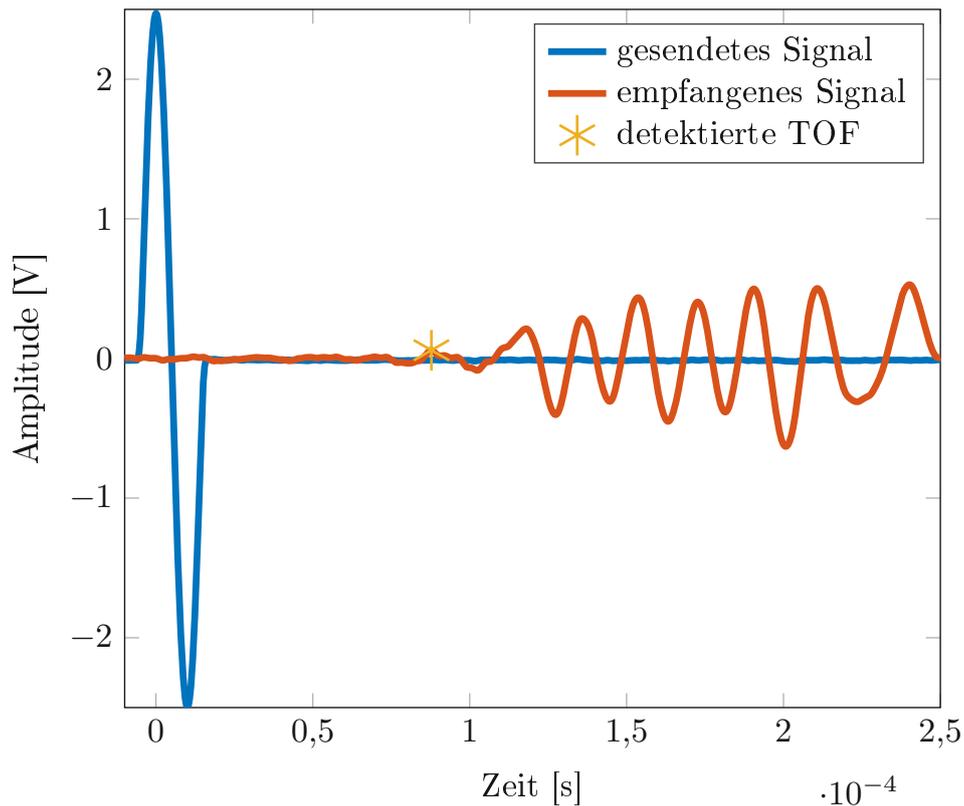


Abbildung 3.5: Gesendetes und gemessenes Signal der TOF-Messung bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz mit ermitteltem Maximum für die Bestimmung der TOF.

In Abbildung 3.5 ist die TOF-Messung bei 50 kHz zu sehen. Um die TOF zu bestimmen, wurde ein Skript in Matlab geschrieben, um diese auswerten zu können. Dieses Skript detektiert zuerst das Maximum des gesendeten Signals. Für das Auffinden des ersten Maximums des empfangenen Signals wurden in dem Skript zwei Parameter definiert. Der erste Parameter gibt hierbei die minimale Größe des Maximums vor. Der zweite Parameter gibt den ungefähren Beginn des Zeitpunktes an, ab welchen dieses erwartungsgemäß auftritt. Mit Hilfe dieser zwei Parameter ist es möglich die erste erkennbare Amplitude des empfangenen Signals zu ermitteln. Anschließend wird die zeitliche Differenz zwischen dem Maximum des Anregungssignals und dem des empfangenen Signals berechnet und somit die TOF bestimmt. Diese beträgt bei einem Anregungssignal einer einzelnen Sinusperiode

bei 50 kHz $87,78 \mu s$. Bei einem Abstand der beiden Piezoelemente von 100 mm beträgt die Ausbreitungsgeschwindigkeit demnach 1139.2 m/s .

In Kapitel 2.3.1 wurden die verschiedenen Wellenarten und die dazugehörigen Formeln für die Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten beschrieben. Um festzustellen, um welche Wellenart es sich bei der durchgeführten TOF-Messung handelt, wurden die theoretischen Ausbreitungsgeschwindigkeiten anhand der Gleichungen in Kapitel 2.3.1 berechnet. Die dafür benötigten Parameter sind aus der Literatur für Acrylglas entnommen worden und sind in Tabelle 3.3 zu finden.

Tabelle 3.3: Verwendete Parameter und berechnete Werte von Acrylglas, entnommen aus der Literatur, für die Berechnung der Ausbreitungsgeschwindigkeit verschiedener Wellenarten.

Parameter	Wert	Literaturquelle
E-Modul E	3.000 N/mm^2	[39]
Dichte ρ	1180 kg/m^3	[39]
Poissonzahl ν	0.42	[40]
Flächenträgheitsmoment J_y	4906.7 mm^2	aus Abmessungen berechnet

In der Tabelle 3.4 ist die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit bei einer Frequenz von 50 kHz den berechneten Wellengeschwindigkeiten an Acrylglas gegenübergestellt. Die Zahlen in den Klammern neben der Bezeichnung der verschiedenen Wellenarten beziehen sich auf die Gleichungen aus Kapitel 2.3.1. Man kann deutlich erkennen, dass die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit sich am ähnlichsten zu der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Biegewelle verhält. Die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem theoretisch berechneten Wert liegt bei ca. 0.9%.

Tabelle 3.4: Analytisch berechnete Ausbreitungsgeschwindigkeiten verschiedener Wellenarten und gemessene Geschwindigkeit an Acrylglas.

Wellenart (Gleichung)	Ausbreitungsgeschwindigkeit [m/s]
Longitudinalwelle (2.5)	2547.6
Transversalwelle (2.7)	946.15
Biegewelle (2.8)	1129.0
Rayleigh-Welle (2.9)	893.11
gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit	1139.2

Man muss jedoch bedenken, dass die Materialparameter für Acrylglas aus der Literatur entnommen wurden und diese nicht notwendigerweise mit den Parametern der

untersuchten Acrylglasplatte übereinstimmen. Diese Abweichungen könnten dazu führen, dass die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit mit der berechneten Geschwindigkeit der Biegewelle übereinstimmt. Die muss aber nicht zwingend heißen, dass es sich um eine Biegewelle handelt. Zunächst kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Biegewelle handelt, da die anderen Ausbreitungsgeschwindigkeiten eine größere Differenz aufweisen.

Wie in Kapitel 2.3.1 bereits erwähnt, beruht die Biegewelle auf der Herleitung durch die Plattentheorie. Diese verhält sich in dem niedrigen Frequenzbereich ähnlich zur ersten Mode der asymmetrischen Lambwelle, welche über die dreidimensionale Kontinuumsmechanik hergeleitet wird (vgl. Abbildung 2.9). Generell handelt es sich um eine Biegewelle, wenn die Plattendicke viel kleiner als die Wellenlänge der sich ausbreitenden Transversalwelle ist [41]. Dies ist in diesem Fall jedoch schwer festzustellen, weshalb nicht auszuschließen ist, dass es sich eventuell doch um die asymmetrische Mode der Lambwelle handelt.

3.3 Bestimmung der TOF einer LIB

In Kapitel 3.1 wurde bereits das verwendete Messequipment und die verwendeten Ressourcen für die Bestimmung der TOF von LIB beschrieben. Als Signalein- und -ausgänge wurden die selben Kanäle und die gleiche Konstellation wie bei der Messung an Acrylglas verwendet. Der wesentliche Unterschied, welcher sich bei diesem Versuch, im Vergleich zu Acrylglas ändert, ist, dass sich die mechanischen Eigenschaften des untersuchten Prüfobjekts, der LIB, ändern. Dies ist unter anderem abhängig von dem Ladezustand der LIB und der verwendeten Stromrate beim Zyklieren. Um die TOF bei diesen sich verändernden Eigenschaften messen zu können, ist es notwendig, dass diese zu definierten Ladezuständen und Zeitpunkten gemessen wird. Dafür wurden sowohl der Funktionsgenerator, das Oszilloskop und der Batteriezyklierer über die bereits erwähnten Trigger Schnittstellen verbunden (vgl. Kapitel 3.1). Ähnlich wie bei der Bestimmung der TOF an Acrylglas wurde auch hier zunächst versucht das optimale Signal und die optimale Frequenz für die Laufzeitmessung zu finden. Die mit Hilfe von Matlab erzeugten Signale aus Kapitel 3.2.1 wurden auch bei dieser Messung verwendet. In Abbildung 3.6 und 3.7 ist der Ablauf dieser Messung anhand von zwei Flussdiagrammen ersichtlich.

Diese Abbildungen stellen die Kommunikation mittels den Triggerelementen zwischen dem Batteriezyklierer und dem Funktionsgenerator bzw. dem Oszilloskop genau dar. Der Testplan für das Zyklieren der Batterie mit dem entsprechenden Parametern ist in Abbildung 3.6 ersichtlich. Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, dass zwischen dem Ende des Ladezyklus und der Messung der TOF eine Pause von 30 Minuten stattfindet. Diese wird auch Relaxationszeit genannt. Nach dieser Zeit ist davon auszugehen, dass sich nach einem Ladeprozess ein chemisches Gleichgewicht einstellt und es dadurch nicht mehr zu großen Änderungen der Materialparameter kommt. Bauer et al. [42], [43] haben in ihren Arbeiten die Ausdehnung von NMC-Graphit Pouch-Zellen untersucht und haben festgestellt, dass sich die Ausdehnung nach dem Anlegen einer Spannung zurück verformt. Die Geschwindigkeit der Rückverformung ist abhängig von der Temperatur, von dem Ladezustand, von der Laderate und auch davon, ob die LIB geladen oder entladen wurde. Die Autoren führen dieses Phänomen auf die Lithiierungsgrade von Graphit zurück, welche sich je nach den oben genannten Kriterien unterschiedlich verhalten. Bei Raumtemperatur stellten die Autoren fest, dass sich die Verformung der LIB nach ungefähr 30 Minuten zurückgebildet hat. Deswegen wurde auch in dieser Arbeit eine Relaxationsphase von dieser Zeitdauer gewählt, um sicher zu gehen, dass Verformungsprozesse und die dafür notwendigen chemischen Prozesse größtenteils abgeschlossen sind. Obwohl die untersuchte Zelle in dieser Arbeit, die selbe Zellchemie, wie jene von Bauer et al. hat, muss dies nicht zwingend heißen, dass sich die Relaxationsphasen identisch verhalten.

Durch die in Abbildung 3.7 und 3.6 visualisierten Skripte, wurde bei jedem der acht Ladezustände, 26 Messungen bei jeweils zwei verschiedenen Signalarten durchgeführt.

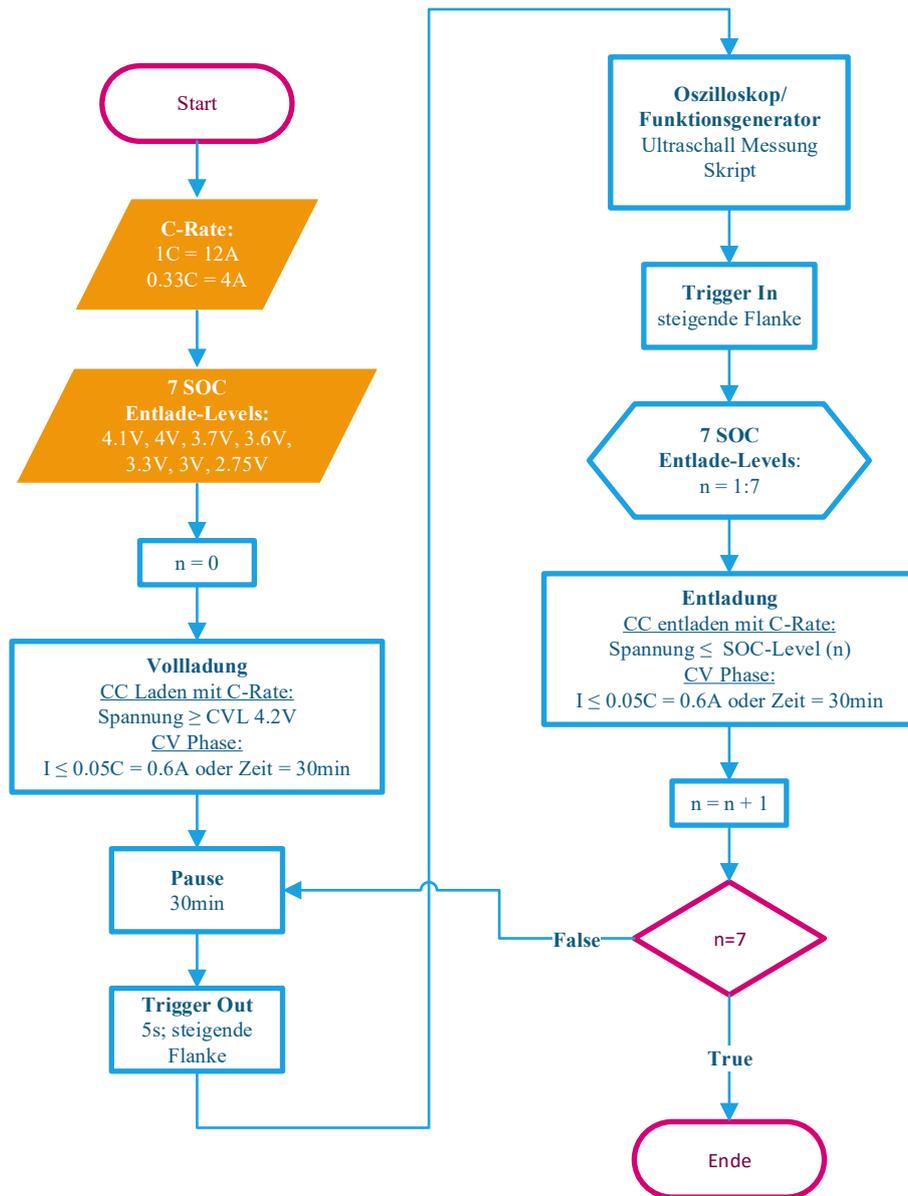


Abbildung 3.6: Flussdiagramm des Lade- und Entladeverfahrens der TOF Messungen für den Potentiostaten

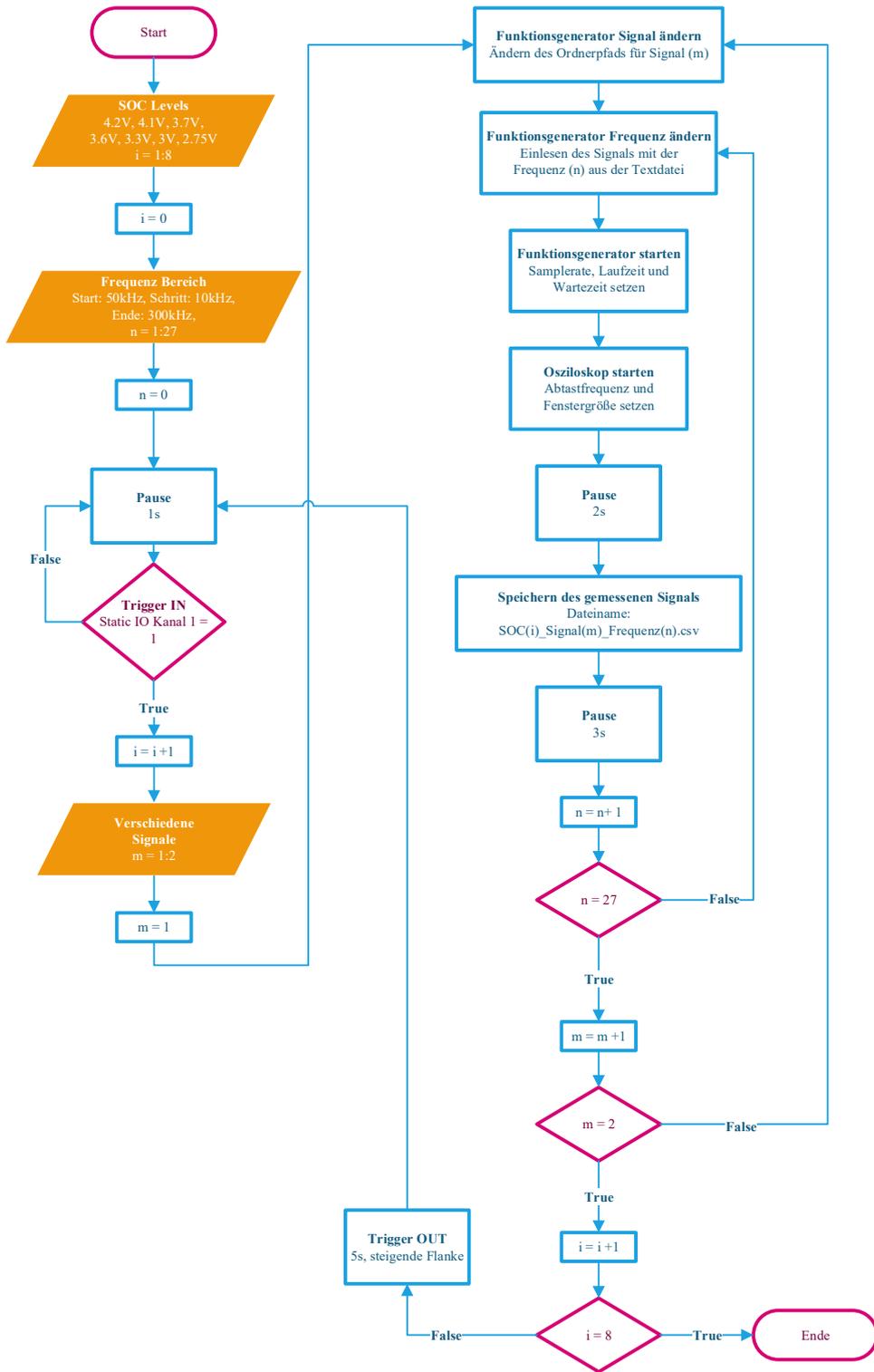


Abbildung 3.7: Flussdiagramm des Ultraschall Messung Skript für das Oszilloskop bzw. den Funktionsgenerator

Um herauszufinden, welches Anregungssignal sich besser für die TOF-Bestimmung eignet, wurden die Messergebnisse der vollständig geladenen LIB, auf die gleiche Art wie bei Acrylglas visualisiert. Diese sind in Abbildung 3.8 (a) für das Anregungssignal mit einer Periode und in Abbildung 3.8 (b) für das Anregungssignal mit vier Perioden zu finden. Auch hier ist ähnlich wie bei den Messungen an Acrylglas zu erkennen, dass sich die Größen der Amplituden der empfangenen Signale unterscheiden. Dies ist wieder darauf zurückzuführen, dass bei einer Anregung mit vier Perioden mehr Energie in das zu untersuchende Objekt eingebracht wird. Die Größe der Amplituden nimmt auch hier bei steigender Frequenz ab. Jedoch ist zu sehen, dass bei dem mehrperiodigen Signal die maximalen Amplitudenwerte bei einer Frequenz von 70 kHz auftreten, wohingegen sich die Amplitudenwerte, bei einer einzelnen periodischen Anregung, in dem Bereich von 50-80 kHz ähnlich verhalten.

Ebenfalls ist zu erkennen, dass sich die Amplituden über den Frequenzbereich bei einem mehrperiodigen Sinussignal, ähnlich wie bei Acrylglas, verschieben. Generell fällt auf, dass das Auftreten der ersten Amplitude bzw. des ersten Peaks erst viel später stattfindet, als bei der Messung an Acrylglas. Dies lässt darauf schließen, dass die Wellenausbreitung in der untersuchten LIB langsamer als bei Acrylglas stattfindet. Der erste Peak, welcher essentiell für die Bestimmung der TOF ist, hat bei einer Anregung mit dem gefensterten mehrperiodigen Sinussignal, eine wesentlich geringere Amplitude als mit einem einperiodigen Sinussignal. Deswegen und auch aus den oben genannten Gründen wird in weiterer Folge die Anregung mit einer einzelnen Periode behandelt.

Um die optimale Frequenz des Anregungssignals zu finden, wurden erneut Messungen in einem kleineren Frequenzbereich durchgeführt. Es wurde das gleiche Messprinzip wie bereits oben beschrieben verwendet. Jedoch wurde dieses Mal mit einer Frequenz von 20 kHz begonnen und in Schritten von 2.5 kHz wurde die Frequenz bis auf 70 kHz erhöht. Die Ergebnisse für drei ausgewählte Ladezustände sind in Abbildung 3.9 zu sehen. Auf diese wird in Kapitel 3.3.1 noch genauer eingegangen. Jedoch ist deutlich zu sehen, dass sich die Größe der Amplitude abhängig vom Ladezustand verändert. Für die TOF-Bestimmung ist es dementsprechend wichtig, dass eine Anregungsfrequenz gewählt wird, bei der die Amplitude maximal ist. Deswegen wurde für die genauere Untersuchung der TOF die Anregungsfrequenz von 50 kHz gewählt. In ungefähr diesem Frequenzbereich ist die Amplitude bei allen Ladezuständen am größten und die Ergebnisse sind zusätzlich vergleichbar mit den durchgeführten Messungen an Acrylglas, da auch hier die Frequenz von 50 kHz genauer untersucht wurde.

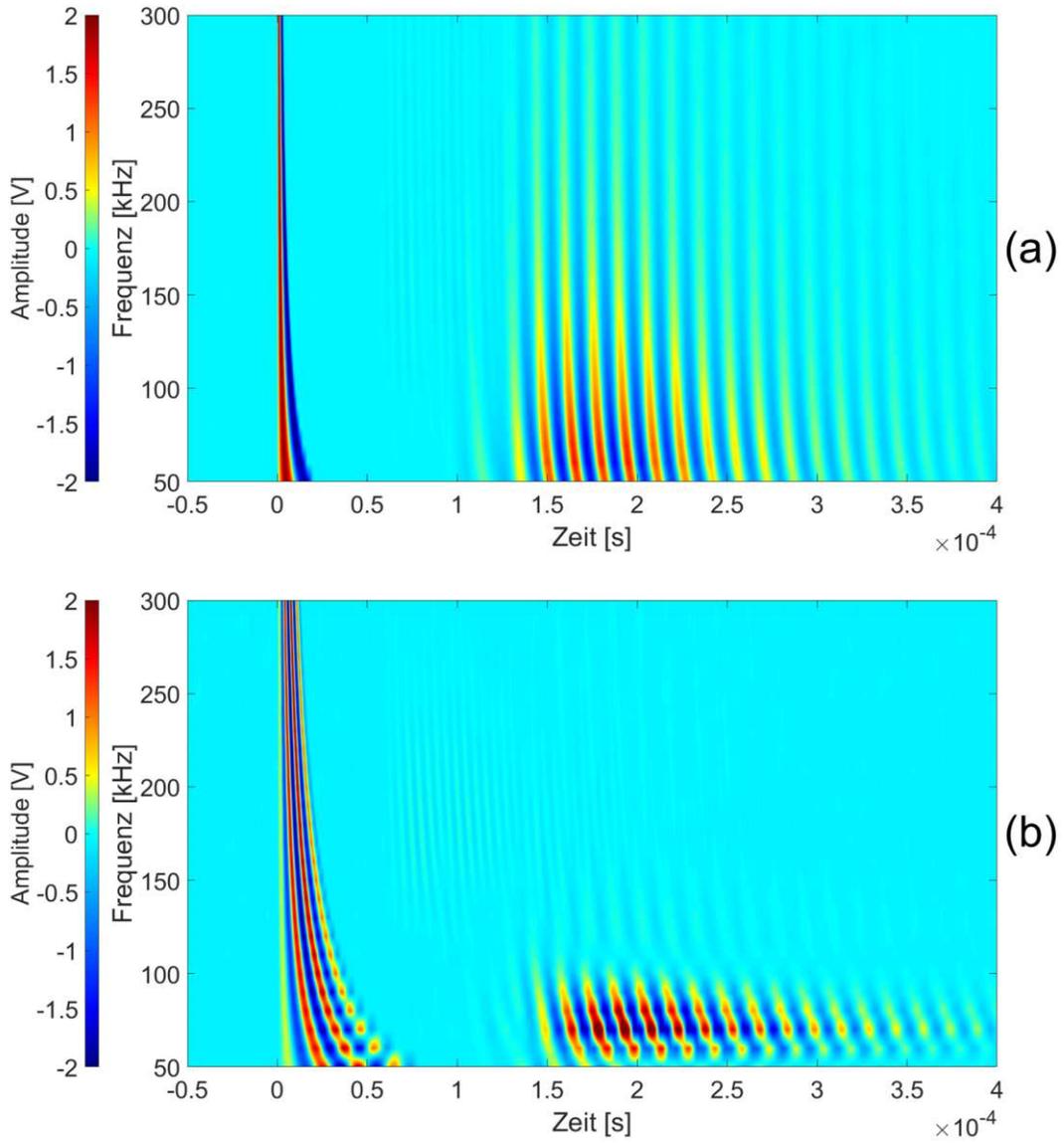


Abbildung 3.8: Zeitlicher Verlauf der Amplitude des gesendeten und empfangenen Signals; gemessen bei verschiedenen Anregefrequenzen an der vollgeladenen LIB. Bei dem gesendeten Signal handelt es sich in (a) um einen Sinus mit einer Periode und in (b) um einen gefensternten Sinus mit vier Perioden (vgl. Kapitel 2.3).

3.3.1 TOF bei verschiedenen Ladezuständen (SOCs)

Um die optimale Frequenz zur Anregung des Piezoelements zu finden, wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, wurden bei allen acht Ladezuständen verschiedene Frequenzen angeregt.

Die Ergebnisse von drei dieser acht Ladezustände sind in Abbildung 3.9 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Amplitude des empfangenen Signals bei einer Zellspannung von 4.0 V am größten ist. Je niedriger die Zellspannung wird, desto geringer wird auch die Amplitude des gemessenen Signals. Dieser Effekt tritt nahezu über alle Frequenzen auf. Dies ist auf die sich verändernden mechanischen Eigenschaften der LIB zurückzuführen. Zusätzlich kann man erkennen, dass sich das Signal über einen großen Frequenzbereich abhängig vom Ladezustand zeitlich verschiebt. Bei einer Zellspannung von 4.0 V, tritt zum Zeitpunkt von $1.5 \cdot 10^{-4}$ s im Frequenzbereich von ca. 40-70 kHz eine negative Amplitude auf, wohingegen zur selben Zeit, bei 3.3 V eine positive Amplitude auftritt.

Diese beiden Effekte, die Schwächung und die Verschiebung des empfangenen Signals, sind in Abbildung 3.10 besser zu erkennen. Hierbei wird jedoch nur die Messung bei einem einzigen Anregungssignal von 50 kHz dargestellt. Jedoch ist durch Abbildung 3.9 anzunehmen, dass dieser Plot bei anderen Frequenzen sehr ähnlich aussieht.

Die Änderung der gemessenen Signale ist zurückzuführen auf das komplexe chemische Verhalten der LIB bei verschiedenen Ladezuständen. Luthfi M. untersuchte in seiner Masterarbeit [15] die selbe LIB von Kokam und hat festgestellt, dass vor allem die Anode aus Graphit die größten mechanischen Änderungen aufweist. Die in dieser Arbeit untersuchte LIB besitzt eine NMC-Kathode und eine Graphit-Anode. Durch die Interkalation und Deinterkalation der Lithium-Ionen ändert Graphit seine strukturbedingten Eigenschaften. Dabei unterscheidet sich die Ausdehnung zwischen dem entladenen und vollgeladenen Zustand um bis zu 10%. Die Konzentration der Lithium-Ionen verändert nicht nur die Ausdehnung sondern auch den E-Modul [44]. Dieser wird in Kapitel 3.5 noch genauer behandelt. In Abbildung 3.10 fällt generell auf, dass die Amplitude des empfangenen Signals bei einem geringer werdenden Ladezustand der LIB abnimmt. Abhängig von der Zellspannung ist auch der Grad der Lithierung von Graphit. Je nach Ladezustand, gibt es unterschiedliche sogenannte Niveaus, bei denen sich eine verschiedene Anzahl von Lithium-Ionen in Graphit einlagern. Je höher die Zellspannung ist, desto mehr Lithium-Ionen sind in dem Anoden Material interkaliert [45]. Durch diese höhere atomare Dichte [44], kann die Wellenausbreitung schneller stattfinden. Auch die Reibungsverluste sind dementsprechend bei der vollgeladenen LIB geringer, was sich auch auf die Größe der Amplituden auswirkt [27].

Bei einer Zellspannung von 4.0 V ist die Amplitude des gesendeten Signals jedoch größer als bei einer Zellspannung von 4.1 V. Dieses Verhalten würde sich demnach nicht mit der Theorie aus der Literatur decken. Den Einfluss der höheren atomaren Dichte kann

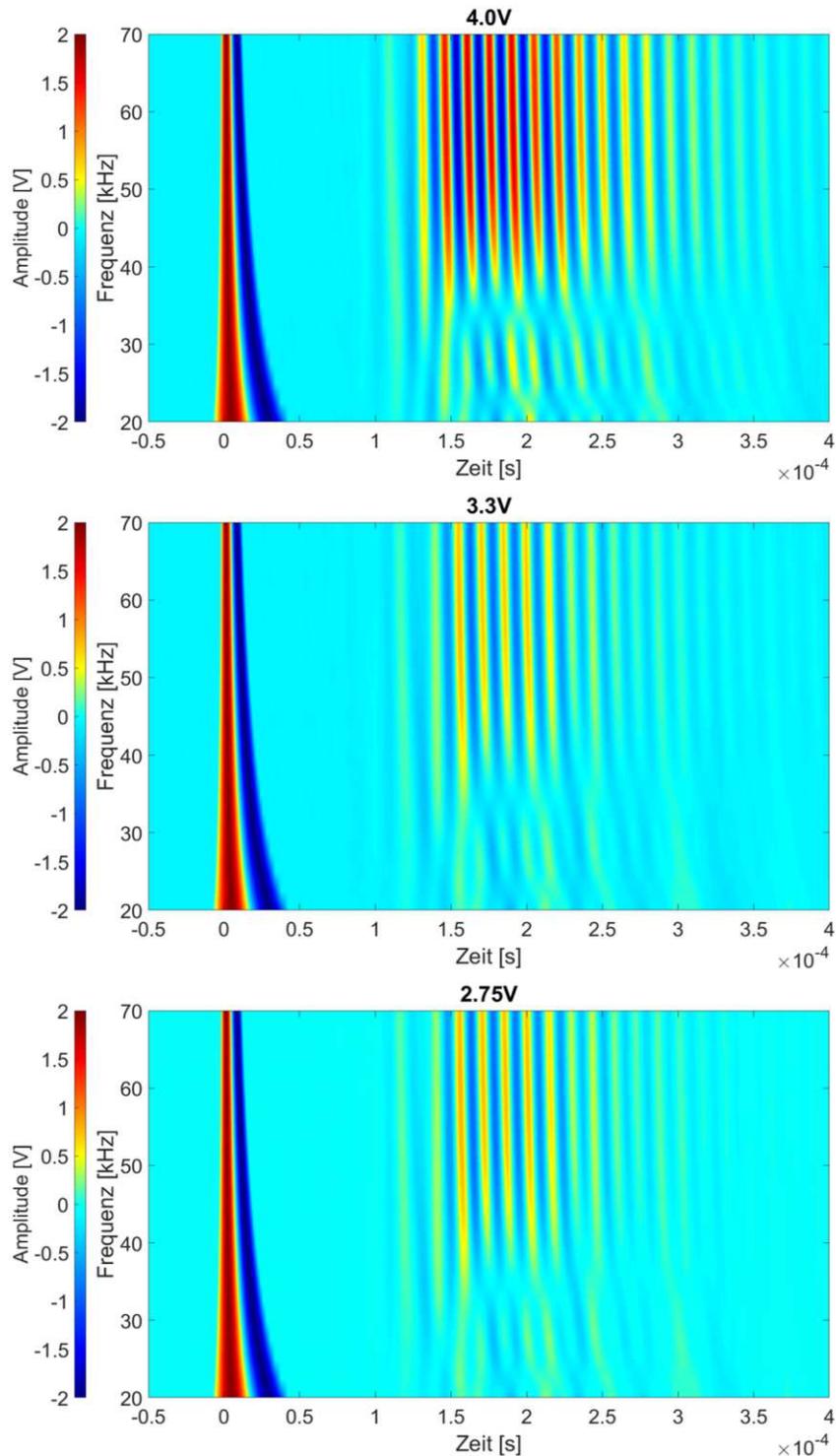


Abbildung 3.9: Verlauf der Amplituden des gesendeten und empfangenen Signals über die Zeit; gemessen bei verschiedenen Anrefrequenzen und bei drei unterschiedlichen Ladezuständen bei einer Stromrate von 1C.

man auch darin erkennen, dass sich das empfangene Signal abhängig vom Ladezustand zeitlich verschiebt. Es hat den Anschein, als würde die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle abnehmen, je geringer die Zellspannung ist.

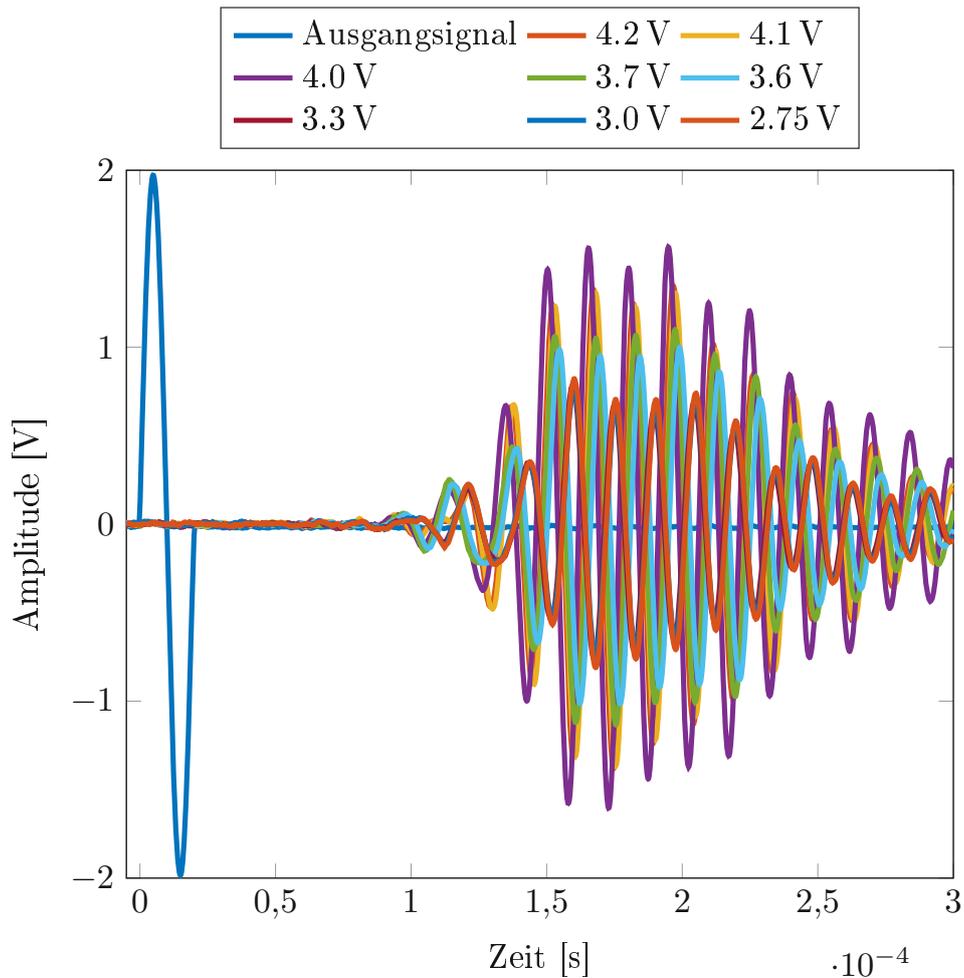


Abbildung 3.10: Gemessene Signale der TOF-Messung an der LIB bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz bei verschiedenen Ladezuständen. Entladen bei einer Stromrate von 1C.

Durch diese zeitliche Verschiebung, wurde das Matlab-Skript für die Bestimmung der TOF, welches für Acrylglas verwendet wurde, angepasst. Dieses wurde um einen Parameter, welcher einen zeitlichen Bereich definiert, in welchem dieser erste Peak liegen kann, erweitert. Die Bestimmung der TOF mit dem verwendeten Skript ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

Die Ergebnisse der berechneten TOF bei den verschiedenen Ladezuständen sind in Abbildung 3.13 zu sehen. Diese sind der Messung, der TOF bei einer Stromrate von 0.33C gegenübergestellt. Die Ergebnisse über die verschiedenen Ladezustände werden für beide Stromraten am Ende des nächsten Kapitels behandelt.

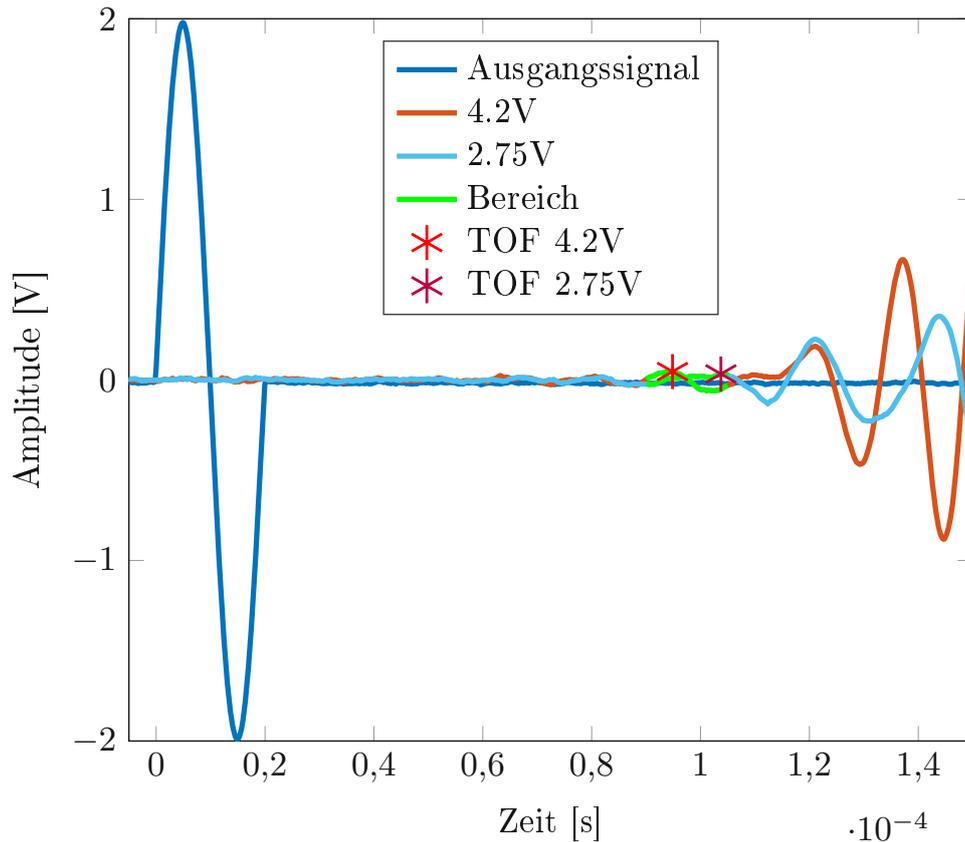


Abbildung 3.11: Bestimmung der TOF an der LIB durch Eingrenzung des empfangenen Signals in verschiedene Bereiche.

3.3.2 TOF bei verschiedenen C-Raten

Auf die gleiche Art und Weise, wie im vorherigen Kapitel, wurden auch Messungen bei einer geringeren Stromrate von 0.33C durchgeführt. Diese verhalten sich über den Frequenzbereich ähnlich wie die Messungen bei 1C welche in Abbildung 3.9 zu sehen sind. Deswegen wurde auf eine erneute Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet. Auch bei der geringeren Stromrate sind die Amplituden des empfangenen Signals bei 50 kHz am größten. Deswegen und auch aufgrund der besseren Vergleichbarkeit der TOF bei unterschiedlichen Stromraten, wurden die Ergebnisse bei dieser Frequenz genauer untersucht. Die Messergebnisse zu den verschiedenen Ladezuständen sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

Auch bei dieser Stromrate nimmt die Amplitude des empfangenen Signals bei geringer werdender Zellspannung ab. Jedoch ist hier die Amplitude bei einer Spannung von 4.0 V gleich groß wie die Amplituden der Zellspannungen von 4.2V und 4.1 V. Dies ist möglicherweise auf die langsamer stattfindende Interkalation der Lithium-Ionen bei dieser Stromrate zurückzuführen [46]. Generell sind die Größen der Amplituden ähnlich zu jenen bei der Messung mit einer Entladerate von 1C. Ebenfalls tritt auch hier eine zeitliche Verschiebung des Signals auf.

Um die TOF bestimmen zu können wurde das gleiche Matlab-Skript wie im vorheri-

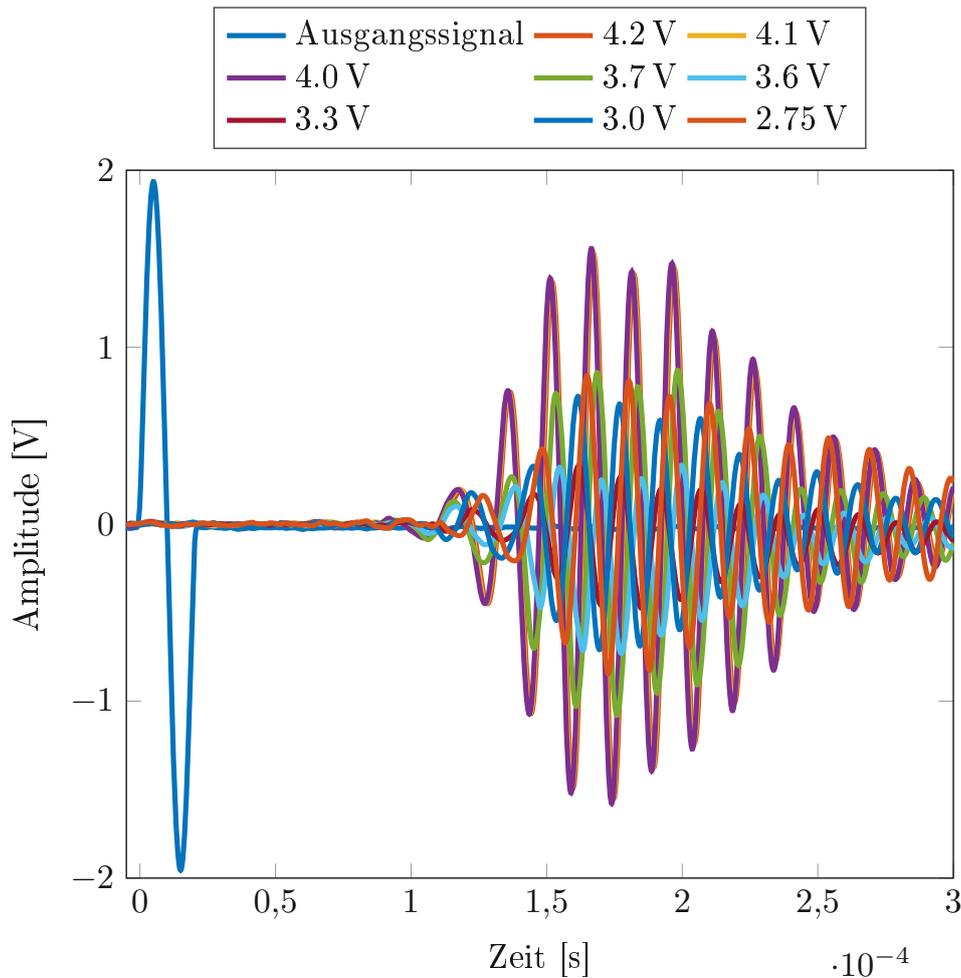


Abbildung 3.12: Gemessene Signale der TOF-Messung an der LIB bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz bei verschiedenen Ladezuständen. Entladen bei einer Stromrate von 0.33C.

gen Kapitel verwendet. Jedoch musste der Zeitbereich für das Auffinden des ersten Peaks angepasst werden. Dieser musste erhöht werden, da die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle bei der geringen Stromrate geringer ist. Die Ergebnisse der TOF-Berechnung sind zusammen mit den Ergebnissen bei einer Entladerate von 1C in Abbildung 3.13 dargestellt.

Generell kann man bei beiden Stromraten feststellen, dass sich die TOF abhängig vom Ladezustand der Batterie verändert. Tendenziell steigt die TOF, je niedriger die Zellspannung ist. Die gemessene TOF variiert bei einer Entladerate von 1C zwischen $89.85 \mu s$ und $98.74 \mu s$ und bei 0.33C zwischen $110.88 \mu s$ und $121.24 \mu s$. Dies entspricht einer maximalen Abweichung bezüglich der vollgeladen LIB von 9.89 % bzw. 9.34 %. Das bedeutet, dass sich die TOF, unabhängig von der Laderate, ca. gleich stark verändert. Jedoch tritt der erste Peak des empfangenen Signals bei einer Stromrate von 0.33C im Mittel um $21.09 \mu s$ später auf.

Bemerkenswert ist, dass die TOF bei den Ladezuständen 4.0 V, 3.7 V und 3.6 V bei

einer Stromrate von 1C kontinuierlich steigt, wohingegen diese bei 0.33C sinkt. Jedoch bleibt diese bei 4.2 V und 4.1 V bei beiden C-Raten annähernd konstant. In H. Popp et al. [21] wurde eine TOF-Messungen an einer LIB mit einem vereinfachten Versuchsaufbau, welcher auch in Batterie Management Systemen (BMS) zum Einsatz kommen kann, durchgeführt. Bei der verwendeten LIB handelt es sich um das gleiche Batteriemodell, welches auch in dieser Masterarbeit verwendet wurde. Der in dieser Publikation gemessene Verlauf der TOF über den Ladezustand der LIB, verhält sich sehr ähnlich zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten. Es ist jedoch schwierig diese beiden genau zu vergleichen, da die TOF kontinuierlich mehrmals pro Sekunde während des Lade- und Entladevorgangs bestimmt worden ist, wohingegen in dieser Arbeit nur 8 Messungen zu definierten Zeitpunkten durchgeführt wurden. Weiters wurde zur Ermittlung der TOF nicht das erste Maximum des empfangenen Signals zur Auswertung verwendet, sondern ein später auftretendes, welches eine größere Amplitude besitzt. Der Grund ist, dass dieses einfacher durch den verwendeten Schmitt-Trigger detektiert werden konnte. Dementsprechend ist die berechnete TOF von Popp et al. auch um ein wesentliches größer, obwohl die Piezo-elemente die selbe Distanz, wie in dieser Arbeit, zueinander hatten. Jedoch wird auch in dieser und in anderen Publikationen festgestellt, dass bei kleiner werdender Zellspannung die TOF größer wird [27], [47], [28]. Dies stimmt mit den Ergebnissen der TOF-Messung dieser Arbeit überein.

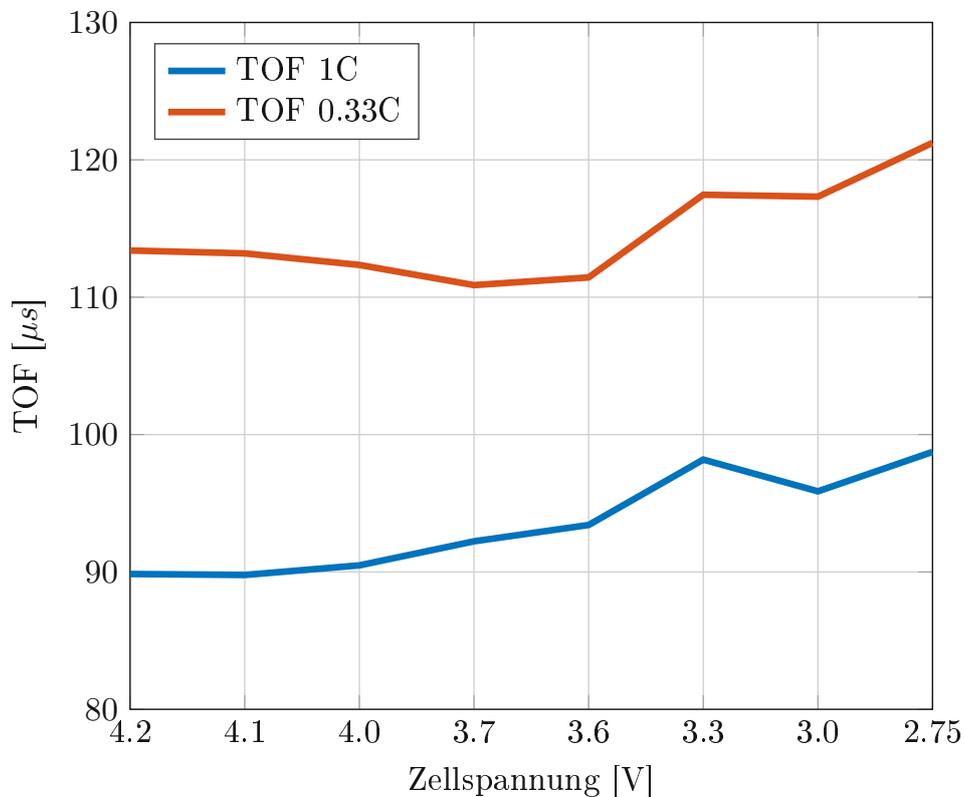


Abbildung 3.13: Gemessene TOF bei unterschiedlichen Ladezuständen und verschiedenen Stromraten

Robinson et al. [46] haben festgestellt, dass sich die TOF bei den unterschiedlichen Ladephasen unterschiedlich verhält. Am Ende einer CC-Phase sinkt die TOF gegenüber dem Ausgangswert, wohingegen am Ende der CV-Phase die TOF gegenüber des Ausgangswertes bei dieser Phase steigt. Bei der CC-Entladephase hingegen steigt die TOF. Nach der Relaxationsphase von 35 Minuten sinkt diese wieder gegenüber dem Ausgangswert. Weiters haben die Autoren festgestellt, dass die TOF während des Entladens bei höheren Stromraten größer ist. Laut den Autoren ist dies auf die erhöhte elektrochemische Steifigkeit, welche bei diesen Bedingungen auftritt, zurückzuführen. Dies wäre auf die stärker ausgeprägte Lithierung der gut zugänglichen Schichten, welche aufgrund der höheren Stromdichten einhergehen abzuleiten. Wie man in Abbildung 3.13 erkennen kann, ist eine Erhöhung der TOF bei einer höheren Stromrate in den durchgeführten Messungen dieser Arbeit nicht der Fall. Ein möglicher Grund ist, dass die TOF bei den unterschiedlichen Ladezuständen, nach einer CCCV-Phase und einer darauf anschließenden Relaxationsphase von 30 Minuten, gemessen wurde. Die Einflüsse der unterschiedlichen Entladephasen auf die TOF sollten deswegen noch genauer untersucht werden, um die Auswirkungen bei unterschiedlichen Stromraten gemeinsam mit verwendeten Entladephasen, besser beantworten zu können.

3.4 Versuchsaufbau und verwendetes Equipment bei der Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB

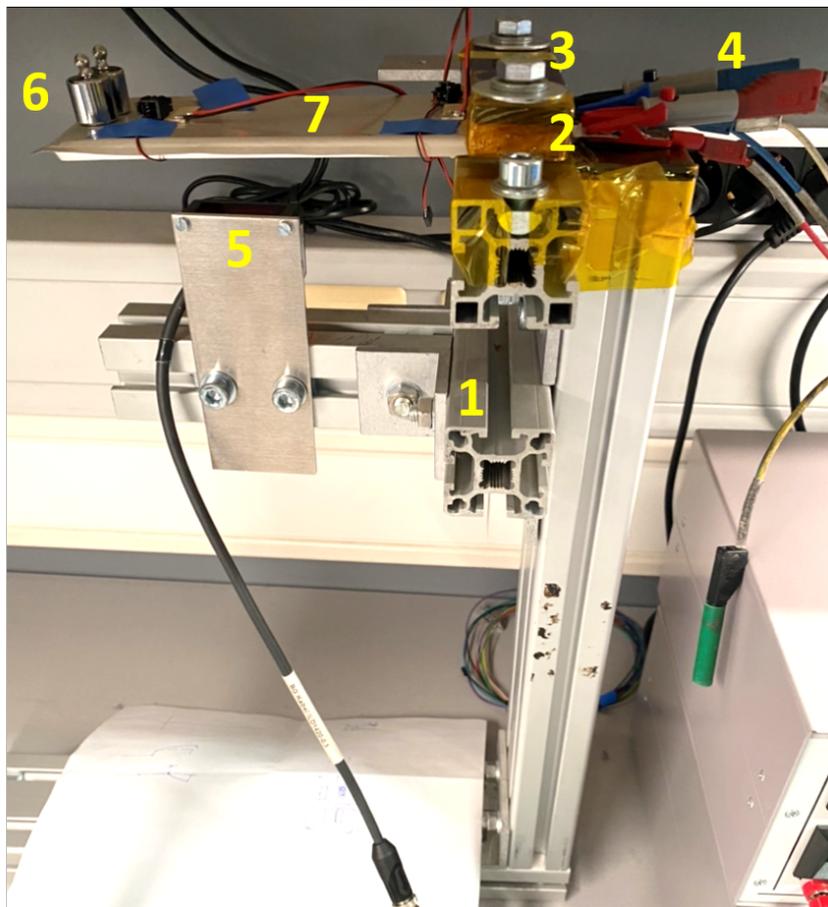


Abbildung 3.14: Versuchsaufbau für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB

In Abbildung 3.14 ist der Versuchsaufbau für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB zu sehen. Weshalb der homogenisierte E-Modul einer LIB bestimmt wird und die zugrunde liegende Annahme, wird im nächsten Kapitel behandelt. In den nachfolgenden Punkten werden die für die Bestimmung verwendeten Messgeräte und Elemente genauer beschrieben. Einen Überblick über diese verschafft Tabelle 3.5. Die Elementnummern in der Tabelle verweisen dabei auf die in Abbildung 3.14 indizierten Elemente.

Aufbau

Für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls wurde ein Aufbau angefertigt mit

Tabelle 3.5: Verwendetes Equipment für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB

Nummer	Equipment	Kommentar
1	Aluminium Rahmen	Aluminiumprofile 60x60 mm
2	Klemmplatten	Kupferplatten isoliert
3	Klemmschrauben	2x M8, befestigt mit Drehmomentschlüssel
4	Batteriezykler	Maccor Series 4000
5	Abstandssensor	Micro-Epsilon, optoNCDT 1420
6	Gewicht	Kalibriergewichte 3x20 g
7	LIB Pouch Zelle	Kokam LIB High Energy Pouch Cell SLPB065070180
9	Datenverarbeitung, Software	Maccor Studio

dem es möglich ist, die LIB einseitig einzuspannen und diese dabei zu laden bzw. zu entladen und währenddessen die sich verändernde Durchbiegung der LIB aufzuzeichnen. Diese Durchbiegung ist in weiterer Folge notwendig, um den homogenisierten E-Modul bestimmen zu können und wird im nächsten Kapitel genauer behandelt.

Für den generellen Versuchsaufbau wurden quadratische Aluminiumprofile verwendet. Der Aufbau setzt sich zusammen aus dem L-förmigen Standbein und zwei unterschiedlich angebrachten Balken. Auf einem dieser Balken wurde der Abstandssensor bzw. der Triangulationssensor befestigt. Mit Hilfe des anderen Balkens und der darüber angebrachten Kupferschiene ist es möglich, die Batterie einseitig einzuspannen. Da sowohl die Halterung als auch die Kupferschiene elektrisch leitend sind, mussten diese isoliert werden, um das Kurzschließen der LIB zu verhindern.

Mit zwei M8 Schrauben, welche mit einem Drehmomentschlüssel gleichmäßig angezogen wurden, wurde die Batterie eingespannt. Die LIB wurde dabei so platziert, dass das Ende der LIB bündig mit der Kante der Kupferschiene abschließt und die zwei Pole zugänglich für die Klemmen der Stromzufuhr des Batteriezyklers sind.

Batteriezykler

Bei dem Batteriezykler handelt es sich bei diesem Testdurchgang um ein Testsystem der Firma MACCOR mit der Bezeichnung *Series 4000*. Das verwendete Modell besitzt 96 Kanäle an denen Batteriezellen angeschlossen werden können. Mit Hilfe der inkludierten Software *Maccor Studio* ist es möglich, Testpläne für das Zyklieren, für jeden einzelnen dieser Kanäle zu programmieren und unabhängig von den anderen zu steuern. Jeder Kanal kann hierbei Ströme von bis zu 5 A und Spannungen zwischen 0 V und 10 V zur Verfügung

stellen.

Diese möglichen Ströme sind ausreichend für Messungen an der gewählten LIB bei einer Stromrate von 0.33C. Bei der Messung mit einer Stromrate von 1C werden jedoch 12 A benötigt. Deswegen wurden für diese Messung vier Kanäle, mittels eines eigens gefertigten Adapters, parallel geschaltet.

Zusätzlich besitzt der Batteriezyklierer so genannte Auxiliary Voltage Inputs. An einen dieser Hilfseingänge wurde der Signalausgang des Abstandssensors angeschlossen. Dadurch war es möglich, sowohl das Ladeverhalten der LIB, als auch die Messung des Sensors zeitgleich mit der selben Abtastfrequenz aufzunehmen.

Abstandssensor

Die Durchbiegung der LIB während eines Zyklervorgangs wurde mit Hilfe eines Triangulationssensors der Firma Micro Epsilon mit der Bezeichnung *optoNCDT 1420-10* ermittelt [48]. Dieser basiert auf dem Prinzip der Laser-Triangulation. Hierbei wird ein Lichtstrahl vom Sensor emittiert. Dieser trifft auf das zu untersuchende Testobjekt und wird anschließend reflektiert und vom Sensor aufgenommen. Abhängig von der Entfernung ändert sich hierbei der Winkel des reflektierten Signals. Durch die Information des Winkels ist es möglich, den Abstand zwischen dem Testobjekt und dem Sensor zu ermitteln. Der Vorteil der Abstandsmessung mittels Triangulationssensor ist, dass dieser das Messobjekt nicht berührt und es dadurch zu keiner Verfälschung der Messergebnisse kommt. Ein möglicher Nachteil dieser Art der Messung ist jedoch, dass diese nur an einem Punkt stattfindet. Dies kann dazu führen, dass dieser eine Messpunkt nicht das gesamte Verhalten der LIB widerspiegelt. Zusätzlich können bei der Berechnung des E-Moduls Ungenauigkeiten auftreten, da die Position des Punktes nur auf den Millimeter genau bestimmt werden konnte.

Der gewählte Sensor kann Veränderungen des Abstands von bis zu 10 mm feststellen und hat dabei eine Genauigkeit von $\pm 8\mu m$. In Abbildung 3.15 ist das Prinzip des Triangulationssensors zu sehen. Hierbei steht MR für den zuvor erwähnten Messbereich von 10 mm und die Abkürzung SMR für Start Measuring Range. Das bedeutet, dass der Sensor erst Messungen durchführen kann, wenn das zu untersuchende Objekt einen Mindestabstand zum Sensor, welcher bei diesem Modell 20 mm beträgt, hat. Deswegen musste der Balken auf dem der Sensor angebracht ist, so befestigt werden, dass dieser Abstand eingehalten wird.

Um den Sensor zu betreiben wird ein Netzgerät benötigt, welches eine Versorgungsspannung von 24 V zur Verfügung stellt. Es gibt laut Datenblatt verschiedene Möglichkeiten den gemessenen Abstand auszuwerten. In dieser Arbeit wurde dieser mit Hilfe des Analogen Output des Sensors gemessen, da nur die Spannung mit Hilfe des Hilfseingangs des Batteriezyklierers aufgezeichnet werden konnte. Der Ausgang ist eine Stromquelle,

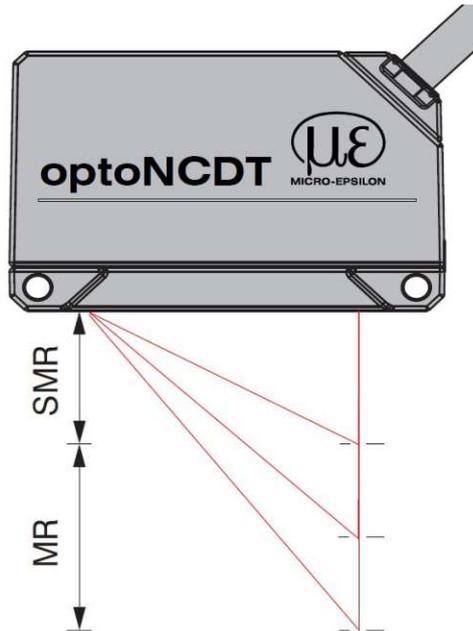


Abbildung 3.15: Messprinzip des verwendeten Lasertriangulationssensor für die Bestimmung der Durchbiegung einer LIB; Abbildung übernommen von [48].

welche je nach Messwert einen Strom treibt. Dieser wird an einem Präzisionswiderstand von 250 Ohm in einen Spannungswert gewandelt, welcher dann mit den Auxillary Inputs am Batteriezyklierer gemessen und aufgezeichnet werden kann. Die Durchbiegung wird anschließend mit der gemessenen Spannung bzw. dem berechneten Strom laut Datenblatt berechnet mit

$$d = \frac{I - 4}{16} \cdot M. \quad (3.1)$$

Hierbei steht d für den Abstand in mm , I für den berechneten Strom in mA und M für die Measuring Range bzw. den Messbereich der bei dem ausgewählten Sensor 10 mm beträgt.

3.5 Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB

Ein wesentlicher Punkt in dieser Arbeit, im Zusammenhang mit der Bestimmung des E-Moduls an einer LIB ist, dass davon ausgegangen wird, dass die LIB aus einem einzigen homogenen und isotropen Material besteht. Wie in Kapitel 2.1.4 bzw. in Abbildung 2.2 ersichtlich, ist dies nicht der Fall. Die LIB besteht aus mehreren Schichten, welche aufeinander gestapelt und anschließend vakuumdicht in einer Folie versiegelt sind. Aufgrund der hohen Anzahl von Schichten und dem Druck, welcher durch das Vakuumieren auf diese Schichten entsteht, wurde die Annahme getroffen, dass der E-Modul, welcher durch den Biegeversuch ermittelt wird, ausreichend genau ist, um das mechanische Verhalten, welches unter anderem einen wesentlichen Einfluss auf die TOF hat, widerzuspiegeln. Dieser dadurch bestimmte E-Modul sollte dementsprechend homogenisierter E-Modul genannt werden, da die LIB aus verschiedenen Materialien besteht. Diese Bezeichnung, dass es sich um einen homogenisierten E-Modul handelt, wird im Zuge dieser Arbeit aus Gründen der einfacheren Lesbarkeit nicht immer angeführt. Dennoch ist, wenn der E-Modul einer LIB in dieser Arbeit erwähnt wird, immer von dem homogenisierten E-Modul bzw. dieser Annahme auszugehen.

Mit dem beschriebenen Versuchsaufbau aus dem vorherigen Kapitel, ist es nun möglich durch das Starten des Programms des Batteriezyklirers die Durchbiegung und in weiterer Folge den homogenisierten E-Modul der LIB zu bestimmen. Dieses Programm, welches in Abbildung 3.16 als Flussdiagramm dargestellt ist, zyklert mit definierten Parametern die LIB. Da in dieser Arbeit der E-Modul für zwei verschiedene Laderaten untersucht wurde, widerspiegelt sich dies auch in diesem Testplan. Abhängig von der gewählten Laderate wurden zwölf bzw. acht Ladezyklen durchgeführt. Die Anzahl dieser wird im Flussdiagramm durch die Variablen n bzw. m gekennzeichnet. Der Grund für die verringerte Zyklanzahl bei einer Laderate von $0.33C$ ist, dass sich die Testdauer um den Faktor drei vergrößert und der verwendete Prüfstand für diesen gesamten Zeitraum nicht durchgehend genutzt werden konnte. Zuerst wurden die Gewichte mit 40 g am freien Ende der LIB platziert und das Programm gestartet. Dieses lädt zuerst die LIB nach den in Abbildung 3.16 genannten Kriterien voll (CC-Phase, CV-Phase). Anschließend folgt ähnlich wie bei der Bestimmung der TOF eine Relaxationsphase von 30 Minuten . Danach wird die Batterie mit den beschriebenen Kriterien entladen und es erfolgt erneut eine Relaxationsphase. Währenddessen wird kontinuierlich der Abstand zu der Batterie mit dem Abstandssensor, bei einer Abtastrate von einem Hertz, mitgemessen. Dieser Vorgang wiederholt sich abhängig von der gewählten Laderate. Nachdem ein voller Programmdurchlauf beendet ist, wird das Gewicht ausgetauscht, auf 60 g erhöht, das Zyklirprogramm erneut gestartet und eine neue Messung durchgeführt.

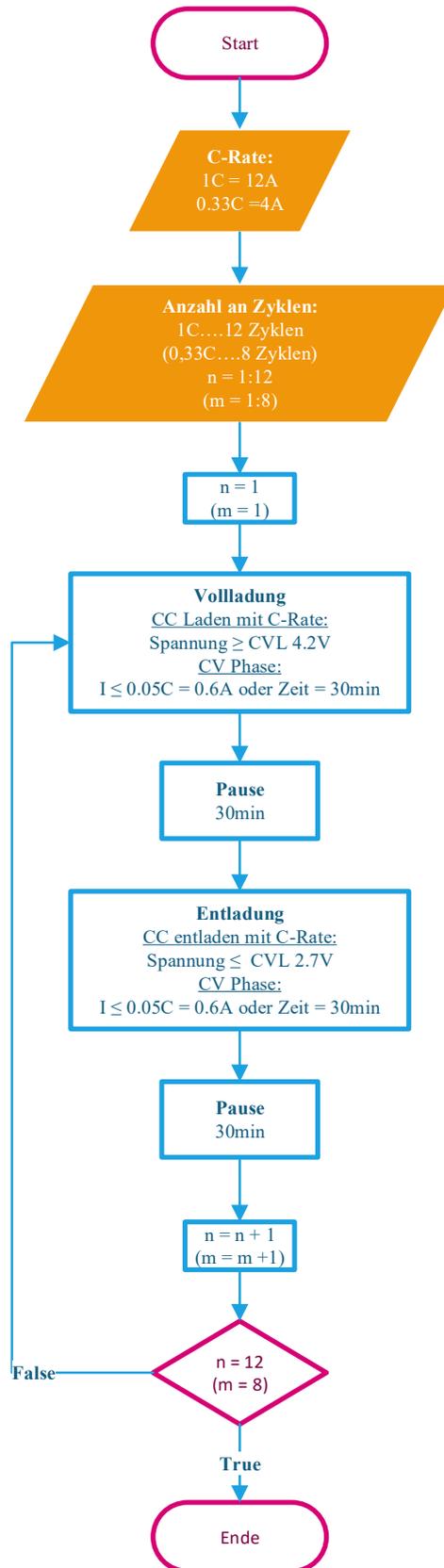


Abbildung 3.16: Flussdiagramm des Lade- und Entladeverfahrens des Maccor Programms für die Messung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB

Aufgrund der CC-Phase und vor allem der CV-Phase ist die Dauer eines Ladezyklus der LIB nicht immer konstant. Um die gemessene Durchbiegung der LIB bei verschiedenen Gewichten bei dem gleichen Zyklus vergleichen zu können, ist es daher notwendig, dass die Messdaten auf die gleiche Länge gebracht werden. Dies wurde mit Hilfe der Interpolation gemacht. Hierfür wurde ein Skript in Matlab geschrieben, welches die Messdaten pro Zyklus auf eine Länge von 5000 Punkte verkürzt. Dadurch, dass ein Zyklus bei 0.33C circa das dreifache an Zeit benötigt, als ein Zyklus bei 1C, wurden auch die Messdaten bei der Stromrate von 0.33C auf die selbe Anzahl von Datenpunkten interpoliert. Dies ermöglicht einen besseren Vergleich der Messergebnisse. Die gefilterten Ergebnisse des berechneten Abstands nach der Interpolation sind in Abbildung 3.17 zu sehen. In Abbildung 3.17 (a) und (b) sind die gemessenen Abstände bei einer Laderate von 1C zu sehen. Wie zu erwarten ist die Durchbiegung bei dem größeren Gewicht von 60 g höher (a), als bei dem kleineren Gewicht (b). Weiters fällt auf, dass vor allem der gemessene Abstand beim ersten Ladezyklus deutlich von den anderen abweicht. Je höher die Anzahl der Zyklen wird, desto ähnlicher verhalten sich auch die gemessenen Abstände. Dies ist jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt, als bei einem Gewicht von 40 g (Abbildung 3.17 (b)). Vor allem in den Bereichen, in denen der gemessene Abstand sich nahezu konstant über den SOC verhält, unterscheiden sich die Messungen der einzelnen Zyklen bei dem geringeren Gewicht wesentlich. Ähnlich verhalten sich die Messungen bei der Stromrate von 0.33C, welche in Abbildung 3.17 (c) und (d) zu sehen sind. Bemerkenswert ist, dass sich der Verlauf der Abstände im letzten Bereich der Messung bzw. im nahezu vollgeladenen Zustand anders verhält, als bei der Stromrate von 1C.

Zusammenfassend kann man für alle Messungen erkennen, dass die Abstände bei den verschiedenen Zyklen, sich am ähnlichsten in jenen SOC-Bereichen verhalten, an denen die Änderung des Abstands am größten ist. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die LIB in diesen Bereichen in der CC-Phase ge- bzw. entladen wird. Hierbei wird ein konstanter Strom verwendet, wohingegen bei der CV-Phase der Strom variabel ist (vgl. Kapitel 2.2). Die größten Differenzen entstehen zu Beginn und nach der ersten Hälfte der Messung. Zu diesen Zeitpunkten finden die Relaxationsphasen statt. Das bedeutet, dass die LIB vom Batteriezykler für 30 Minuten getrennt ist und somit keine konstante Spannung oder Strom angelegt wird. Vor allem ist der Unterschied des gemessenen Abstands bei dem ersten Zyklus in diesem Bereich am größten. Mögliche Gründe dafür sind, dass die LIB vor den einzelnen Versuchsdurchgängen mit anderen Parametern zyklisiert wurde oder längere Zeit nicht in Benutzung war. Bei einer LIB handelt es sich um ein nichtlineares System, in welchem ständig chemische Prozesse ablaufen. Während der Nichtbenutzung können sich zum Beispiel reversible Deckschichten bilden, welche erst durch das Zyklieren wieder abgebaut werden können. Bei steigender Zyklenanzahl werden die gemessenen Abstände, vor allem in den Bereichen der CC-Phasen immer ähnlicher, dies könnte auf den Abbau dieser Deckschichten zurückzuführen sein.

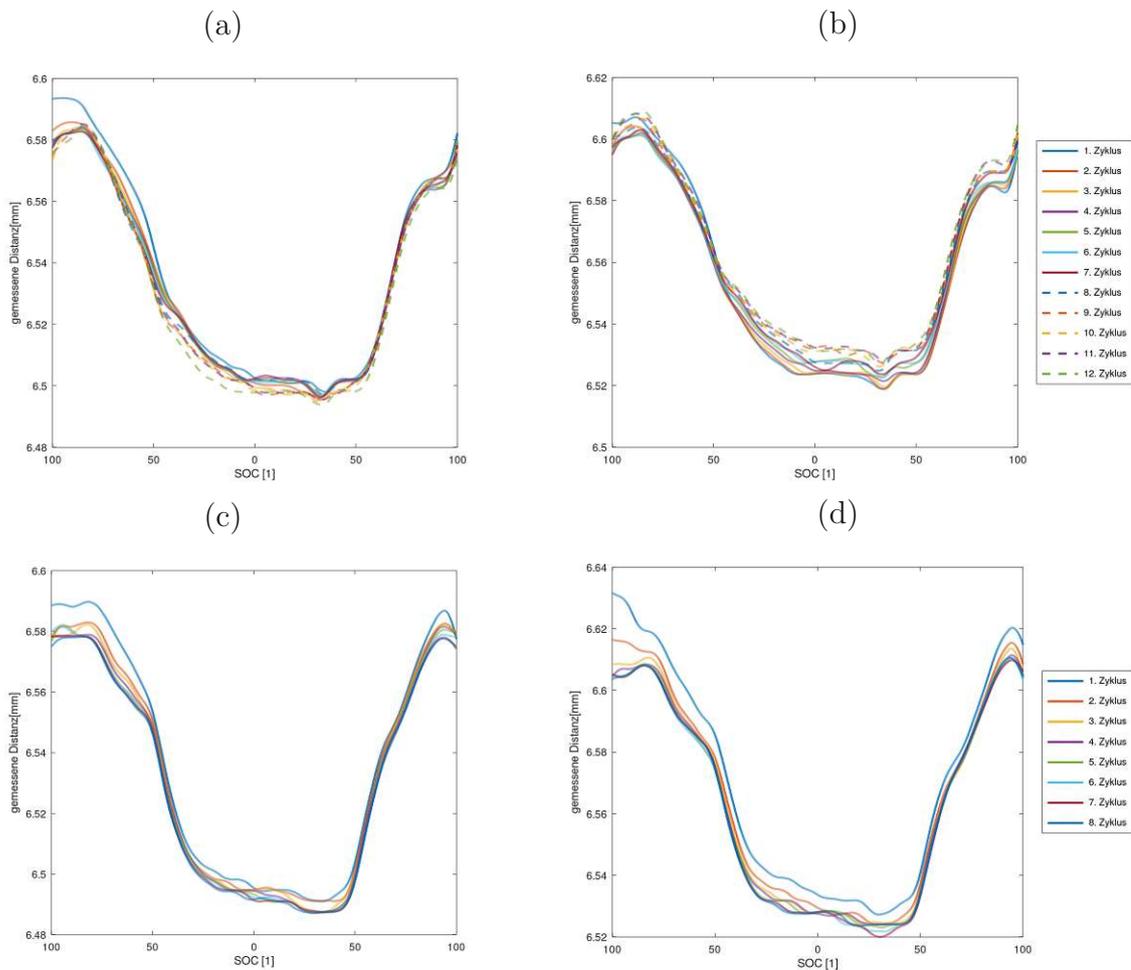


Abbildung 3.17: Gemessene Distanz zwischen LIB und Abstandsensoren bei verschiedenen SOC, bei unterschiedlichen Gewichten und verschiedenen Laderaten. (a) Gewicht 60g Laderate 1C, (b) Gewicht 40g Laderate 1C, (c) Gewicht 60g Laderate 0.33C, (d) Gewicht 40g Laderate 0.33C.

Um jedoch Aussagen bezüglich des E-Moduls zu treffen, ist es notwendig, die gemessene Durchbiegung der LIB umzurechnen. Die theoretischen Grundlagen und die dafür nötige Berechnung werden in den nächsten Punkten erläutert.

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, wird der homogenisierte E-Modul mittels eines 2-Punkt-Biegeversuches durchgeführt. Die schematische Versuchsanordnung für die Bestimmung des E-Moduls an einer LIB während des Lade- bzw. Entladevorgangs ist in Abbildung 3.18 zu sehen. Normalerweise wird bei einem Biegeversuch die Kraft des Prüfstempels so lange erhöht bis der Prüfkörper unter der Last bricht oder sich dauerhaft verformt. Dadurch ist es möglich, auch andere Materialkennwerte neben dem E-Modul zu bestimmen. In diesem Versuch wird der Prüfkörper bzw. die Batterie jedoch nur im elastischen Bereich belastet, sodass es zu keinem Bruch bzw. einer plastischen Verformung kommt. Dies ist notwendig, da die LIB ansonsten beschädigt werden würde und dem-

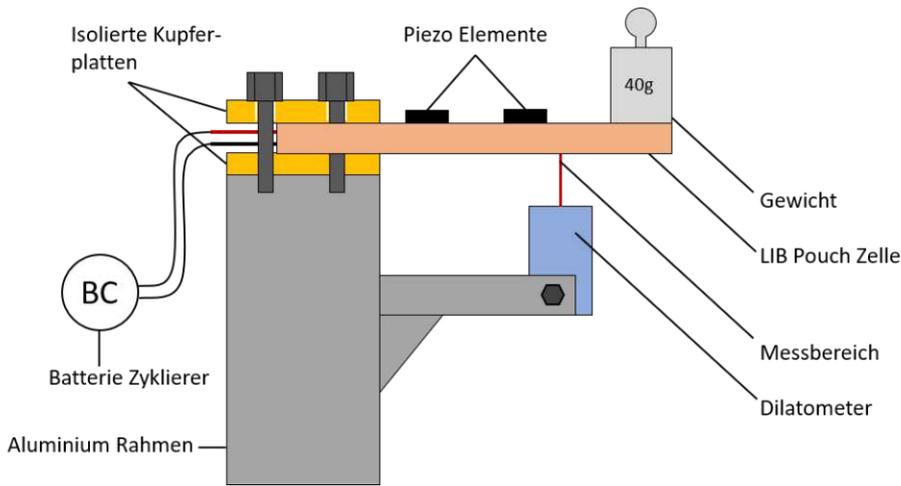


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB

entsprechend sicherheitstechnisch eine Gefahr birgt. Anstelle des Prüfstempels werden verschiedene konstante Gewichte an das freie Ende der Batterie platziert. Im folgenden Abschnitt wird mit Hilfe der bekannten Gewichte und Abmessungen der E-Modul berechnet. Auch wird erklärt wie diese Berechnung durchgeführt wurde. Für die dafür zugrunde liegende Theorie sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [49], [50], [51].

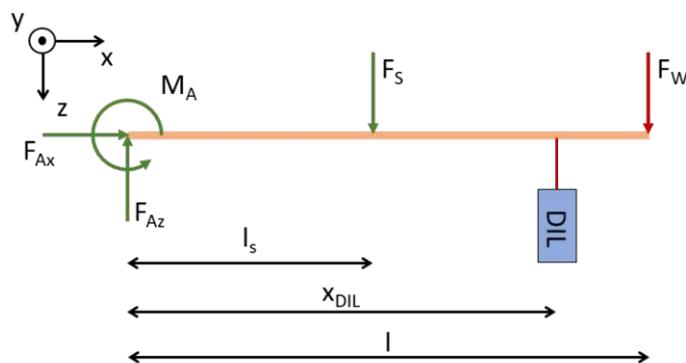


Abbildung 3.19: Freigeschnittes System mit angreifenden Kräften, Momenten und Abmessungen

Zuerst wird das schematische Modell aus Abbildung 3.18 vereinfacht dargestellt. Das System wird danach freigeschnitten und die eingepprägten Kräfte und die Zwangskräfte bzw. Zwangsmomente eingezeichnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.19 zu sehen. Hierbei steht die Variable F_W für die Kraft des aufgebracht Gewichtes, F_S für die Gewichtskraft der LIB, F_A für die Zwangskraft, welche aufgrund der Einspannung im Punkt A auftritt und M_a für das Zwangsmoment im Punkt A. Die Variablen für die Abmessungen wurden vom Punkt der Einspannung aus gemessen. Hierbei sieht l für die Länge des freien Endes der LIB, l_s für den Abstand des Schwerpunktes und x_{DIL} für die Position, an welcher der Messpunkt des optischen Abstandssensors liegt. Die jeweiligen Werte dieser Abmessungen

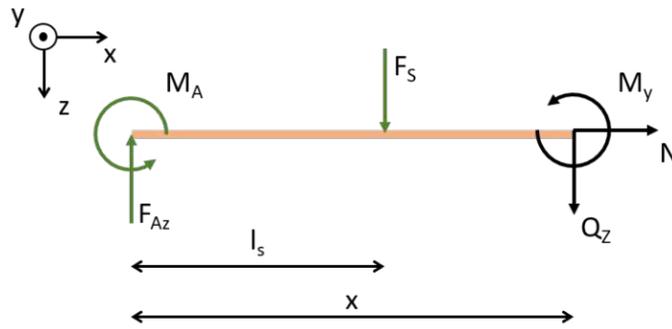


Abbildung 3.20: Teilstück des Biegeträgers, freigeschnitten am positiven Schnittufer mit dem Biegemoment, der Normalkraft und der Querkraft an der Stelle x

sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Zusätzlich ist in dieser Tabelle auch die Höhe h und die Breite b der LIB angeführt. Als erster Schritt, wird das Kräftegleichgewicht in Richtung der X-Koordinate (Formel 3.2) und Z-Koordinate (Formel 3.3) angeschrieben. Zusätzlich wird das Momentengleichgewicht (Formel 3.4) im Punkt A in Y-Richtung erstellt.

Tabelle 3.6: Abmessungen zur Bestimmung des E-Moduls in Millimeter

Variable	Abmessung [mm]
l	137
x_{DIL}	108
l_s	68.5
h	6.68
b	67

$$F_{ix} = F_{Ax} = 0 \quad (3.2)$$

$$F_{iz} = -F_{Az} + F_s + F_w = 0 \quad (3.3)$$

$$M_{Aiy} = -M_A + l_s F_s + l F_w = 0 \quad (3.4)$$

Durch das Aufstellen der Gleichgewichtsreaktionen, kann nun die unbekannte Auflagerkraft F_{Az} und das unbekannte Moment M_A ermittelt werden.

$$F_{Az} = F_s + F_w \quad (3.5)$$

$$M_A = l_s F_s + l F_w \quad (3.6)$$

Schreibt man das Momentengleichgewicht um das positive Schnittufer am ersten Teil des

Trägers an und setzt die Zusammenhänge der nun bekannten Auflagekraft F_{Az} und das Moment M_A ein, folgt die Gleichung

$$M_y(x) = F_W(x - l). \quad (3.7)$$

Hierbei steht $M_y(x)$ für das Biegemoment des Trägers an der Stelle x , wobei die Laufvariable x zwischen den Grenzen l_s und l zu liegen hat. Mit dieser Gleichung können nun mittels der technischen Biegelehre sowohl die Spannungen als auch die Verformungen ermittelt werden.

Bei der technischen Biegelehre wird vorausgesetzt, dass es sich bei dem Träger um einen Körper mit konstantem Querschnitt handelt und dass die Länge des Körpers wesentlich größer als seine Querschnittsabmessungen ist. Dieser muss bezüglich der z, x -Ebene symmetrisch sein. Weiters muss die Stabachse durch den Schwerpunkt der Querschnittsfläche gehen. Die Querschnitte bleiben auch nach der Deformation in sich eben und die Stabachse bleibt bei Belastung ungedehnt [49], [50]. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist, dass es sich um einen homogenen und isotropen Körper handelt. Dies ist bei der zu untersuchenden LIB nicht der Fall, da diese aus unterschiedlichen Materialschichten besteht. Jedoch wird in dieser Masterarbeit die Annahme getroffen, dass man aufgrund der hohen Anzahl von Schichten und deren geringen Dicke, von einem homogenen und isotropen Körper ausgehen kann. Diese Annahme wurde sowohl für die Bestimmung des E-Moduls als auch für die Bestimmung der TOF bzw. die Simulation der TOF getroffen.

$$\frac{d^2w(x)}{dx^2} = -\frac{M_y(x)}{EJ_y(x)} \quad (3.8)$$

Die Differentialgleichung der Biegelinie bei Vernachlässigung der Verschiebungsableitung gegen eins ist in Formel 3.8 zu finden. Diese ist abhängig von der Belastung des Biegemoments $M_y(x)$, welches bereits in Gleichung 3.7 berechnet wurde, dem Elastizitätsmodul E und dem Flächenträgheitsmoment $J_y(x)$. Das Flächenträgheitsmoment ist abhängig von dem Querschnitt und der Ausrichtung des Biegeträgers. In diesem Fall handelt es sich um einen rechteckigen Querschnitt und das Flächenträgheitsmoment bezüglich der Y-Achse kann durch

$$J_y = \frac{bh^3}{12} \quad (3.9)$$

bestimmt werden. In Gleichung 3.9 stehen b für die Breite und h für die Höhe der Batterie. Die dementsprechenden Abmessungen sind in Tabelle 3.6 zu finden.

Um die Differentialgleichung 3.8, nach dem das Biegemoment eingesetzt wurde, lösen zu können, muss zweimal integriert werden. Dabei müssen die beiden Integrationskonstanten C_1 und C_2 über die Randbedingungen bestimmt werden. Dies erfolgt mit

$$\left. \frac{dw(x)}{dx} \right|_{x=0} = F_W \left(\frac{x^2}{2} - lx \right) + C_1 = 0$$

$$w(x) \Big|_{x=0} = F_W \left(\frac{x^3}{6} - \frac{lx^2}{2} \right) + C_1 x + C_2 = 0.$$

Dadurch, dass der Träger einseitig eingespannt ist, wird sowohl der Winkel als auch die Durchbiegung an der Einspannung bzw. an der Stelle $x = 0$ zu Null und somit folgt, dass die beiden Konstanten auch zu Null werden. Die Lösung der Gleichung der Biegelinie lautet somit

$$w(x) = \frac{F_W}{EJ_y} \left(l \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} \right). \quad (3.10)$$

Der Term der Durchbiegung, welcher sich aus dem Eigengewicht der LIB ergeben würde, wurde hier und auch in den vorherigen Gleichungen nicht angeschrieben, da sich dieser in späterer Folge durch die Bildung der Differenz aus den beiden Durchbiegungen bei zwei verschiedenen Gewichten aufhebt (siehe Gleichung 3.11). Mit Hilfe der Gleichung 3.10 lässt sich nun die Verformung des Trägers bezüglich der ursprünglichen geraden Trägerachse an der Stelle x bestimmen. Die ursprünglich gerade Trägerachse ist im praktischen Fall jedoch nicht einfach zu bestimmen, da der Träger sich bereits durch sein Eigengewicht verformt hat. Deswegen wurden zwei verschiedene Gewichte an das Trägerende platziert, um so die Durchbiegung mit zwei verschiedenen Belastungen zu messen. Die beiden Gewichte wurden so gewählt, dass sich die Verformung noch im linear elastischen Bereich befindet. Das bedeutet, dass sich der Träger, nachdem das Gewicht entfernt wurde, in den ursprünglichen Zustand wieder zurück verformt. Das heißt, dass nach dem das Gewicht entfernt wurde, der mit Hilfe des Abstandssensors gemessene Abstand, derselbe, wie an dem Zeitpunkt bevor der Träger mit einem Gewicht belastet wurde, ist. Die beiden gewählten Gewichte bzw. Kräfte sind in Tabelle 3.7 zu finden. Die Gleichung 3.10 kann mit der Verwendung von zwei Gewichten nun umgeschrieben werden zu

$$\Delta w(x) = \frac{F_{W_2} - F_{W_1}}{EJ_y} \left(l \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} \right). \quad (3.11)$$

Formt man Gleichung 3.11 nun für den Elastizitätsmodul um, ersetzt $F_{W_2} - F_{W_1}$ mit ΔF und setzt für Δw die gebildete Differenz der gemessenen Durchbiegung von den beiden Gewichten ($w_2(x_{DIL}) - w_1(x_{DIL})$), an der Position des Lasers ein, erhält man

$$E = \frac{\Delta F_W}{6J_y \Delta w} (3l(x_{DIL})^2 - (x_{DIL})^3). \quad (3.12)$$

Mit Hilfe der Gleichung 3.12 ist es nun möglich den E-Modul über die mit dem Abstand-

sensor gemessene Differenz der Durchbiegung Δw zu bestimmen.

Tabelle 3.7: Verwendete Gewichte bzw. die daraus berechneten Kräfte für die Bestimmung des E-Moduls.

	Gewicht 1	Gewicht 2		F_{W_1}	F_{W_2}
Gramm [g]	40	60	Kraft [N]	0.3923	0.5884

3.6 Ergebnisse der Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB

Wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt, wurden die gemessenen Abstände während des Zyklierens der LIB auf die jeweiligen Zyklen aufgeteilt und auf die gleiche Anzahl an Datenpunkten interpoliert. Dies dient nicht nur zum besseren Vergleich der gemessenen Abstände sondern ist auch essentiell für die Berechnung des homogenisierten E-Moduls. Hierfür muss wie in Formel 3.12 beschrieben die Differenz Δw der gemessenen Abstände bei den unterschiedlichen Gewichten und für den jeweiligen Zyklus berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abbildung 3.21 für die beiden unterschiedlichen Stromraten über die Anzahl der Zyklen dargestellt.

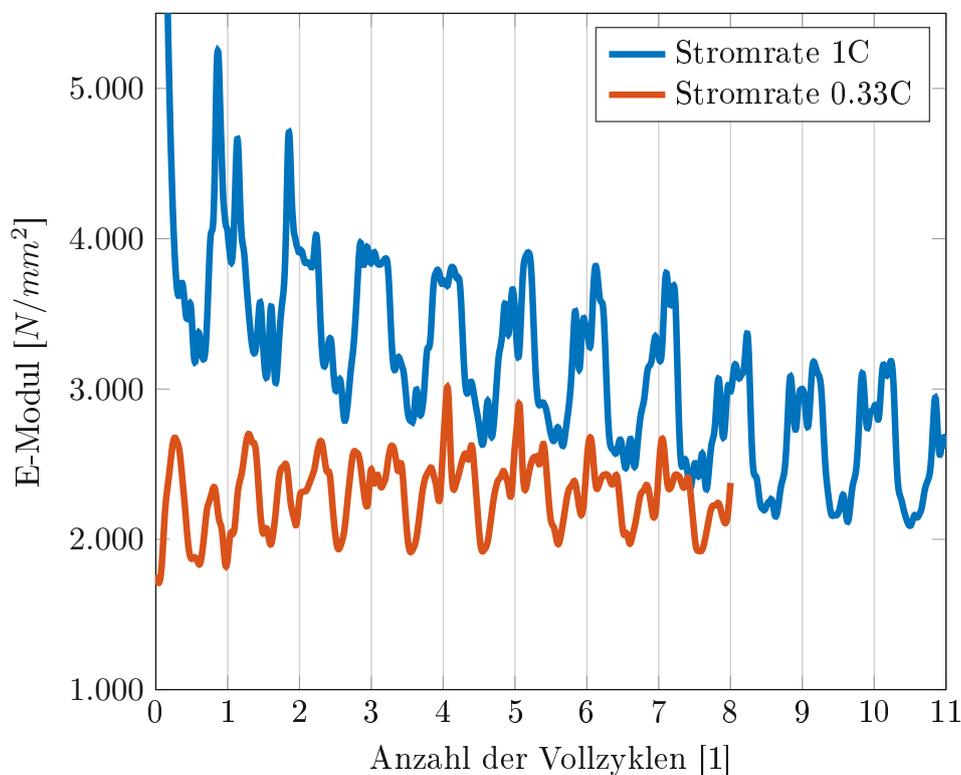


Abbildung 3.21: Ergebnisse der Berechnung des homogenisierten E-Moduls bei verschiedenen C-Raten über mehrere Ladezyklen

Zunächst fällt auf, dass der E-Modul zu Beginn des ersten Ladezyklus stark von den weiteren Zyklen abweicht. Der Grund dafür ist bereits in Abbildung 3.17 zu sehen. Die größte Abweichung der gemessenen Distanz tritt auch hier bei dem ersten Zyklus auf. Wird in Folge die Differenz der Distanzen bei den beiden unterschiedlichen Gewichten gebildet, verstärkt dies umso mehr diese Abweichung. Dementsprechend widerspiegelt der berechnete E-Modul des ersten Ladezyklus der LIB nicht den tatsächlichen Wert und kann

als Messfehler bezeichnet werden. Schließt man diesen aus, variiert der berechnete Wert des E-Moduls zwischen ungefähr 4100 N/mm^2 und 1950 N/mm^2 bei einer Stromrate von 1C und ungefähr zwischen 2700 N/mm^2 und 1950 N/mm^2 bei einer Stromrate von 0.33C.

Deutlich zu erkennen ist, dass der berechnete E-Modul bei der geringeren C-Rate sich über die Anzahl der Vollzyklen relativ konstant verhält. Dies ist nicht der Fall bei einer Stromrate von 1C. Hier hat es den Anschein, dass der E-Modul immer kleiner wird je öfter die LIB geladen bzw. entladen wird. Erst ab Vollzyklus 9 kann man erkennen, dass der E-Modul sich in den darauf folgenden Zyklen ähnlich verhält und nicht mehr weiter abnimmt.

Dieses Verhalten ist vermeintlich auf die höhere Stromrate zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, tritt die größte mechanische Änderung während des Zyklierens in der Anode, welche aus Graphit besteht, auf [15]. Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen in Graphit eingelagert und während des Entladevorgangs wieder ausgelagert. Qi et al. [52] haben festgestellt, dass sich der E-Modul zwischen einer komplett lithiierten Graphit-Anode und einer nicht lithiierten Graphite-Anode um den Faktor drei unterscheiden. Dieser Einfluss der Graphit-Anode widerspiegelt sich auch in den Messergebnissen. Die Autoren haben jedoch nicht den Einfluss von verschiedenen Stromraten auf den resultierenden E-Modul von Graphit behandelt.

Generell tritt der chemische Prozess der Interkalation jedoch bei beiden Stromraten auf und erklärt, dass der E-Modul sich während des Zyklierens der LIB ändert. Jedoch erklärt dies nicht zur Gänze weshalb dieser bei einer Stromrate von 1C über die ersten neun Zyklen kontinuierlich abnimmt. Möglicherweise hängt dies von der Stromrate ab, dementsprechend muss dieser Effekt in Zukunft noch genauer untersucht werden. Es gibt jedoch auch noch andere Möglichkeiten, weshalb sich der E-Modul zu Beginn der Messungen so verhält.

Ein möglicher Grund ist, dass sich die LIB bei höheren Stromraten stärker erwärmt als bei niedrigen Stromraten [53]. Die Temperatur wurde während der Versuche kontinuierlich mittels eines Thermoelements, welches mittig an der Oberfläche platziert wurde, mitgemessen. Die gemessene Temperatur verhält sich in der Mitte der Batterie, über die Anzahl der Vollzyklen, annähernd gleich. Die Temperaturverteilung einer LIB während des Zyklierens ist jedoch nicht homogen, sondern lokale Maxima treten vor allem in der Nähe der Pole auf [54]. An dieser Stelle war es, aufgrund der Einspannung, jedoch nicht möglich den Temperatursensor zu platzieren. Zusätzlich sollte sich der Temperatureinfluss durch die Differenz der zwei Messungen mit unterschiedlichen Gewichten verkürzen. Ein möglicher Grund weshalb dies nicht ganz der Fall ist, ist dass die verschiedenen Ladephasen (CC-Phase, CV-Phase) unterschiedlich lange dauern. Aufgrund der Interpolation der Messdaten auf die gleiche Länge, sollte dieser Fehler jedoch kaum eine Rolle spielen. Jedoch kann es bei einzelnen wenigen Datenpunkten dennoch der Fall sein, dass ein Fehler diesbezüglich auftritt. Eine Möglichkeit wäre, wenn die Differenz der Durchbiegung zu

zwei verschiedenen Zeitpunkten des Ladezyklus berechnet wird. Dies würde dann auftreten, wenn die Differenz der Durchbiegung am Ende der CC-Phase (höhere Temperatur) bei 40 g mit dem Beginn der CV-Phase (niedrigere Temperatur) bei 60 g gebildet wird. Dieser Fehler ist aber nur bei einer sehr geringen Anzahl an Datenpunkten möglich und sollte daher vernachlässigbar sein.

3.6.1 Homogenisierter E-Modul bei verschiedenen C-Raten

Um diese möglichen Gründe ausschließen zu können und vor allem einen repräsentativen Wert des homogenisierten E-Moduls darstellen zu können, wurde der gemessene Abstand nur über die letzten drei Zyklen gemittelt und daraus der homogenisierte E-Modul berechnet. Der E-Modul verhält sich sowohl für 0.33C als auch für 1C in diesen drei Zyklen am ähnlichsten (vgl. Abbildung 3.21). Das Ergebnis des gemittelten homogenisierten E-Moduls über die Zeit ist für 1C in Abbildung 3.22 und für 0.33C in Abbildung 3.23 zu sehen. Zusätzlich wurde in beiden Abbildungen auch die Zellspannung der LIB dargestellt um dadurch den besseren Zusammenhang zwischen des Lade- und Entladevorganges zu erkennen. Weiters wurden auch die Relaxationsphasen gekennzeichnet in denen die LIB nicht geladen wurde. Es ist zu sehen, dass der E-Modul während des Entladevorgangs sinkt und während des Ladevorgangs wieder ansteigt.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist die Veränderung des E-Moduls wesentlich auf die De- bzw. Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit zurückzuführen. Dies tritt unabhängig von der gewählten Stromrate auf, jedoch wirkt sich die Stromrate verschieden stark auf den E-Modul aus, wie man in Abbildung 3.22 und Abbildung 3.23 erkennen kann. Tavassol et al. [55] haben die elektrochemische Steifigkeit an Elektroden untersucht. Sie stellten fest, dass das Spannungs- und Dehnungsverhalten der Graphit-Anode abhängig von dem jeweiligen Lithiierungsgrad ist. Weiters beobachteten sie, dass bei niedrigen Strömen die mechanische Spannung an der Anode niedriger ist als bei höheren Strömen. Der Grund dafür ist, dass bei höheren Stromraten die Lithium-Ionen langsamer in Graphit diffundieren und somit sich an dessen Oberfläche sammeln. Dies führt zu einer höheren mechanischen Spannung an der Oberfläche von Graphit. Dieses Verhalten könnte die Unterschiede zwischen den beiden Stromraten welche in den Abbildungen 3.22 und 3.23 zu sehen sind erklären. Bei der niedrigeren Stromrate von 0.33C ist der E-Modul deutlich geringer als bei einer Stromrate von 1C. Jedoch ist die mechanische Spannung der Elektrode nicht nur abhängig von der C-Rate und dem Grad der Interkalation von Lithium-Ionen. Weitere Faktoren sind auch die Phasenumwandlung, die Solide Electrolyte Interface (SEI) Schicht, Dendriten, verwendete Stromabnehmer und die Temperatur der LIB [56].

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Verlauf des homogenisierten E-Moduls bei der selben Stromrate, nicht gleich während des Lade- und des Entladevorgangs verhält. Bei einer Stromrate von 1C steigt der E-Modul während des Entladevorgangs zuerst kurz

an und sinkt danach kontinuierlich, während er bei dem Ladevorgang über einen längeren Zeitraum steigt, danach sinkt und anschließend wieder steigt (Abbildung 3.22). Ähnlich verhält sich der E-Modul auch bei einer Stromrate von 0.33C (Abbildung 3.23). Hier tritt jedoch beim Entladen eine Phase ein, bei welcher der E-Modul nahezu konstant bleibt bevor dieser erneut sinkt. Das Verhalten während der Relaxationsphase ist nach dem Ladevorgang für beide Stromraten ähnlich. Bei beiden steigt der Wert des E-Moduls an. Jedoch verhält sich der E-Modul bei den verschiedenen Stromraten in der Relaxationsphase nach dem Entladevorgang unterschiedlich. Bei der Messung von 1C steigt dieser zunächst an und begibt sich danach wieder auf das Ausgangsniveau. Wohingegen er bei einer Stromrate von 0.33C in der Phase nach dem Entladens kontinuierlich sinkt. Ein möglicher Grund für das unterschiedliche Verhalten bei den verschiedenen Stromraten ist, wie bereits weiter oben erwähnt, die unterschiedliche Zeitdauer der stattfindenden Interkalation bzw. Deinterkalation der Lithium-Ionen in Graphit.

Anhand der in Abbildung 3.22 und 3.23 dargestellten Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, dass der E-Modul nicht nur abhängig vom Ladezustand der LIB ist, sondern auch davon abhängt, mit welcher Stromrate diese geladen wurde. Es wurden bereits einige Untersuchungen bezüglich des E-Moduls von LIB durchgeführt, jedoch wurden hierbei die einzelnen E-Moduln der verwendeten Materialien in einer LIB bestimmt [57]. Andere Publikationen führten auch Biegeversuche oder Härteprüfungen durch, diese hatten aber das Ziel das Versagen der LIB zu bestimmen bzw. dieses im Anschluss zu simulieren [58], [59], [60], [61]. An dieser Stelle sei auf das Review-Paper von Kermani et al. [62] verwiesen, welches einen guten Überblick über die verschiedenen Versuche zur Charakterisierung der Materialparameter von LIB verschafft. Das Verhalten des homogenisierten E-Moduls abhängig von der Stromrate im elastischen Bereich, wurde in keiner, dem Autor bekannten, Literatur, für eine vollständige kommerzielle Lithium-Ionen Pouch-Zelle betrachtet und dementsprechend sollte dieses in Zukunft noch genauer untersucht werden.

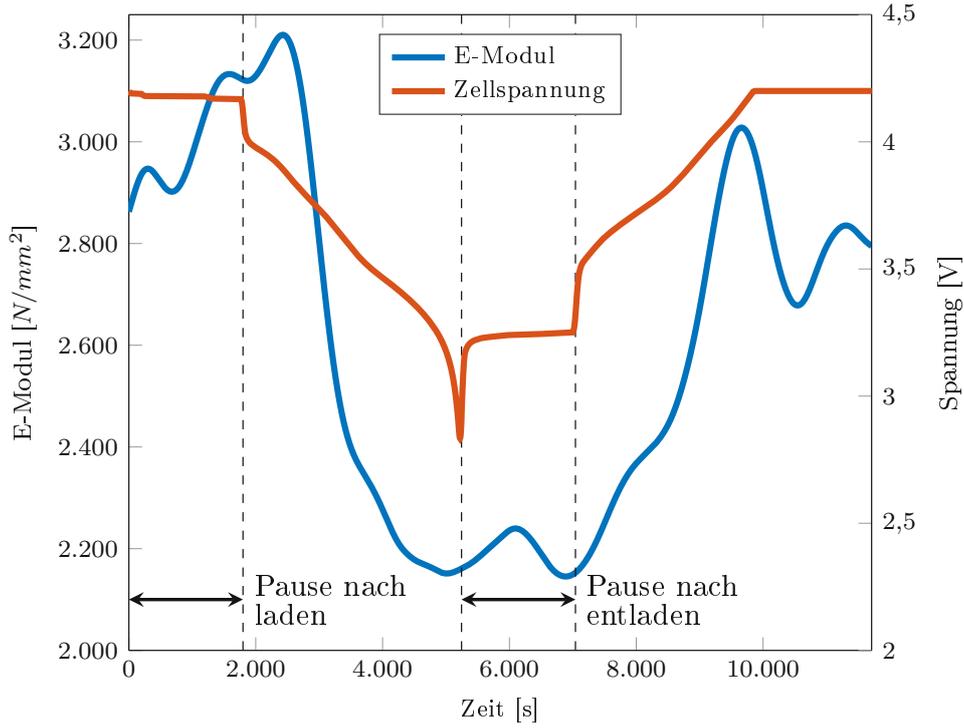


Abbildung 3.22: Homogenisierter E-Modul bei einer Stromrate von 1C, gemittelt über die letzten drei Vollzyklen.

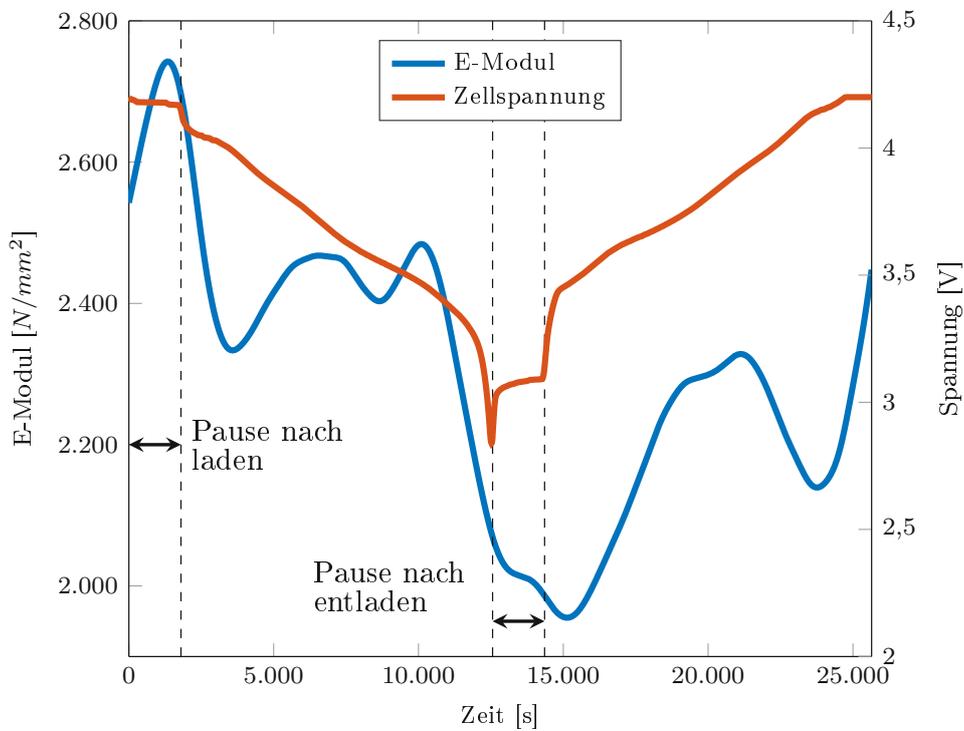


Abbildung 3.23: Homogenisierter E-Modul bei einer Stromrate von 0.33C, gemittelt über die letzten drei Vollzyklen.

3.6.2 Homogenisierter E-Modul bei verschiedenen Ladezuständen

In Abbildung 3.24 ist der homogenisierte E-Modul während des Entladevorgangs über die Zeit bei unterschiedlichen Stromraten dargestellt. Zusätzlich dazu, sind die in Kapitel 3.3 gewählten Spannungsniveaus eingezeichnet, bei denen eine TOF-Messung durchgeführt worden ist. Anhand dieser Abbildung ist nochmal deutlich zu erkennen, dass sich der E-Modul sehr stark zwischen den einzelnen Ladezuständen verändert, und das es wesentlich ist, die jeweilige Stromrate zu kennen mit der die LIB entladen wurde [21]. Vergleicht man den E-Modul bei einer Zellspannung von 4.0 V, beträgt dieser bei einer Stromrate von 1C, 3100 N/mm^2 , wohingegen bei einer Stromrate von 0.33C dieser nur 2350 N/mm^2 beträgt. Die hier ermittelten Werte des E-Moduls sind nochmals gegenübergestellt in Tabelle 4.2 und werden in dem Kapitel 4.3 verwendet, um die TOF an einer LIB mittels FEM zu simulieren.

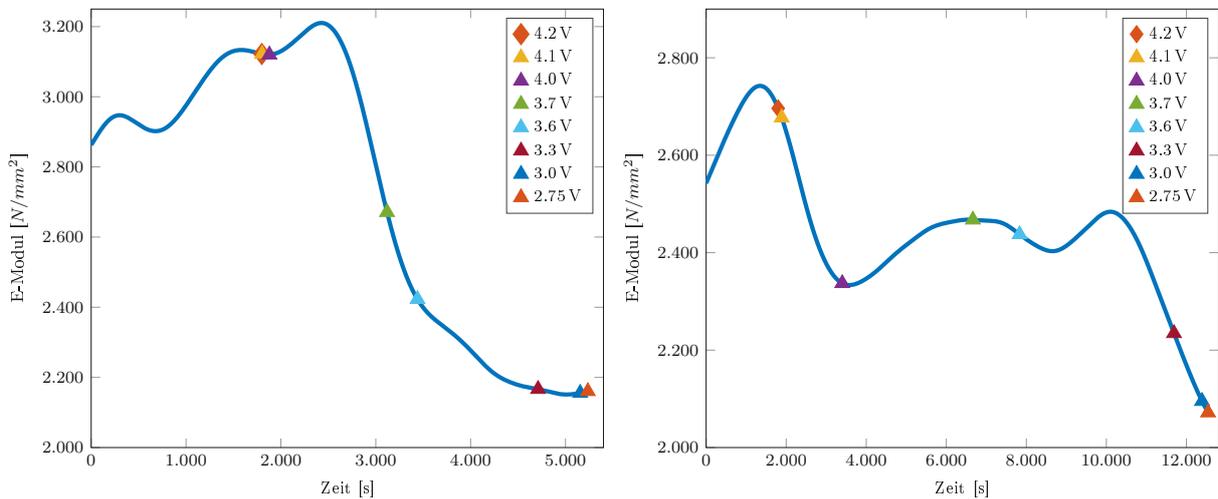


Abbildung 3.24: Gemittelter homogenisierter E-Modul während des Entladevorgangs bei einer Entladerate von 1C (links) und 0.33C (rechts) mit entsprechend dazugehörigen Spannungszuständen der LIB.

Kapitel 4

FEM-Simulation der Time of Flight

Die Motivation der FEM-Simulation ist die gemessene TOF, mithilfe des berechneten homogenisierten E-Moduls einer LIB nachzubilden, um dadurch feststellen zu können, ob der E-Modul und die Annahmen, welche für dessen Bestimmung getroffen wurden, plausibel sind und der berechnete Wert der Wirklichkeit entspricht. Dies würde sich dadurch zeigen, dass sich die Charakteristiken der gemessenen TOFs in denen der simulierten TOFs widerspiegeln.

Um zu sehen, ob die Messungen sich ähnlich zu der Simulation verhalten, wurde dies zuerst an Acrylglas durchgeführt. Bei Acrylglas sind die benötigten Werkstoffkennwerte wie E-Modul, Querkontraktionszahl und Dichte in der Literatur vorhanden. Bei der LIB wird sowohl bei der Bestimmung des E-Moduls als auch bei der Simulation angenommen, dass diese homogen und isotrop ist. Diese Annahmen wurden ebenfalls für das FEM-Modell mit Acrylglas getroffen. Im Unterschied zur LIB, welche aus mehreren Schichten und Materialien besteht, stimmt diese Annahme für Acrylglas besser mit der Realität überein. Dementsprechend sollten die gemessenen Werte der TOF, mit denen der simulierten Werte bei Acrylglas ebenfalls besser übereinstimmen, als bei einer LIB. Dadurch ist es möglich, die Unterschiede zwischen Simulation und Messung besser aufzuzeigen. Die Erkenntnisse, welche aus den Simulationen mit Acrylglas gewonnen wurden, können anschließend auf die FEM-Simulation der LIB angewandt werden.

Um die sich ausbreitenden Wellen in den verschiedenen Materialien im Zeitbereich simulieren zu können, wird eine transiente FEM-Simulation benötigt. Die dafür verwendeten Programme und die benötigten Schritte um die Simulation durchführen zu können, werden in dem nächsten Kapitel genauer erklärt. Die allgemeine Theorie der durchgeführten FEM-Simulation wird ebenfalls in diesem kurz behandelt. Jedoch sei für ein genaueres Verständnis, insbesondere im Zusammenhang mit den verwendeten Piezoelementen, an dieser Stelle auf Werke aus der Literatur verwiesen [[22], [63]].

4.1 Simulation mit openCFS

In diesem Kapitel wird der Arbeitsablauf der FEM-Simulation und die dafür verwendeten Programme beschrieben.

Coreform Cubit

Mit Hilfe der graphischen Benutzeroberfläche von Coreform Cubit [64], ist es möglich verschiedene Befehle zur Erzeugung eines FEM-Modells auszuwählen. Diese Befehle können auch mit dem so genannten Journal File Editors ausgeführt werden. Mit Hilfe dessen können Skripte erzeugt werden, welche die Cubit Befehle ausführen. Mit diesem kann der Arbeitsablauf, welcher zuvor mit der graphischen Benutzeroberfläche erstellt worden ist, gespeichert werden. Zum Beispiel ist bei einer Änderung der Geometrie, es nicht mehr notwendig alle Schritte erneut über die Benutzeroberfläche einzugeben. Dies kann durch das Ändern einer Variablen in dem Journal File durchgeführt werden. Dieser Editor wurde überwiegend in dieser Arbeit verwendet.

Zuerst wurden die Geometrien mit Hilfe des Befehls *create surface rectangle* für das zweidimensionale Modell erstellt. Die Flächen der beiden Piezoelemente wurden im Anschluss an die entsprechenden Positionen verschoben und der Befehl *imprint and merge* wurde ausgeführt. Dieser ermöglicht, dass die zuvor bestehende mannigfaltige Geometrie in eine nicht-mannigfaltige Geometrie umgewandelt wird. Die angrenzenden Oberflächen werden zu einer Oberfläche vereint und die in Folge erzeugte Diskretisierung kann auf alle Oberflächen übertragen werden, wodurch es zu keinen Diskontinuitäten zwischen den Grenzen dieser Flächen kommt.

Im Anschluss wird das Intervall der Diskretisierung festgelegt und die Vernetzung des Modells wird durchgeführt. Die Materialparameter und die Randbedingungen werden nicht in Cubit sondern im Simulationstool openCFS [65] definiert. Um diese erstellen zu können, ist es notwendig, dass die Domänen bzw. die gewissen Knotenpunkte, auf welche Bedingungen wirken sollen, zuvor definiert werden. Mit Hilfe des Befehls *Block* bzw. mit *Nodeset* ist es möglich, diese zu definieren und zu benennen. Die Namensgebung ist ein wichtiger Aspekt in diesem Schritt, da mit Hilfe dieser Namen, das Simulationstool openCFS den in Cubit ausgewählten Elementen und Knoten, die jeweiligen Eigenschaften und Bedingungen zuordnet. Es wurden dementsprechend drei so genannte Blocks für die beiden Piezoelemente und für die Acrylglasplatte bzw. LIB erstellt. Die erstellten *Nodesets* setzen sich aus den oberen und unteren Elektroden der Piezoelemente und der seitlichen Einspannung der LIB zusammen. Die zweidimensionalen Modelle, welche mit dieser Software erstellt wurden, sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Als letzter Schritt wird das Modell im CDB-Format exportiert, sodass es von openCFS geöffnet werden kann.

OpenCFS [65] basiert auf einer XML-Modellierungssprache mit welcher die durchzuführende Simulation definiert wird. Die Struktur des XML-Inputs gliedert sich im Wesentlichen aus drei Teilen.

Der erste Teil nennt sich *fileFormats* und definiert die Eingabe- und Ausgabedateien. Neben dem zuvor erstellten Modell ist eine wesentliche Eingabedatei die Materialdatenbank. Diese ist ebenfalls über ein XML-Schema definiert und muss für die durchzuführende Simulation erstellt werden. Auf diese wird in späterer Folge eingegangen.

Der zweite Teil ist die sogenannte *Domain*. Hier wird die Art der Geometrie definiert, um welche es sich in dem zuvor erstellten Cubit-Datei handelt. Da ein zwei dimensionales Modell erstellt wurde, musste hierfür das Attribut *plane* ausgewählt werden. Weiters werden in diesem Abschnitt die verwendeten Volumenelemente, Oberflächen und Knoten definiert und gegebenenfalls diesen die Materialkennwerte aus der Materialdatenbank zugeordnet. In dieser Simulation handelt es sich hierbei um die beiden Piezoelemente und das Acrylglas bzw. die LIB. Zusätzlich müssen auch die Knotenpunkte, welche für die Randbedingungen zuvor definiert wurden, hier angeführt werden.

Der dritte Abschnitt ist der *sequenceStep*. In diesem wird die durchzuführende Analyse, die zu lösenden partiellen Differentialgleichungen (PDG) und die benötigte Kopplung zwischen verschiedenen PDG definiert. Weiters werden die gewünschten Ergebnisse, welche gespeichert werden sollen ausgewählt. Bei der durchgeführten Simulation handelt es sich um eine transiente bzw. um eine im Zeitbereich durchgeführte Analyse. Um die PDG implizit lösen zu können ist es daher notwendig, dass ein entsprechender Zeitschritt gewählt wird. Der Einfluss dieses Zeitschrittes wird in den folgenden Kapiteln genauer behandelt. Zusätzlich muss angegeben werden, wie viele dieser Schritte durchgeführt werden sollen, um somit die Gesamtdauer der Simulation zu definieren. Im Anschluss werden die verwendeten PDG definiert.

Als erstes wird die mechanische PDG festgelegt. Hierbei wird die Bedingung der ebenen Dehnung ausgewählt. Die Oberflächen bzw. Regionen auf welchen diese Differentialgleichung angewendet wird, beinhaltet die beiden Piezoelemente und die Acrylglasplatte bzw. die LIB. Die Randbedingung der seitlichen Einspannung wird durch eine Sperre der Verschiebung in X- und Y-Richtung realisiert. Als Ausgabewerte aller Regionen, wurde für die Elemente die Mises-Vergleichsspannung und für die Knotenpunkte der Verschiebungsvektor definiert.

Die elektrostatische PDG beinhaltet die zwei Regionen der beiden Piezoelemente. Die Randbedingungen werden auf die beiden zuvor definierten Elektroden der beiden Piezoelemente angewandt. Bei dem Senderelement wird an der oberen Elektrode ein Potential angelegt, welches dem einer einperiodigen Sinusschwingung bei 50 kHz entspricht und an der unteren Elektrode wird die elektrische Masse definiert. Bei dem Empfängerelement

wird die untere Elektrode ebenfalls als elektrische Masse definiert, jedoch wird die obere Elektrode so definiert, dass diese das elektrische Potential, das durch die Verformung des Piezoelements entsteht, speichert. Die Ausgabewerte, welche gespeichert werden sollen, sind das elektrische Potential für alle Knotenpunkte und die elektrische Feldstärke für alle Elemente. Weiters wurde mit Hilfe des Tags *sensorArray* ein Knotenpunkt des Empfängerpiezos ausgewählt, um das anliegende Potential für jeden Zeitschritt in einer Textdatei zu speichern. Diese Dateien wurde anschließend in Matlab weiterverarbeitet, um das empfangene Signal für die gesamte Simulationsdauer zu berechnen.

Um die mechanische als auch die elektrostatische PDG zu koppeln, wird im letzten Punkt dieses Abschnittes dies mit *piezoDirect* definiert. Die Regionen für diese sind die beiden Piezoelemente.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist eine weitere wesentliche Eingabedatei, welche für die Simulation benötigt wird, die Materialdatenbank. Dieser liegt auch ein XML-Schema zu Grunde. Dadurch, dass in dieser Simulation zwei verschiedenen Materialien verwendet werden, gliedert sich diese in zwei wesentliche Abschnitte. Zuerst werden die Materialparameter für Acrylglas bzw. für die LIB definiert. Da dieses Material nur von der mechanischen PDG verwendet wird, wird dies über den Tag *mechanical* durchgeführt. Die benötigten Parameter sind die Dichte, die Querkontraktionszahl und der E-Modul. Weiters muss definiert werden, dass dieses Material lineares Verhalten aufweist, isotrop ist und dass die realen Werte der verwendeten Größen benutzt werden.

Die Definition der Materialparameter für die Piezoelemente besteht aus mehreren Abschnitten (*mechanical, electric, piezo*), da diese auch von zwei verschiedenen PDG genutzt wird.

Um die mechanische als auch die elektrostatische PDG zu koppeln, wird das Materialmodell bzw. das Stoffgesetz für Piezoelektrizität verwendet. Dieses kann in verschiedenen Formen mit unterschiedlichen Parametern dargestellt werden [22]. In openCFS wird die so genannte e-Form verwendet. Die Gleichung aus dem Stoffgesetz müssen zunächst mit den notwendigen Materialparametern aus der Materialdatenbank gefüllt werden, um diese anschließend in die mechanische und elektrostatische PDG einsetzen zu können. Das Einsetzen ermöglicht dem Solver ein Auflösen der Gleichungen nach der Verschiebung und dem elektrischen Potential [22].

Die benötigten Materialparameter, um die Simulation durchführen zu können, sind die mechanische Steifigkeit \mathbf{C} in N/m^2 , die piezoelektrische Kopplung \mathbf{e} in C/m^2 und die Permittivität bei konstanter Dehnung ϵ^s in F/m und müssen dementsprechend für das Material der Piezoelemente in der Materialdatenbank definiert werden. Zusätzlich wird für die mechanische PDG auch die Dichte der Piezoelemente benötigt. Diese Materialparameter wurden zusammen mit den verwendeten Piezoelementen von der Firma TDK bereitgestellt.

Zum Starten der Simulation wird in das Terminal ein Kommandozeilenbefehl ein-

gegeben. Dieser setzt sich zusammen aus dem Attribut `-p`, welches es ermöglicht das XML-Input File zu definieren, dem Namen dieser XML-Datei und dem Dateinamen unter welchem die Simulationsergebnisse gespeichert werden sollen.

Paraview

Da es sich in dieser Arbeit um transiente Simulationen handelt, ist es mit Paraview [66] möglich, die zu visualisierenden Ergebnisse zu jedem einzelnen Zeitschritt zu betrachten. In Abbildung 4.1 ist das Simulationsergebnis an einer Acrylglasplatte nach einer Zeitdauer von $80 \mu\text{s}$ dargestellt. Die mit openCFS zuvor definierten Ergebnisse, welche bezogen auf die einzelnen Elemente gespeichert wurden, sind hier zum Teil farblich dargestellt. In dieser Abbildung ist die Mises-Vergleichsspannung und das elektrische Potential abgebildet.

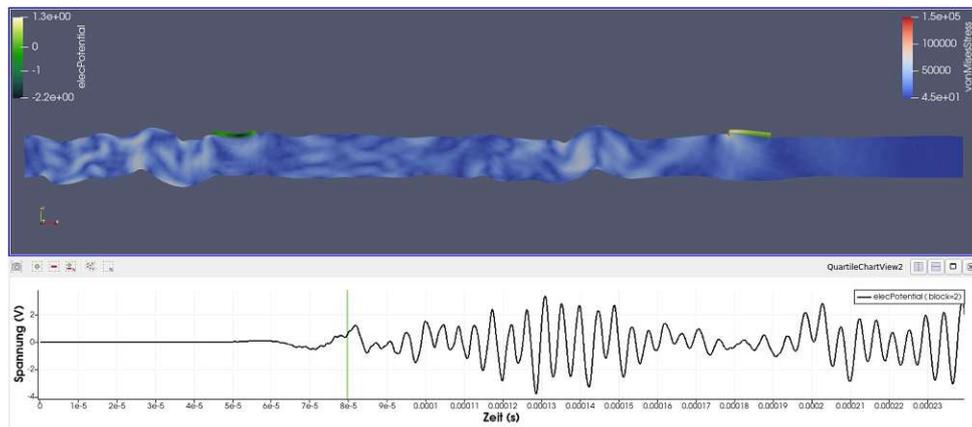


Abbildung 4.1: Visualisierung des Simulationsergebnisses an einer Acrylglasplatte mit Paraview

Zusätzlich dazu, wurde mit Hilfe des Befehls *warp by vector* die Verschiebung der einzelnen Knotenpunkte für alle drei Domänen (Senderelement, Empfängerelement, Acrylglas) aus welchen das Modell besteht dargestellt. Mit Hilfe der Skalieroptionen, ist es möglich einen Faktor zu definieren, welcher die Größe, der in diesem Fall ausgewählten Verschiebungen, vervielfacht. In Abbildung 4.1 wurde der Faktor 25.000 gewählt.

Im unteren Teil der Abbildung, ist das empfangene Signal des Empfängerelements über der Zeit aufgetragen. Dies wurde mit dem Befehl *Plot over Time* realisiert. Dieses hier dargestellte Ergebnis entspricht dem Ergebnis, welches aus den abgespeicherten Textdateien mithilfe von Matlab generiert wurde. Der Grund weshalb zusätzlich Textdateien des empfangenen Signals mit openCFS abgespeichert wurden, ist, dass das Öffnen und Visualisieren mit Paraview einen größeren Rechenaufwand bedeutet und es dadurch im

Vergleich zu Matlab wesentlich länger dauert. Deswegen wurde nach einer Plausibilitätsprüfung in Paraview, der Signalverlauf für das empfangene Signal mit Hilfe der Textdokumente erstellt. Anhand der Visualisierung mit Paraview kann man die Wellenausbreitung sehr gut beobachten und auch erkennen, wie groß der Einfluss der Amplituden auf die Generierung des Signals am Empfangselement ist.

4.2 Validierung des Modells anhand einer Acrylglasplatte

Um die TOF mit den Programmen, aus dem vorherigen Kapitel, simulieren zu können, sind zunächst die Materialparameter von Acrylglas notwendig. Hierbei wurden die selben Werte verwendet, welche auch bei der analytischen Berechnung der Wellengeschwindigkeit in Kapitel 3.2.1 verwendet wurden. Die Querkontraktionszahl ν hat den Wert 0.42, der E-Modul hat den Wert 3000 N/mm^2 und die Dichte beträgt 1180 kg/m^3 (vgl. Tabelle 3.3).

Neben den Materialparametern sind bei einer transienten Simulation, wie dieser, vor allem auch die Simulationsparameter von großer Bedeutung. Die Netzgröße, der Zeitschritt und auch die Zeitdauer spielen hierbei eine wesentliche Rolle für das Ergebnis. Die Wahl dieser ist auch abhängig von der Frequenz mit welcher der Piezoaktor ange-regt wird. In dieser Simulation, wird genauso wie bei den Messungen aus Kapitel 3.2.1, eine Anregungsfrequenz von 50 kHz gewählt. Um den Einfluss dieser drei Parameter ge-nauer untersuchen zu können, wurde ein kleineres Modell erstellt. Dieses ermöglicht den Rechenaufwand gering zu halten, da deutlich weniger Knotenpunkte erzeugt werden als bei einem Modell mit den korrekten Abmessungen der Acrylglasplatte. Weiters wurde der Abstand zwischen den beiden Piezoelementen verringert. Dadurch kommt die sich ausbreitende Welle schneller am Empfänger an und die Anzahl der Zeitschritte bzw. die Zeitdauer der Simulation kann dadurch verkürzt werden. Das verkleinerte Modell für die Konvergenzstudie hat die Abmessungen $90 \times 8 \text{ mm}$ und die Piezoelemente sind 25 mm von-einander entfernt. Dieses Modell ist dem Modell mit den Abmessungen der untersuchten Acrylglasplatte in Abbildung 4.2 zum Vergleich gegenübergestellt.



kleineres Modell für Konvergenzstudie



Modell mit Abmessungen der untersuchten Acrylglasplatte

Abbildung 4.2: Zweidimensionale Modelle erstellt mit Coreform Cubit.

Zunächst wurde der Einfluss der Netzgröße untersucht. Eine Empfehlung für diese Größe bei transienten Simulationen in der Akustik ist, dass die Größe der Diskretisierung ca. um den Faktor 20 kleiner sein soll, als die Wellenlänge der maximalen Frequenz der

sich ausbreitenden Welle [67]. Andere Publikationen haben für die Simulation von Wellenausbreitung in Medien auch größere bzw. kleinere Faktoren verwendet. Da die maximale Frequenz der sich ausbreitenden Welle von der Anregung und auch von dem zu untersuchenden Medium abhängig ist, variiert dieser Faktor sehr und daher war es kaum möglich konkrete Referenzwerte aus der Literatur für Acrylglas zu ermitteln.

Dementsprechend wurde eine Vielzahl an Simulationen bei unterschiedlichen Netzgrößen durchgeführt. Der Zeitschritt wurde dabei so klein wie möglich gewählt, sodass die Simulation mit der vorhandenen Rechenleistung des verwendeten Computers durchführbar war. In Abbildung 4.3 (a) sind die Simulationsergebnisse der vier kleinsten Elementgrößen, bei denen sich ein Konvergenzverhalten einstellt, zu sehen. Der Zeitschritt wurde dabei konstant mit $0.02 \mu s$ gewählt und die Anzahl der Zeitschritte wurde auf 2000 begrenzt. Dies entspricht einer Zeitdauer von $40 \mu s$. Diese Zeitdauer ist für Acrylglas und den gewählten Abstand der Piezoelemente ausreichend, um die sich ausbreitende Welle am Empfängererelement messen zu können.

Es ist zu erkennen, dass das Simulationsergebnis bei einer Elementgröße von 1 mm von den anderen Ergebnissen deutlich abweicht. Erst bei den Größen 0.25 mm und 0.1 mm verhält sich der Verlauf der Amplituden sehr ähnlich. Besonders in den ersten zwei Perioden, bei diesen beiden Elementgrößen, ist der Verlauf nahezu gleich. Da bei der Bestimmung der TOF vor allem das erste Maximum des empfangenen Signals von Bedeutung ist, wurde eine Elementgröße von 0.25 mm gewählt. Diese scheint für den Zweck der Laufzeitbestimmung ausreichend zu sein und verkürzt die Rechendauer gegenüber von 0.01 mm um den Faktor vier.

Als nächstes wurde der Einfluss des Zeitschrittes bei einer konstanten Elementgröße untersucht. Es gibt auch diesbezüglich verschiedene Annahmen wie dieser am effektivsten gewählt werden soll. Eine davon ist die sogenannte CFL Zahl. Diese Zahl gilt als Stabilitätskriterium für das explizite Euler-Verfahren [68]. Jedoch wird sie nicht nur für explizite Lösungsverfahren sondern auch als Referenz für implizite Lösungsverfahren verwendet [69]. Auch in dieser Masterarbeit, wurde die CFL-Zahl verwendet, um eine ungefähre Einschätzung des Zusammenhangs zwischen Zeitschritt und Netzgröße bzw. der einzelnen Elementgröße zu bekommen. Die CFL-Zahl lässt sich berechnen mit

$$CFL = \frac{c\Delta t}{h}. \quad (4.1)$$

Hierbei steht c für die Wellengeschwindigkeit (m/s), h für die Elementgröße (m) und Δt für den Zeitschritt (s).

Häufig wird bei transienten Simulationen von Wellenausbreitungen eine CFL-Zahl von 0.1 angenommen [70]. Diese Annahme wurde auch hier getroffen, um den Zeitschritt ungefähr abschätzen zu können. Dafür wurde die Gleichung 4.1 nach Δt umgeformt.

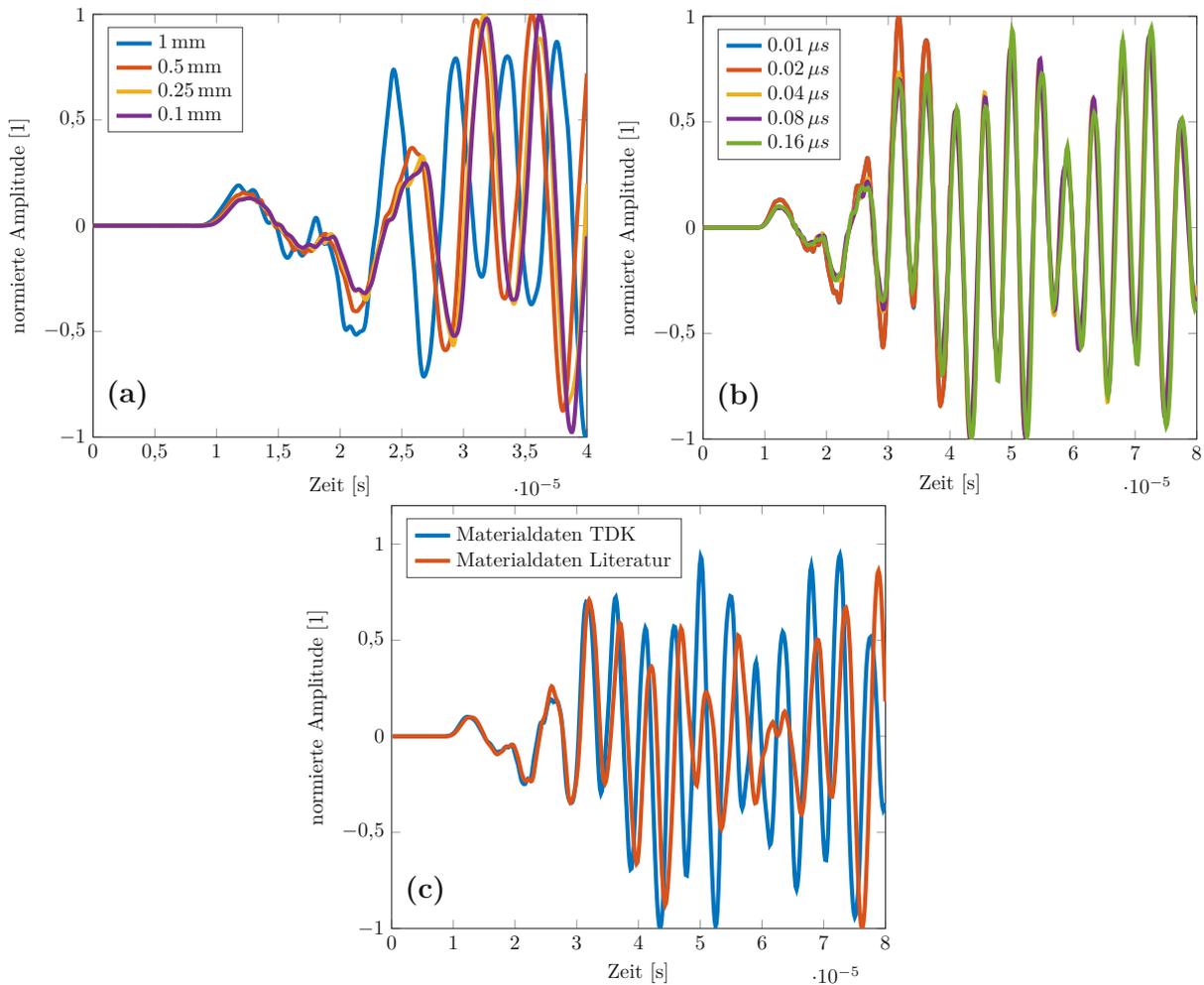


Abbildung 4.3: Konvergenzstudie anhand des verkleinerten zweidimensionalen Simulationsmodells an Acrylglas. Vergleich der Simulationsergebnisse mit unterschiedlichen Elementgrößen bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz und einem Zeitschritt von $0.02 \mu s$ (a). Vergleich der Simulationsergebnisse bei derselben Anregung und einer Elementgröße von 0.25 mm bei unterschiedlichen Zeitschritten (b). (c) Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse bei unterschiedlichen Materialparametern der Piezoelemente. (Parameter welche von TDK zur Verfügung gestellt wurden und Parameter aus der Literatur [22])

Setzt man für c die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit aus Kapitel 3.2.1 ein und geht man von einer Elementgröße von 0.25 mm aus, erhält man für den Zeitschritt den Wert $0.022 \mu s$. Dieser Wert wurde als Orientierung für die in weiterer Folge durchgeführte Ermittlung der Konvergenz verwendet. Die Ergebnisse dieser sind in Abbildung 4.3 (b) zu sehen. Diese wurden alle bei der zuvor festgelegten Elementgröße von 0.25 mm zu fünf unterschiedlichen Zeitschritten durchgeführt. Die Anzahl der Schritte wurde dabei so angepasst, dass die Dauer der Simulation immer dieselbe ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass der gewählte Zeitschritt einen nicht so starken Einfluss auf die Konvergenz wie die Elementgröße hat. Ein wesentlicher Punkt ist, dass bei größer werdenden Zeitschritten, die Höhe der Amplituden etwas abnimmt. Der Zeitpunkt an dem diese auftreten bleibt

aber nahezu unverändert. Vor allem bei dem ersten Maximum, welches essentiell für die Bestimmung der TOF ist, ist dieser Effekt vernachlässigbar. Daher wurde ein Zeitschritt von $0.16 \mu\text{s}$ gewählt, da dieser ausreichend für die Simulation ist und die Berechnungsdauer um ein Vielfaches verkürzt.

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, wurden die Materialparameter der verwendeten Piezoelemente, welche auch für alle durchgeführten Simulation genutzt wurden, von der Firma TDK zur Verfügung gestellt. Da diese aus Datenschutzgründen in dieser Masterarbeit jedoch nicht angeführt werden, wurde zum Vergleich eine Simulation mit Materialparametern von einem Piezoelement welches aus PZT-5H besteht durchgeführt. Diese stammen aus [22] und wurden anschließend mithilfe der entsprechenden Tensorbesetzung für eine Tetragonale 4mm Kristallklasse, welche in [19] angeführt ist, auf die entsprechende Form gebracht. Die Gegenüberstellung der beiden Simulationsergebnisse ist in Abbildung 4.3 (c) zu sehen. Hier wurde ebenfalls ein Zeitschritt von $0.16 \mu\text{s}$ und eine Elementgröße von 0.25 mm gewählt. Es ist zu erkennen, dass die Simulationsergebnisse mit den Materialparametern aus der Literatur sich sehr mit jenen von TDK ähneln. Vor allem bei den ersten beiden auftretenden Perioden, welche ausschlaggebend für die Bestimmung der TOF sind, trifft dies zu. Dementsprechend können die Materialparameter von [22] als Anhaltspunkt und Vergleich für zukünftige Arbeiten herangezogen werden.

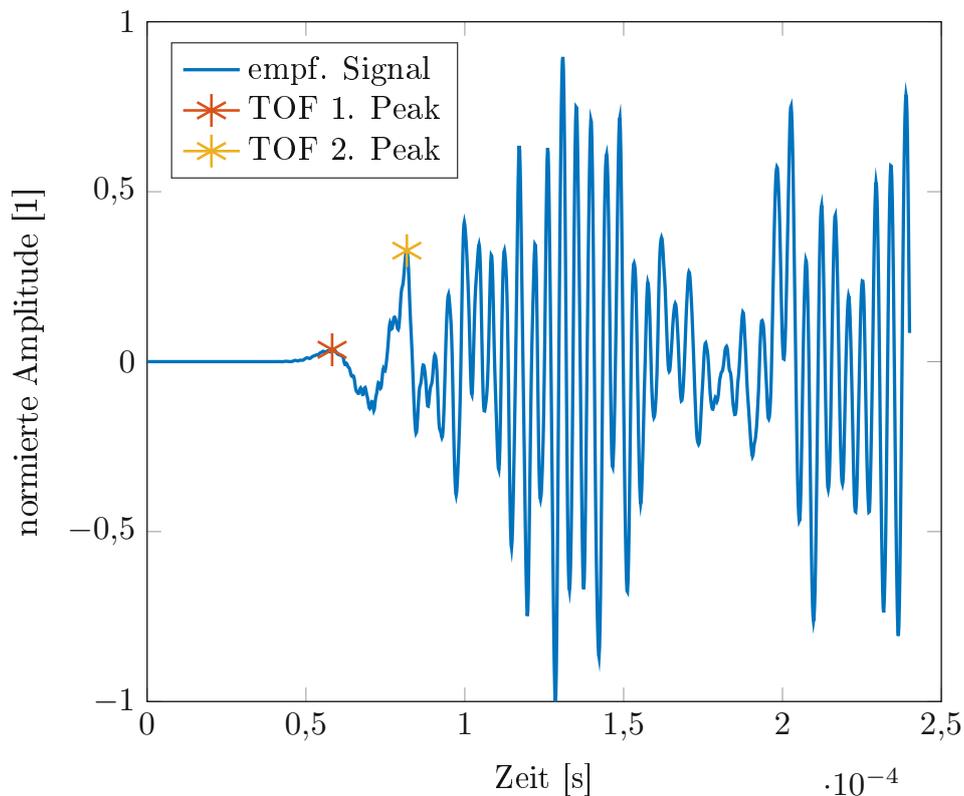


Abbildung 4.4: Ermittlung der TOF anhand der Simulationsergebnisse an Acrylglas bei einer Elementgröße von 0.25 mm und einem Zeitschritt von $0.16 \mu\text{s}$.

Die Simulationsparameter (Zeitschritt, Elementgröße), welche anhand des kleineren Modells ermittelt worden sind, wurden nun auch an dem Modell mit den Abmessungen der realen Acrylglasplatte angewandt. Dieses Modell hat die Abmessungen 180x8 mm und die Piezoelemente sind 100 mm voneinander entfernt. Dieses ist in Abbildung 4.2 unten zu sehen. Die Ergebnisse der TOF-Simulation sind in Abbildung 4.4 ersichtlich. Mit Hilfe eines Matlab-Skripts, ähnlich zu jenem aus den vorherigen Kapiteln, wurden hier die ersten beiden auftretenden Maxima ermittelt. Diese sind ebenfalls in der Abbildung eingezeichnet. Aus dem Abstand der Piezoelemente und dem Zeitpunkt an dem die Maxima auftreten, wurde die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle berechnet. Diese ist in Tabelle 3.4 zu finden und der gemessenen bzw. berechneten Ausbreitungsgeschwindigkeit an Acrylglas gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Gemessene, berechnete und simulierte Ausbreitungsgeschwindigkeit an Acrylglas.

Beschreibung	[m/s]
gemessene Geschwindigkeit	1139.2
berechnete Geschwindigkeit der Biegewelle	1129
simulierte Geschwindigkeit 1. Maximum	1717
simulierte Geschwindigkeit 2. Maximum	1311

Es ist deutlich zu erkennen, dass die simulierten Geschwindigkeiten von beiden Maxima, größer als die gemessene Geschwindigkeit und auch größer als die berechnete Geschwindigkeit der Biegewelle aus Kapitel 3.2.1 ist. Ein möglicher Grund, weshalb die simulierte Geschwindigkeit des ersten Maximums größer als die gemessene Geschwindigkeit ist, ist dass die Amplitude des ersten Maximums bei der Simulation sehr gering ist. Diese geringe Amplitude ist vermutlich auch im gemessenen Signal sehr gering und wird durch das Messrauschen ausgelöscht bzw. nicht als ein Maximum erkannt. Dies erklärt jedoch nicht, weshalb das zweite Maximum des simulierten Ergebnisses eine wesentlich größere Ausbreitungsgeschwindigkeit als die Messung hat. Die Amplitude ist bei diesem deutlich größer und sollte dementsprechend zum selben Zeitpunkt als die Amplitude der Messung auftreten und auch detektiert werden.

In Kapitel 3.2.1 wurde die Annahme getroffen, dass es sich bei der gemessenen Welle um eine Biegewelle handelt, da diese nur sehr gering von der berechneten Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Wellenart abweicht. Die Simulation wurde mit den selben Materialparametern durchgeführt mit der auch die Geschwindigkeiten der verschiedenen Wellenarten aus Kapitel 2.3.1 berechnet wurden. Es ist daher naheliegend, dass die Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen der analytischen Berechnung der Wellengeschwindigkeit tendenziell eher übereinstimmen und dass es eventuell zu Abweichungen bei den Ergebnissen der gemessenen Werte kommt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Dies wirft die Frage auf, ob

es sich überhaupt um eine Biegewelle handelt, oder ob der gemessene Wert zufälligerweise dem Wert der analytisch bestimmten Geschwindigkeit der Biegewelle entspricht.

In Kapitel 2.3.1 wurde erwähnt, dass sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der ersten asymmetrischen Mode der Lambwelle bei niedrigen Frequenzen sehr ähnlich zu der Geschwindigkeit der Biegewelle verhält. Wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist, weichen diese bei höheren Frequenzen, bzw. bei einem höheren Produkt von Frequenz und Plattendicke, jedoch stark voneinander ab. Es besteht also die Möglichkeit, dass es sich sowohl bei der gemessenen als auch bei der simulierten Ausbreitungsgeschwindigkeit, um die erste asymmetrische Mode der Lambwelle handelt. Eine Möglichkeit Biegewellen und Lambwellen zu unterscheiden bietet nach [41] folgendes Kriterium

$$d_{\text{Platte}} \ll \lambda. \quad (4.2)$$

Diese Formel sagt aus, wenn die Plattendicke des zu untersuchenden Objektes d_{Platte} sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Transversalwelle λ ist, dann kann die asymmetrische Lambwelle durch eine Biegewelle beschrieben werden [71]. Dieses Kriterium kann jedoch nicht anhand der durchgeführten Simulation überprüft werden, da die sich einstellende Wellenlänge der sich ausbreitenden Welle auf diese Weise nicht genau genug ermittelt werden kann.

Deswegen wurde erneut eine Simulation durchgeführt. Um die Wellenlänge bestimmen zu können, wurde das Anregungssignal auf ein Burst-Signal mit 15 Perioden geändert. Von diesen 15 Perioden schwingt das Signal in den ersten zwei Perioden ein, erreicht dann die maximale Amplitude und schwingt in den letzten zwei Perioden wieder aus, ähnlich wie in Abbildung 2.7 links dargestellt. Die Frequenz wurde auch hier mit 50 kHz festgelegt. Dieses Signal wurde deshalb gewählt, da durch den Ein- und Ausschwingvorgang die transienten Anteile des Signals verschwinden und sich somit eine vermeintlich gleichbleibende Wellenform ausbreiten sollte. Durch die hohe Anzahl der Perioden sollte dies auch über einen längeren Zeitraum stattfinden. Dadurch, dass die Anzahl der Perioden des gesendeten Signals erhöht wurde und somit auch die Dauer des Signals länger wurde, musste auch die Anzahl der Zeitschritte von 1500 auf 3000 erhöht werden.

An den freien Rändern von Acrylglas treten Reflexionen auf, welche bisher, aufgrund des kurzen einperiodigen Signals, keinen Einfluss bzw. erst zu einem späteren Zeitpunkt einen Einfluss auf das gemessene Signal am Piezoempfänger haben. Durch die längere Dauer des gesendeten Signals, kann es jetzt aber vorkommen, dass am Piezoempfänger die Amplitude der Welle von der letzten Periode des gesendeten Signals zeitgleich mit der Reflexion der ersten Amplitude des gesendeten Signals auftritt. Dies würde zu einer Interferenz führen und somit würde sich die Wellenlänge nicht eindeutig bestimmen lassen. Um dies zu verhindern wurde auch die Länge des Modells von 180 mm auf 700 mm vergrößert. Die Elementgröße und auch die restlichen Materialparameter wurden gegenüber

der ursprünglichen Simulation nicht verändert.

Da die Annahme besteht, dass es sich um dispersive Wellen handelt, ist es notwendig für die Bestimmung der Wellenlänge die Phasengeschwindigkeit zu berechnen. Anhand des simulativen Versuchsaufbaus, ist es möglich, die Gruppengeschwindigkeit der sich ausbreitenden Welle zu ermitteln. Da diese jedoch abhängig von der Phasengeschwindigkeit ist, vergleiche Kapitel 2.3.1 bzw. [34], ist es daher nicht möglich auf die Wellenlänge zurückzurechnen. Dementsprechend wurde die Wellenlänge nicht über die Ermittlung der TOF bzw. der Geschwindigkeit, sondern über die graphische Visualisierung des Verschiebungsfeldes in Paraview durchgeführt. In Abbildung 4.5 ist dies zum Zeitpunkt $340 \mu\text{s}$ zu sehen. Hierbei wurden mithilfe des Befehls *Measure* die Knotenpunkte der Maxima zweier benachbarter Wellenberge ausgewählt und die Distanz voneinander bestimmt. Die in Abbildung 4.5 dargestellte Einheit ist Meter. Dies wurde für die vier eingezeichneten Perioden durchgeführt um somit überprüfen zu können, ob sich durch das gewählte Anregungssignal eine gleichförmige Wellenlänge ausbreitet. Die Abweichungen zwischen den einzelnen gemessenen Wellenlängen sind maximal 0.7 mm , welche auf die Ungenauigkeit, bei der Bestimmung des Maximums zurückzuführen sind. Diese Messungen sind ausreichend genau, um die sich einstellende Wellenlänge für Formel 4.2 zu ermitteln. Die gemittelte Wellenlänge beträgt 14.925 mm .

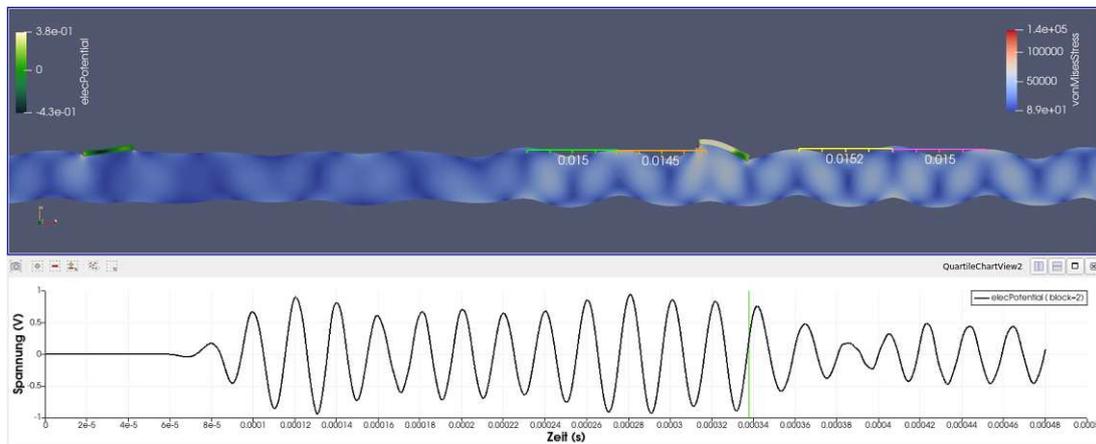


Abbildung 4.5: Visualisierung des Simulationsergebnisses in Paraview an einer größeren Acrylglasplatte zur Bestimmung der sich ausbreitenden Wellenlänge (m) bei einem Anregungssignal von 50 kHz mit 15 Perioden.

Setzt man diese zusammen mit der Plattendicke von Acrylglas, welche 8 mm beträgt, in die Formel 4.2 ein, erhält man

$$0.008m \ll 0.01495m.$$

Die Ungleichung würde somit erfüllt werden und die sich ausbreitende Welle kann als Biege- wellen angenommen werden. Jedoch stellt sich die Frage, in welcher Größenordnung der Faktor zwischen diesen beiden Werten liegen sollte, damit die Plattendicke als sehr viel

kleiner als die Wellenlänge angesehen werden kann. Der Faktor in diesem Fall beträgt 1.87. Um einen Referenzwert für diesen Faktor zu finden und um abschätzen zu können, ob das Vergleichszeichen in Formel 4.2 erfüllt wird, wurde Abbildung 2.9 aus Kapitel 2.3.1 herangezogen. In dieser Abbildung sind die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der verschiedensten Wellenarten über das Produkt von Frequenz und Plattendicke für eine Aluminiumplatte aufgetragen. Darin ist auch zu sehen, dass sich die Geschwindigkeiten der Biegewelle und der ersten asymmetrischen Mode der Lambwelle, bei einem geringen Produkt von Frequenz und Plattendicke, sehr ähnlich verhalten. Der Unterschied wird dabei immer größer, je mehr der Wert dieses Produktes ansteigt. Um die Ausbreitungsgeschwindigkeit der asymmetrischen Lambwelle von Aluminium gut ablesen zu können, wurde eine Plattendicke d_{Alu} von zehn Millimetern und eine Frequenz von 50 kHz ausgewählt. Diese Werte sind auch ähnlich zu jenen von Acrylglas. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist bei dem Produkt von Frequenz und Dicke, welches $0.5 \text{ MHz} \cdot \text{mm}$ beträgt, daher ungefähr 2000 m/s . Da es sich bei den eingezeichneten Geschwindigkeiten der Lambwellen um die Phasengeschwindigkeit handelt, kann an dieser Stelle die Formel für die Bestimmung der Phasengeschwindigkeit mit $v_P = \lambda \cdot f$ verwendet werden. Dementsprechend würde sich eine Wellenlänge λ_{Alu} der sich ausbreitenden Welle mit 0.04 m ergeben. Setzt man sowohl d_{Alu} als auch das berechnete λ_{Alu} in Formel 4.2 ein erhält man

$$0.01m \ll 0.04m.$$

Der Faktor zwischen Wellenlänge und Plattendicke bei Aluminium beträgt daher vier. Dies ist um mehr als das Doppelte größer als 1.87, welcher aus den Simulationsergebnissen bei Acrylglas berechnet wurde. Bei den Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Aluminium an der berechneten Stelle von $0.5 \text{ MHz} \cdot \text{mm}$ in Abbildung 2.9 ist jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen der Biegewelle und der asymmetrischen Mode der Lambwelle zu sehen. Daraus folgt, dass der Faktor 1.87 zu klein ist, um die Bedingung des in Formel 4.2 verwendeten Vergleichszeichen zu erfüllen, da dieses auch nicht anhand von Aluminium mit dem größeren Faktor, welcher aus Abbildung 2.9 entnommen wurde, erfüllt wurde.

Das bedeutet, dass es sich bei der simulierten Wellenform um die asymmetrische erste Mode der Lambwelle A_0 und nicht um eine Biegewelle handelt. Daher ist es möglich, dass die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit in Kapitel 3.2.1 nicht der einer Biegewelle entspricht. Dies wäre auch plausibler, da die Materialparameter des untersuchten Acrylglas aus der Literatur entnommen wurden und es daher zu Abweichungen bei den berechneten Werten kommen kann. Diese Abweichungen könnten schließlich dazu führen, dass die Biegewellengeschwindigkeit zufälligerweise mit der gemessenen Ausbreitungsgeschwindigkeit übereinstimmt. Dementsprechend kann man daraus schließen, dass sowohl bei der Simulation als auch bei der Messung die erste Mode der asymmetrische Lambwelle A_0 detektiert wurde.

Zwischen der gemessenen Ausbreitungsgeschwindigkeit von 1139.2 m/s und der simulierten Geschwindigkeit von 1311 m/s besteht dennoch ein Unterschied von ungefähr 13 %. Die möglichen Gründe weshalb es zu diesen Abweichungen zwischen Simulation und Realität kommt, werden in Kapitel 5.1 genauer erklärt. Dennoch kann man davon ausgehen, dass die Simulationsergebnisse in der richtigen Größenordnung liegen, um bei den später durchgeführten Simulationen an einer LIB den zuvor bestimmten homogenisierten E-Modul zu verifizieren.

4.3 Simulation der TOF einer LIB

Für die Simulation der TOF an einer LIB Pouch-Zelle, sind die notwendigen Materialparameter nicht in der Literatur zu finden. Deshalb wurde der in Kapitel 3.5 beschriebene Biegeversuch durchgeführt um den homogenisierten E-Modul einer LIB bei den verschiedenen Ladezuständen zu bestimmen. Mit Hilfe des gemessenen E-Moduls ist es daher möglich, die gemessene TOF aus Kapitel 3.3 simulieren zu können. Stimmen die Charakteristiken der simulierten TOF mit jenen der gemessenen TOF überein, würde dies bedeuten, dass ein gültiger Wert für den E-Modul der gesamten LIB Pouch-Zelle gefunden wurde. Trifft dies zu, kann das Modell zukünftige TOF-Messungen nachbilden bzw. kann als Ausgangspunkt für weitere Simulationen dienen.

Für die Simulation mit openCFS sind neben dem E-Modul auch andere Materialparameter notwendig. Unter anderem die Dichte. Diese wurde durch das Gewicht der LIB und deren Abmessungen bestimmt. Die gemessenen Werte, welche für die Berechnung notwendig sind, befinden sich in Tabelle 3.2. Luthfi M. hat in seiner Masterarbeit [15] das selbe Batteriemodell, welches auch in dieser Masterarbeit verwendet wird, disassembliert. Er hat dabei festgestellt, dass die beiden Pole bzw. Tabs 1.19 g wiegen. Da diese Tabs und deren Gewicht keinen Einfluss auf die Bestimmung der TOF hat, wurden diese von dem Gesamtgewicht abgezogen. Die berechnete Dichte der gesamten LIB beträgt daher 2215 kg/m^3 . Diese ist im Vergleich zu Acrylglas größer.

Der letzte Materialkennwert, welcher für die Simulation benötigt wird, ist die Querkontraktionszahl. Diese ist in der Literatur nur für die verwendeten Materialien, welche in einer LIB vorkommen zu finden. Jedoch sind dem Autor keine Publikationen bekannt, wo diese für eine gesamte Pouch-Zelle bestimmt wurde. Deswegen wurde in dieser Masterarbeit eine Annahme bezüglich der Querkontraktionszahl getroffen. Theoretisch ist es möglich, diese durch das Wissen des E-Moduls, der Dichte und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der sich ausbreitenden Wellenart zu bestimmen. Durch Umformen der Geschwindigkeitsgleichungen aus Kapitel 2.3.1 nach ν könnte diese somit bestimmt werden. Jedoch ist die Wellenart nicht bekannt und die Annahme, dass es sich um eine asymmetrische Lambwelle wie bei Acrylglas handelt, hilft in diesem Fall nicht weiter, da die Formeln für die Ausbreitungsgeschwindigkeiten für Lambwellen sehr komplex sind und ν daher nicht einfach berechnet werden kann.

Um dennoch einen ungefähren Referenzwert für die Querkontraktionszahl zu erhalten, wurde die Geschwindigkeitsgleichung für die Longitudinalwelle (Gleichung 2.5) auf ν_L umgeformt. Die Gleichung lautet dann

$$\nu_L = -\frac{v_L^2 \rho + \sqrt{9v_L^4 \rho^2 - 10v_L^2 E \rho + E^2} - E}{4v_L^2 \rho}. \quad (4.3)$$

In diese wurde der für jeden Ladezustand bestimmte homogenisierte E-Modul und die bei

Tabelle 4.2: Gemessener homogenisierter E-Modul und gemessene TOF bei verschiedenen Ladezuständen und unterschiedlichen Stromraten

Zellspannung [V]	E-Modul 1C [N/mm ²]	TOF 1C [μ s]	E-Modul 0.33C [N/mm ²]	TOF 0.33C [μ s]
4.2	3121.81	89.85	2696.17	113.40
4.1	3121.63	89.78	2677.07	113.19
4.0	3119.78	90.48	2337.11	112.35
3.7	2670.91	92.23	2467.47	110.88
3.6	2422.95	93.42	2437.52	111.44
3.3	2166.42	98.18	2234.46	117.46
3.0	2155.42	95.87	2095.20	117.32
2.75	2160.28	98.74	2071.81	121.24

jedem Ladezustand gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit (berechnet aus der gemessenen TOF) eingesetzt und die Querkontraktionszahl berechnet. Die notwendigen Werte für die Berechnung sind in Tabelle 4.2 zu finden. Die gemittelte Querkontraktionszahl über die acht verschiedenen Ladezustände beträgt 0.31. Dieser Wert soll jedoch nur als generelle Abschätzung dienen, weshalb diese Rechnung nur für den Versuch bei einer Stromrate von 1C durchgeführt wurde. In späterer Folge wird man sehen, dass die Querkontraktionszahl nur einen sehr geringen Einfluss auf die TOF hat und dass deshalb diese erste Schätzung und auf welchem Wege man zu dieser gelangte, keine zu große Rolle spielt.

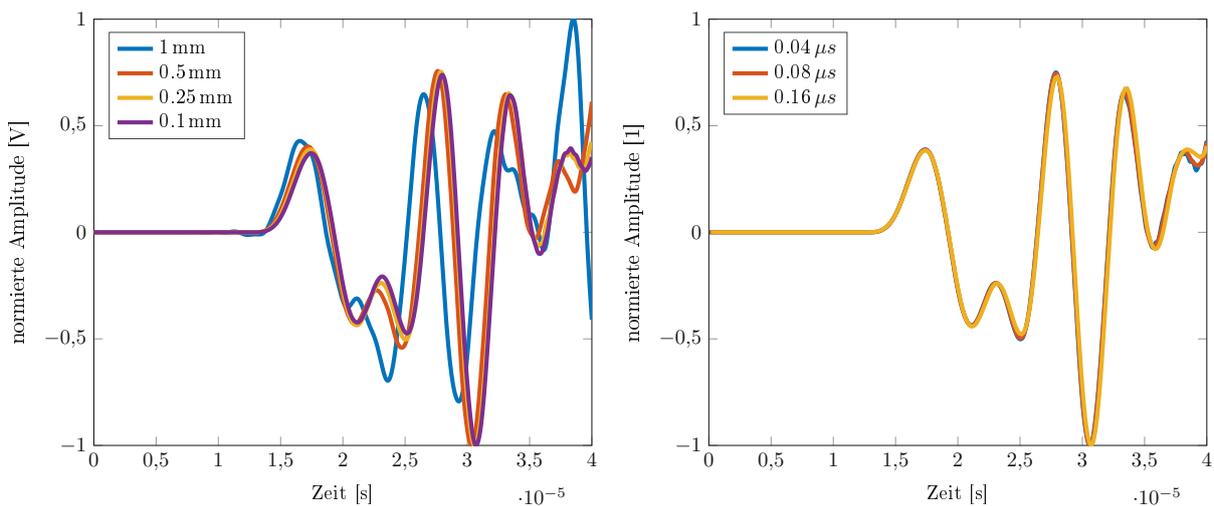


Abbildung 4.6: Konvergenzstudie an einer LIB anhand des verkleinerten zweidimensionalen Simulationsmodells. Vergleich der Simulationsergebnisse mit unterschiedlichen Elementgrößen bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz und einem Zeitschritt von 0.02μ s (links). Vergleich der Simulationsergebnisse bei derselben Anregung und einer Elementgröße von 0.25 mm bei unterschiedlichen Zeitschritten (rechts).

Für die Simulationsparameter wurde auch für die LIB eine Konvergenzstudie durchgeführt. Die Anregungsfrequenz beträgt den gleichen Wert, wie bei der Messung der TOF und ist 50 kHz. Dadurch, dass die LIB ähnliche Materialkennwerte wie Acrylglas hat und auch die Anregungsfrequenz der Simulation dieselbe ist, wurden die vorhin gewählten Simulationsparameter als Anhaltspunkt für diese Simulationen gewählt.

Um die richtige Elementgröße und den passenden Zeitschritt zu finden, wurde auch an dieser Stelle das kleinere Modell, wie auch in Kapitel 4.2 verwendet (zu sehen in Abbildung 4.2). Für den in der Simulation benötigten E-Modul wurde der größte berechnete homogenisierte E-Modul verwendet. Dieser Wert beträgt 3121.81 N/mm^2 und soll einen Richtwert für die Bestimmung der Simulationsparameter geben.

Aufgrund der Ergebnisse der Konvergenzstudie, welche in Abbildung 4.6 zu sehen sind, wurde für die Elementgröße 0.25 mm und ein Zeitschritt von $0.16 \mu\text{s}$ gewählt. Die gewählten Simulationsparameter sind daher dieselben wie bei der Simulation an Acrylglas.

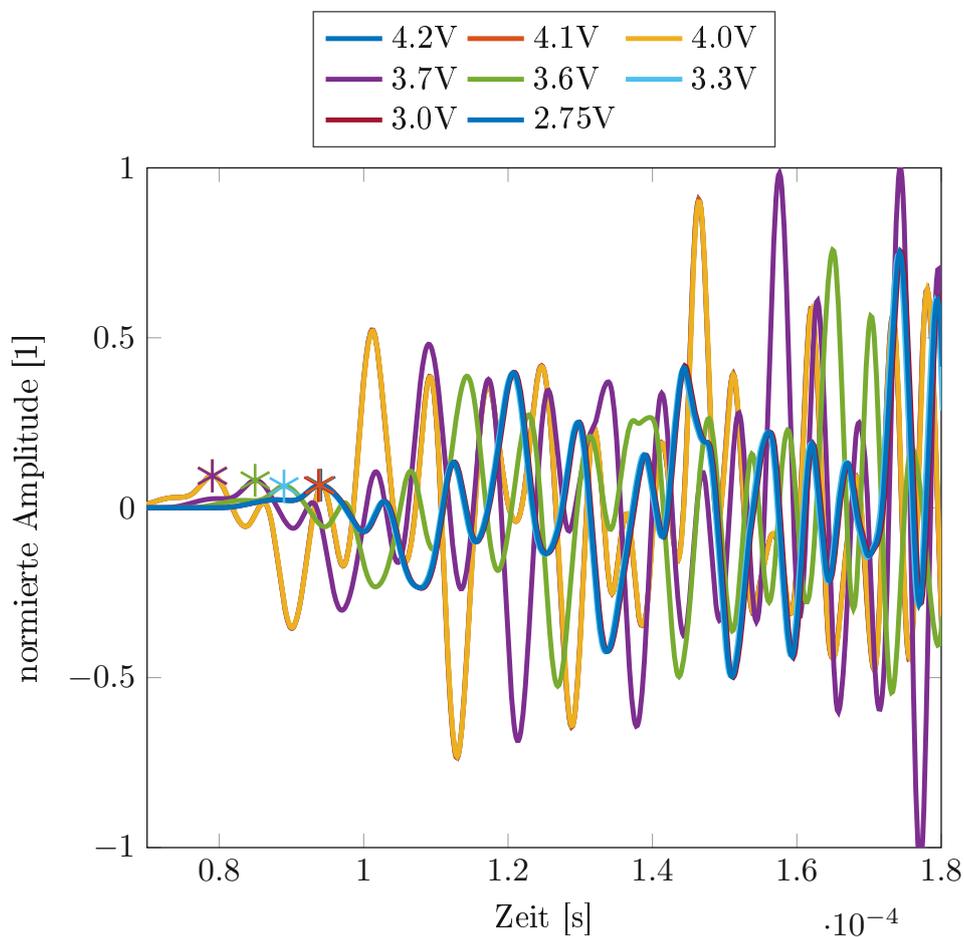


Abbildung 4.7: Ermittlung der TOF der LIB anhand der simulierten Ergebnisse bei verschiedenen Ladezuständen bzw. homogenisierten E-Moduln (ermittelt bei einer Entladerate von 1C).

Die ermittelten Simulationsparameter wurden nun auch an dem Modell mit den realen Abmessungen der LIB angewandt. Dieses Modell hat eine Länge von 169 mm und eine

Dicke von 6.68 mm und die Piezoelemente sind 100 mm voneinander entfernt. Es wurden insgesamt acht verschiedene Simulationen durchgeführt, bei denen jeweils der Wert des zuvor bestimmten homogenisierten E-Moduls abgeändert wurde. Da dieser bei verschiedenen Ladezuständen bestimmt wurde, soll dessen Änderung in der Simulation, die TOF bei den unterschiedlichen Ladezuständen widerspiegeln. Für die verwendeten E-Moduln wurden zunächst, jene welche bei einer Stromrate von 1C gemessen wurden, genutzt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Hierbei ist der zeitliche Verlauf des Signals am Empfängerpiezo zu den verschiedenen Ladezustände aufgetragen. Zusätzlich dazu wurde das erste Maximum, welches für die TOF-Bestimmung notwendig ist, für jede der acht Simulationen gekennzeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das empfangene Signal bei gewissen Ladezuständen zeitlich verschiebt. Dies ist gut an den eingezeichneten Maxima zu sehen. Zusätzlich verändern sich die Amplituden abhängig vom Ladezustand. Diese haben die Tendenz bei höheren Ladezuständen größer zu sein. Beide dieser Verhalten treten auch bei den realen Messungen auf.

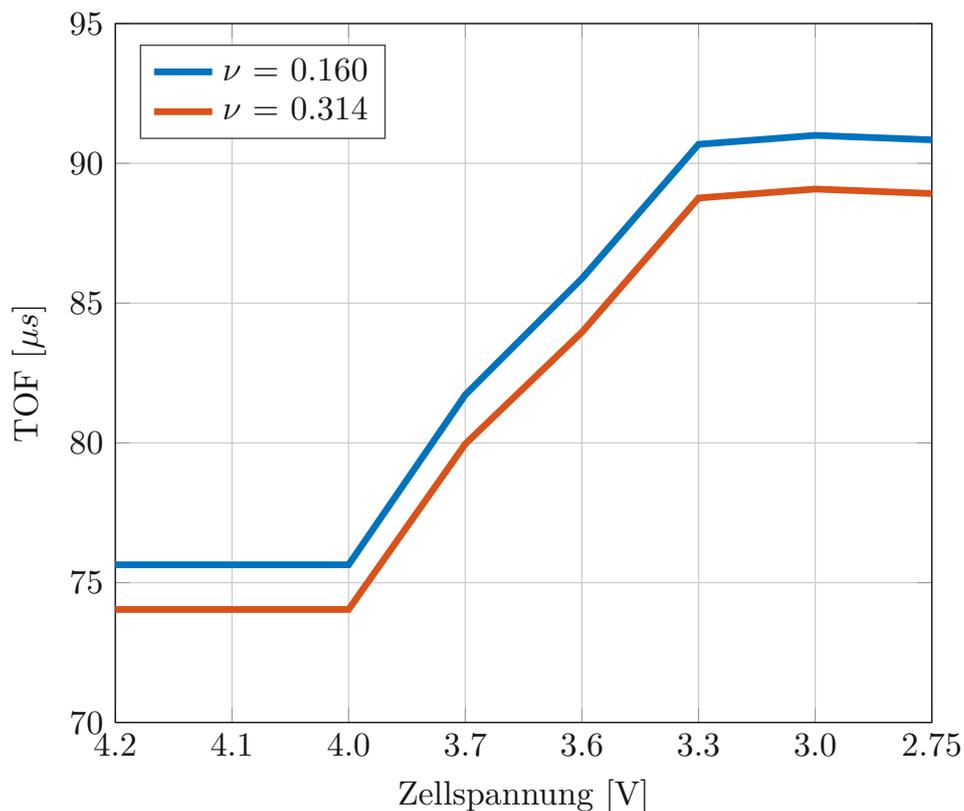


Abbildung 4.8: Simulationsergebnisse der TOF an der LIB bei zwei unterschiedlich gewählten Querkontraktionszahlen bei einer Stromrate von 1C.

Um eine genau Aussage über den Verlauf der TOF zu den verschiedenen SOC-Leveln treffen zu können, wurde diese mit Hilfe eines Matlab-Skripts für jeden Ladezustand bestimmt. Diese sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Zusätzlich dazu, ist ein weiterer TOF-Verlauf eingezeichnet, welcher bei einem neuen Simulationsdurchgang, mit einer anderen

Querkontraktionszahl durchgeführt wurde. Um den Einfluss der Querkontraktionszahl feststellen zu können wurde der zuvor berechnete bzw. geschätzte Wert ungefähr halbiert. Die Änderung der Querkontraktionszahl von 0.314 auf 0.160 verschiebt die TOF um nahezu einen konstanten Wert bei allen Ladezuständen. Dieser Effekt ist jedoch relativ gering, wenn man bedenkt, dass circa eine Halbierung dieser Zahl, eine Änderung der TOF von circa einer Mikrosekunde herbeiführt. Bei einer Veränderung des E-Moduls von 3119.78 auf 2670.91 N/mm^2 (bzw. von 4.0 V auf 3.7 V) was einer Änderung von 14.38 Prozent entspricht, ändert sich die TOF um circa 6 μs . Dadurch ist deutlich zu erkennen, dass eine Änderung des E-Moduls einen wesentlich größeren Einfluss auf die TOF als die Querkontraktionszahl hat.

Generell kann man in Abbildung 4.8 erkennen, dass die simulierte TOF abhängig von der gewählten Querkontraktionszahl zwischen 74 und 91 μs liegt und bei niedrigeren Ladezuständen ansteigt. Dieses Verhalten und diese Größenordnung der TOF wurde auch bei den Messungen der TOF aus Kapitel 3.3 festgestellt.

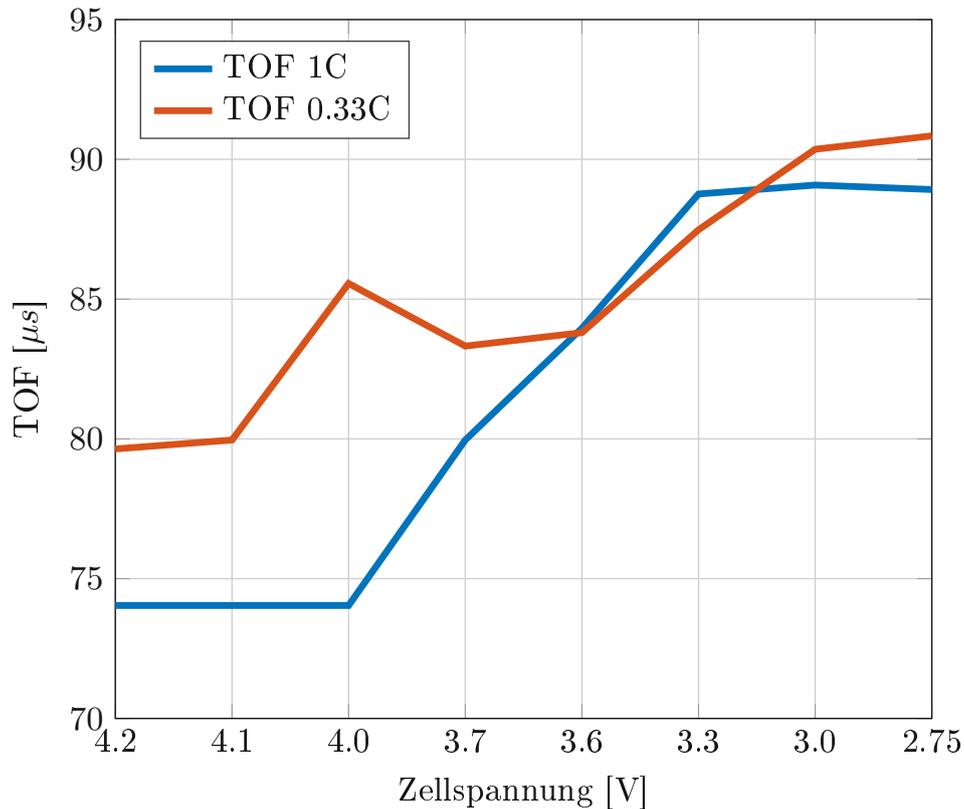


Abbildung 4.9: Simulationsergebnisse der TOF bei zwei verschiedenen Stromraten bei einer Querkontraktionszahl ν von 0.31

Es wurden auch Simulationen für die Entladerate von 0.33C durchgeführt. Dafür wurden die Werte des E-Moduls aus Tabelle 4.2 verwendet, welche bei der Stromrate von 0.33C bestimmt wurden. Da wie bereits erwähnt, die Querkontraktionszahl einen vernachlässigbaren Einfluss auf die TOF hat, wurde diese Simulation nur bei einem ν von

0.314 durchgeführt. Auch hier wurde das erste auftretende Maxima für alle Ladezustände ermittelt um anschließend die TOF bestimmen zu können. Das Ergebnis ist zusammen mit dem Ergebnis von 1C in Abbildung 4.9 dargestellt. Die TOF bei der geringeren Stromrate liegt ungefähr zwischen 80 und 91 μs .

Weiters ist zu erkennen, dass die TOF bei der Simulation für eine Stromrate von 0.33C bei einem Großteil der Ladezustände größer ist, als jene bei 1C. Dieses Verhalten, tritt auch bei den Messungen in Kapitel 3.3 auf. Bei der vollgeladen LIB und der geringeren Stromrate, ist die TOF in den Simulationen um mehr als fünf Mikrosekunden größer. Je niedriger, der Ladezustand der LIB ist, desto geringer wird auch der Unterschied der TOF zwischen den beiden Stromraten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die E-Moduln zwischen den beiden C-Raten bei einer Zellspannung von 3.6 bis 3.3 V nur geringfügig unterscheiden (zu sehen in Tabelle 4.2). Dennoch kann man sagen, dass die Charakteristik einer größeren TOF bei einer geringeren Stromrate gegeben ist. Der Vergleich der gemessenen und simulierten TOFs wird im nächsten Kapitel genauer behandelt.

Kapitel 5

Diskussion der Ergebnisse

Nachstehend werden die Ergebnisse der Simulation und der Messung diskutiert, verglichen und die dabei auftretenden Unterschiede erklärt.

5.1 Vergleich der gemessenen und simulierten TOF einer LIB

Die Ergebnisse der simulierten und gemessenen TOF sind für eine Stromrate von 1C in Abbildung 5.1 auf der linken Seite und für eine Stromrate von 0.33C auf der rechten Seite zu sehen. Betrachtet man zunächst die linke Abbildung, bei welcher es sich um eine Stromrate von 1C handelt, fällt auf, dass die gemessene TOF größer als die simulierte TOF ist. Bei den höheren Ladezuständen (4.2 V - 4.0 V) beträgt der Unterschied circa $15 \mu s$. Bei geringer werdenden Ladezustand steigen beide TOFs an. Jedoch steigt die simulierte Ausbreitungsgeschwindigkeit stärker an als die Gemessene. Der Unterschied der beiden beträgt bei den niedrigeren Ladezuständen nur mehr $9 \mu s$. Die durchschnittliche Abweichung über alle Ladezustände beträgt $12 \mu s$ bzw. 13.3% bezüglich dem Mittelwert der Messergebnisse. Bei der niedrigeren Stromrate von 0.33C (Abbildung 5.1 rechts) ist die Differenz zwischen der Messung und der Simulation wesentlich größer. Diese beträgt im Durchschnitt ungefähr $29.5 \mu s$. Bezogen auf den Mittelwert der Messergebnisse beträgt die Abweichung 25.8% . Der Verlauf der simulierten TOF für die höhere Zellspannungen von 4.2 - 4.0 V stimmt nicht mit jenem der Messung überein. Bei der Messung sinkt die TOF in diesem Bereich, wohingegen diese in der Simulation kontinuierlich ansteigt. Erst bei einer Zellspannung von 3.7 V steigt die TOF sowohl in der Messung als auch in der Simulation. Generell ist die Abweichung für die Stromrate 0.33C deutlich größer als jene bei einer Stromrate von 1C.

Es gibt prinzipiell zwei verschiedene Kategorien in welche man die möglichen Fehlerquellen, welche die Differenz zwischen der Simulation und den Messergebnissen, erklären

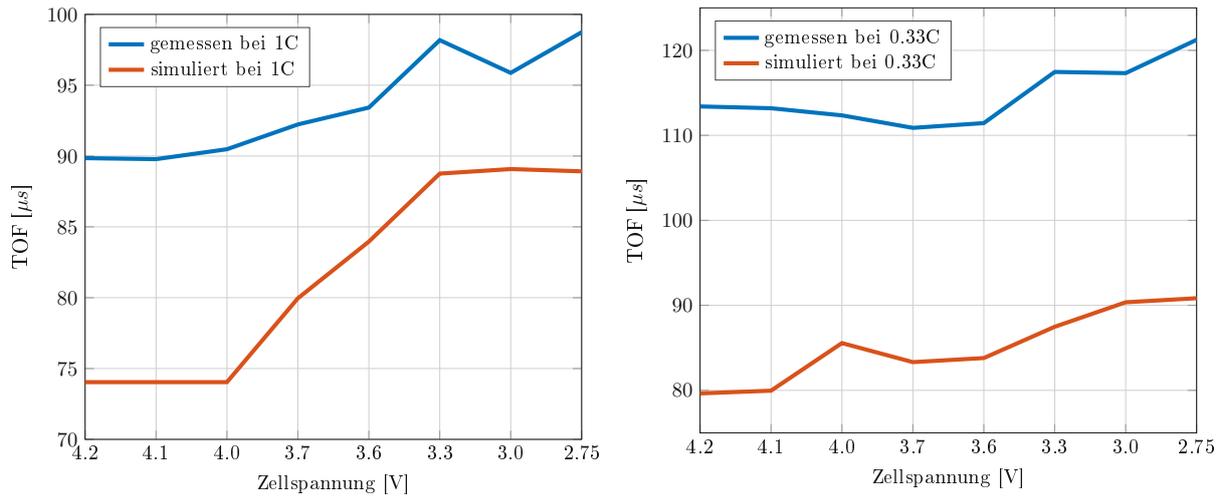


Abbildung 5.1: Simulations- und Messergebnisse der TOF bei unterschiedlichen Ladezuständen der LIB. Durchgeführt bei einer Stromrate von 1C links und einer Stromrate von 0.33C rechts.

könnten, einteilen kann.

Die erste ist, dass die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls unter anderen Umständen stattgefunden hat, als die Messung der TOF. Wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt, wurde die Durchbiegung der LIB kontinuierlich während des Entlade- und Ladevorgangs aufgezeichnet. Dies wurde über mehrere Zyklen durchgeführt und im Anschluss wurde bei jenen drei Zyklen, bei welchen sich die Verschiebungen am ähnlichsten verhalten haben, der Mittelwert gebildet. Um die Zellspannung der gemittelten Durchbiegung zuordnen zu können, musste diese ebenfalls gemittelt werden. Dementsprechend kann es hier zu Abweichungen bei der Genauigkeit der Zellspannung kommen. Diese sollte jedoch aufgrund der Interpolation der Messdaten gering sein. Der somit bestimmte homogenisierte E-Modul wurde im Gegensatz zu der TOF kontinuierlich aufgezeichnet und anschließend gemittelt, wohingegen bei der Messung der TOF, die LIB auf eine gewisse Zellspannung entladen wurde. Bevor die TOF-Messung stattfand, wurde zusätzlich noch eine Relaxationsphase von 30 Minuten durchgeführt. Diese Pause diente dazu, dass sich die chemischen Prozesse in der LIB weitgehend im Gleichgewicht befinden. Bei Messungen, welche ohne eine Relaxationsphase durchgeführt wurden, veränderte sich die TOF zwischen den einzelnen Messungen. Dementsprechend war diese Phase notwendig, um reproduzierbare TOF-Ergebnisse zwischen mehreren Messdurchgängen bei der gleichen Ladespannung zu erzielen. Dies führt jedoch eventuell dazu, dass der bestimmte E-Modul, welcher als Parameter für die Simulation verwendet wurde, nicht exakt mit dem E-Modul, welchen die Zelle bei der TOF-Messung hat, übereinstimmt. Dementsprechend sollte das Verhalten bezüglich des homogenisierten E-Moduls und der TOF innerhalb dieser Relaxationsphase genauer untersucht werden, um eine bessere Übereinstimmung dieser beiden Messgrößen zu erhalten.

Der zweite wesentliche Punkt, welcher für Abweichungen verantwortlich sein kann, ist die Annahme, dass es sich bei der LIB um einen homogenen und isotropen Körper handelt. Sowohl bei der Bestimmung des E-Moduls als auch bei der Simulation der TOF wurde diese Annahme getroffen. Nach Luthfi [15], welcher die selbe LIB von der Firma Kokam in seiner Masterarbeit untersuchte, besteht diese aus 35 Schichten. Diese setzen sich zusammen aus 17 Anoden und 18 Kathoden. Zusätzlich dazu befinden sich noch die Stromabnehmer, der Elektrolyt und der Separator in der LIB, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Zwischen jeder einzelnen dieser Schichten werden die sich ausbreitenden Wellen, gebrochen und reflektiert. Durch destruktive und konstruktive Interferenzen wirken sich diese auf die gemessene Welle am Empfängerelement aus. Dementsprechend muss die gemessene TOF nicht zwingend auf die gesamte LIB zurückzuführen sein, sondern nur auf einige Schichten, welche abhängig von der Wellenlänge der sich ausbreitenden Welle, durchdrungen werden [2]. Jedes Material dieser verschiedenen Schichten besitzt einen unterschiedlichen E-Modul, eine unterschiedliche Dichte und auch eine unterschiedliche Querkontraktionszahl. Mit der Annahme, dass es sich um einen homogenen Körper handelt, wurden jedoch diese drei Materialparameter für die gesamte LIB berechnet bzw. angenommen. Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, wirkt sich eine Veränderung der Querkontraktionszahl nicht so sehr auf die TOF aus, als eine Veränderung des E-Moduls. Dennoch sind Abweichungen im Zusammenspiel mit den bestimmten bzw. angenommen Größen dieser drei Materialparameter möglich. Ein weiterer Aspekt ist, dass in der Simulation von einem homogenen zweidimensionalen Körper ausgegangen wurde. Aufgrund der begrenzten Rechenleistung war es nicht möglich die Simulation in drei Dimensionen durchführen zu können. Es wurden zwar Simulationen mittels eines 3D-Modells erstellt, jedoch konnte bei den gewählten Simulationsparameter (Netzgröße und Zeitschritt) keine Konvergenz des empfangenen Signals am Empfangspiezoelement festgestellt werden. Bei dem Versuch ein Konvergenzverhalten aufzuzeigen, welches durch eine Verfeinerung der Netzgröße erreicht werden sollte, war die Rechenleistung des zur Verfügung stehenden Computers nicht ausreichend. Dementsprechend wurde ein zweidimensionales Modell für die Simulation gewählt. Weiters entsprechen die gewählten Materialparameter für die Piezoelemente, welche in der Simulation verwendet wurden, nicht exakt jenen der Realität. Die verwendeten Piezoelemente wurden von der Firma TDK produziert. Diese bestimmten im Zuge der Produktion auch deren Materialparameter, jedoch sind diese auch mit Abweichungen behaftet. In der Simulation sind die Piezoelemente direkt mit dem zweidimensionalen Modell der LIB verbunden. In der Realität wurden diese jedoch mit einem doppelseitigem Klebeband aufgebracht. Diese Schicht, welche aus Kunststoff und Kleber besteht, bewirkt eine Dämpfung der Anregung und hat somit auch einen Einfluss auf die Einbringung der Kraft und daher auch auf die sich ausbreitenden Wellen. Die letzten beiden Aspekte, das zweidimensionale Modell und der Einfluss der Piezoelemente und deren Parameter, treffen auch auf die Ergebnisse mit Acrylglas zu.

Trotz der getroffenen Annahmen und den nicht zu vernachlässigenden möglichen Fehlerquellen, welche eventuell der Grund für die Abweichungen zwischen der gemessenen und simulierten TOF der LIB sind, liegt die simulierte TOF in der Größenordnung der gemessenen TOF. Vor allem bei einer höheren Stromrate, verhalten sich Messung und Simulation sehr ähnlich. Der Trend, dass die TOF bei einem geringer werdenden Ladezustand ansteigt, welcher in der Literatur [21], [27], [46] mehrmals beobachtet wurde, konnte in dieser Masterarbeit sowohl simulativ als auch messtechnisch verifiziert werden. Dementsprechend kann man davon ausgehen, dass der bestimmte homogenisierte E-Modul der LIB sich in der richtigen Größenordnung befindet.

Ein wesentlicher Punkt, welcher in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden sollte, ist die Bestimmung der sich ausbreitenden Wellenart an LIB. Die Bestimmung der Wellenart wurde in dieser Arbeit zunächst an Acrylglas durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei der simulierten Welle mit hoher Wahrscheinlichkeit um die erste asymmetrische Mode einer Lambwelle handelt.

Die Bestimmung der angeregten Wellenart an einer LIB wurde im Zuge dieser Arbeit ebenfalls untersucht. Auch an dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass es sich bei der LIB um einen homogenen, isotropen Körper handelt, welcher mit dem homogenen E-Modul und der angenommenen Querkontraktionszahl beschrieben werden kann. In Abbildung 5.2 ist auf der y-Achse die TOF und auf der x-Achse der E-Modul bzw. der Ladezustand der LIB aufgetragen. Die TOFs der verschiedenen Wellenarten wurden mit Hilfe der analytischen Formeln aus dem Kapitel 2.3.1 und dem Abstand (100 mm) der beiden Piezoelemente zueinander berechnet. Zusätzlich dazu wurden die Gruppen- und Phasengeschwindigkeiten bzw. TOFs der ersten antisymmetrischen (A_0) und symmetrischen (S_0) Lambwelle mit Hilfe des Programms *Dispersion Calculator* [72] bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz berechnet. Für den E-Modul, welcher ein notwendiger Materialparameter für die analytische Berechnung ist, wurden die Messergebnisse aus dem Versuch herangezogen, welcher bei einer Stromrate von 1C durchgeführt wurde. In Abbildung 5.2 ist deutlich ersichtlich, dass eine genaue Zuordnung der gemessenen und auch der simulierten TOF kaum möglich ist. Es hat jedoch den Anschein, dass sich die simulierte TOF ähnlich zu der berechneten TOF der Longitudinalwelle verhält. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da sich die simulierte Ausbreitungsgeschwindigkeit an Acrylglas ähnlich zu der ersten antisymmetrischen Mode der Lambwelle verhält und man annehmen sollte, dass dies bei der LIB auch der Fall sein sollte. Dies muss aber nicht zwingend der Fall sein.

Dadurch, dass die LIB und das Acrylglas unterschiedliche Materialparameter haben, ändern sich somit auch die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Wellenarten. Weiters bewirken diese unterschiedlichen Materialparameter eine unterschiedliche große Ausprägung der Amplituden und der Wellenlängen der sich ausbreitenden Welle, weshalb es möglich sein kann, dass die schnellere Longitudinalwelle im Falle von Acrylglas nicht

in ein deutlich messbares Signal von dem Piezoelement umgewandelt wurde.

Die gemessene TOF hingegen orientiert sich näher an jener TOF, welche aus der Phasengeschwindigkeit der ersten symmetrischen Lambwelle resultiert, nur ein Punkt, im Zustand der vollgeladenen LIB, liegt näher an der TOF, welche aus der Gruppengeschwindigkeit der ersten symmetrischen Lambwelle resultiert, überein.

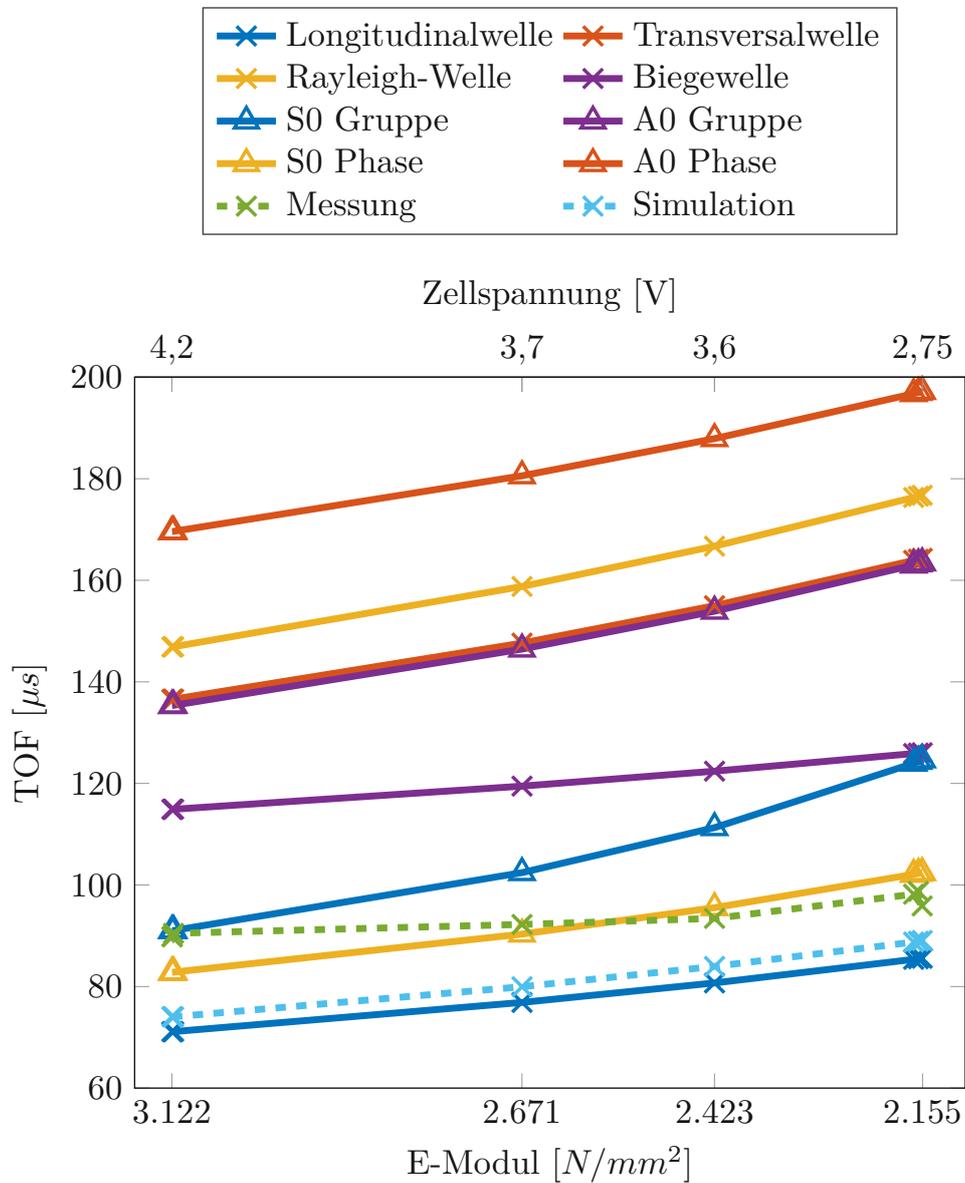


Abbildung 5.2: Berechnete, simulierte und gemessene TOFs der untersuchten LIB, bei einer Stromrate von 1C.

Die Annahme liegt nahe, dass anhand der TOF-Auswertung die Gruppengeschwindigkeit gemessen wurde, da nur das ausgeprägte Maximum des ersten Wellenpaketes betrachtet wurde. Um jedoch eine genauere Differenzierung zwischen der Phasengeschwindigkeit und der Gruppengeschwindigkeit von Lambwellen zu erhalten, wäre es notwendig einen anderen, als in dieser Masterarbeit verwendeten, simulativen und auch messtechnischen

Versuchsaufbau zu verwenden. Crespo et al. [73] konnten mit Hilfe von drei Piezoelementen, wobei eines als Sendeelement und zwei als Empfangselemente dienen, sowohl die Gruppen- als auch die Phasengeschwindigkeit an Aluminium feststellen.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte über einen von den Autoren verfassten Algorithmus. Vereinfacht kann man sich diesen wie folgt vorstellen. Für die Bestimmung der Gruppengeschwindigkeiten, wird die Einhüllende des Signalverlaufs gebildet. Dies wird für beide generierten Signale der Empfangspiezoelemente durchgeführt und anschließend wird die zeitliche Differenz der beiden Maxima der Einhüllenden über eine Kreuzkorrelation bestimmt. Mit Hilfe des definierten Abstands der beiden Empfangselemente kann somit die Gruppengeschwindigkeit berechnet werden. Für die Bestimmung der Phasengeschwindigkeit, wird das Maximum einer Schwingung innerhalb der Einhüllenden eines Wellenpaketes ermittelt. Durch das Dispersionsverhalten von Lambwellen, ist dieses Maximum, zum Zeitpunkt bei dem es beim zweiten Empfangselement gemessen wird, innerhalb der Einhüllenden gewandert. Die Berechnung der Phasengeschwindigkeit wird ebenfalls mit einer Kreuzkorrelation durchgeführt. Anhand der zeitlichen Differenz, der sich innerhalb der Einhüllenden verschiebenden Wellenberge, ist es möglich somit die Phasengeschwindigkeit zu bestimmen.

Die Autoren verwendeten auch ein mehrperiodiges gefensterter Burst Signal bei der Anregung. In dieser Arbeit, wurde jedoch ein Sinussignal mit einer Periode sowohl bei der Simulation als auch bei der Messung verwendet. Eine mögliche Begründung, weshalb keine genaue Zuordnung der gemessenen und simulierten Geschwindigkeiten zu den Geschwindigkeiten der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Moden der Lambwellen in Abbildung 5.2 stattfinden kann ist, dass mit der analysierten einzelnen Sinusschwingung es möglich ist, dass sich keine konstante Welle mit gleichbleibender Frequenz ausbildet. Durch die sprungartige Anregung werden auch Frequenzanteile, welche nicht der Signalfrequenz von 50 kHz entsprechen angeregt. Dementsprechend muss die gemessene TOF bzw. Geschwindigkeit, nicht zwingend von der sich ausbreitenden Welle mit einer Frequenz von 50 kHz entstanden sein. Deswegen kann sich die Frequenz der sich ausbreitenden Welle von der Anregungsfrequenz von 50 kHz unterscheiden, womit die gemessene TOF bzw. Geschwindigkeit nicht mehr mit der analytisch bestimmten Geschwindigkeit bei 50 kHz übereinstimmt.

Diesen von Crespo et al. verwendeten Versuchsaufbau und der verwendeten Signalart, zusammenzuführen mit dem Versuchsaufbau für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB, um somit, zu definierten Ladezuständen über mehrere Ladezyklen, sowohl TOF-Messungen als auch E-Modul-Messungen, zeitgleich durchführen zu können, wäre ein möglicher Verbesserungsansatz. Dieser würde es ermöglichen, die Wellenart der sich ausbreitenden Welle genauer bestimmen zu können und aufschlussreichere Informationen des Zusammenspiels zwischen dem homogenisierten E-Modul und der TOF liefern.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist anhand von nicht zerstörerischen Methoden die Eigenschaften von LIB zu bestimmen. Um ein realistisches Verhalten der LIB während der Benutzung widerspiegeln zu können, wurden die Eigenschaften zu verschiedenen Ladezuständen und Laderaten ermittelt. Zunächst wurde ein Überblick über die Funktionsweise, die verwendeten Materialien und die verschiedenen Bauformen einer LIB gegeben. Im Anschluss wurde die allgemeine Theorie, welche den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zu Grunde liegt, behandelt. Der erste Versuch, ist die Bestimmung der TOF. Diese wurde an zwei verschiedenen Materialien untersucht. Zunächst wurde die TOF an Acrylglas ermittelt, um den Messaufbau zu validieren. Anschließend wurde die TOF-Messung an einer LIB durchgeführt. Hierfür wurden unterschiedliche Signalarten bei unterschiedlichen Frequenzen analysiert. Für die verwendeten Piezoelemente, stellte sich heraus, dass das optimale Anregungssignal für die Bestimmung der TOF, ein Sinus mit einer Periode, bei einer Frequenz von 50 kHz ist. Das Ergebnis dieses Versuches ist, dass die TOF sowohl vom Ladezustand der LIB, als auch von der Stromrate, mit welcher diese geladen wurde, abhängig ist. Je niedriger der Ladezustand ist, desto größer ist auch die TOF. Diese steigt jedoch nicht kontinuierlich, sondern nimmt bei gewissen Zellspannungen wieder ab. Weiters wurde festgestellt, dass die TOF bei einer Stromrate von 1C generell geringer ist, als bei einer Stromrate von 0.33C.

Der zweite Versuch, welcher in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB anhand eines 2-Punkt-Biegeversuchs. Das Ergebnis dieses Versuches ist, dass der E-Modul abhängig von dem Ladezustand der LIB stark variiert. Je niedriger die Zellspannung ist, desto geringer wird auch der Wert des E-Moduls. Zusätzlich dazu zeigt dieser ein unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen Stromraten. Bei einer Stromrate von 1C liegt der homogenisierte E-Modul zwischen 3100-2100 N/mm^2 und bei einer Stromrate von 0.33C zwischen 2750-1950 N/mm^2 , wobei der erste Wert den E-Modul im geladenen Zustand und der zweite Wert im entladenen Zustand der LIB angibt. Die Methode mit welcher dieser Wert bestimmt wurde, zeigte auch

dass es zu Abweichungen zwischen den verschiedenen Ladezyklen kommt und das eine gewisse Anzahl an Zyklen notwendig sind, um einen ähnlichen Verlauf des homogenisierten E-Moduls zu messen. Zusätzlich wurde auch festgestellt, dass sich der Verlauf des homogenisierten E-Moduls innerhalb eines Zyklus, zwischen der Lade- und Entladephase unterschiedlich verhält.

Der bestimmte homogenisierte E-Modul diente als grundlegender Materialparameter für die FEM-Simulation. Anhand dieser sollte die Wellenausbreitung in der LIB simuliert werden und dadurch ebenfalls die TOF bestimmt werden. Da es aufgrund der Gefahren (Brand, Austritt von Gasen) von LIB im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, den bestimmten homogenisierten E-Modul anhand von herkömmlichen Versuchen, wie einer Zugprüfung zu validieren, war das Ziel, diesen auch anhand dieser Simulation zu überprüfen. Das erstellte FEM-Modell wurde zunächst an Acrylglas validiert. Hierbei stellte sich heraus, dass es sich bei der sich ausbreitenden Welle mit hoher Wahrscheinlichkeit um die asymmetrische Mode der Lambwelle handelt und das diese vermeintlich auch experimentell an Acrylglas gemessen wurde. Im Anschluss wurden die TOF-Simulationen an der LIB bei verschiedenen Ladezuständen und C-Raten durchgeführt. Um diese verschiedenen Zustände simulieren zu können, wurde der jeweilige Wert des zuvor bestimmten homogenisierten E-Moduls als Simulationsparameter für die Simulation verwendet. Die gemessenen und simulierten Werte wurden anschließend miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die simulierten TOFs eine ähnliche Charakteristik zu den Messwerten aufweisen. Sowohl in der Simulation als auch in der Messung, steigt die TOF bei geringerer Zellspannung an. Weiters sind Unterschiede zwischen den Simulationsergebnissen bei einer Stromrate von 1C und 0.33C ersichtlich. Sowie in der Messung, ist die simulierte TOF auch bei einer Stromrate von 0.33C größer als bei einer Stromrate von 1C. Jedoch gibt es Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Werten. Diese betragen gemittelt über alle Ladezustände bezogen auf die Messung 13.3 % bei einer Stromrate von 1C und 25.8 % bei einer Stromrate von 0.33C.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war ein FEM-Modell zu erstellen, welches die TOF-Messungen nachbilden kann und als Ausgangspunkt für weitere Simulationen genutzt werden kann. Dies wurde erreicht, da die Simulation die Charakteristik der TOF zu unterschiedlichen Ladezuständen und C-Raten widerspiegelt. Ebenso kann man dadurch die ungefähre Größenordnung, in welcher sich die TOF einer LIB befindet abschätzen. Zusätzlich wurde der homogenisierte E-Modul, welcher anhand des Biegeversuches bestimmt wurde, mit Hilfe dieses Modells validiert.

Literaturverzeichnis

- [1] Claire Curry. Lithium-ion Battery Costs and Market. <https://data.bloomberglp.com/bnef/sites/14/2017/07/BNEF-Lithium-ion-battery-costs-and-market.pdf> abgerufen am 16.6.2021.
- [2] Hartmut Popp. State Estimation of Lithium-Ion Secondary Batteries by Means of Non-Destructive Mechanical Methods. PhD thesis, Technische Universität Graz, February 2021.
- [3] Tianmei Chen, Yi Jin, Hanyu Lv, Antao Yang, Meiyi Liu, Bing Chen, Ying Xie, and Qiang Chen. Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. *Transactions of Tianjin University*, 26(3):208–217, June 2020.
- [4] Andreas Jossen and Wolfgang Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Cuvillier Verlag, 2019.
- [5] George E. Blomgren. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1), 2017.
- [6] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today*, 18(5):252–264, June 2015.
- [7] Arumugam Manthiram. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications*, 11(1):1550, December 2020.
- [8] M. F. R. Zwicker, M. Moghadam, W. Zhang, and C. V. Nielsen. Automotive battery pack manufacturing – a review of battery to tab joining. *Journal of Advanced Joining Processes*, 1:100017, March 2020.
- [9] Shweta Dhillon, Guiomar Hernández, Nils P. Wagner, Ann Mari Svensson, and Daniel Brandell. Modelling capacity fade in silicon-graphite composite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 377:138067, May 2021.
- [10] Amartya Mukhopadhyay and Brian W. Sheldon. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. *Progress in Materials Science*, 63:58–116, June 2014.

- [11] Jung-Ki Park. Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries. Wiley-VCH, 2012.
- [12] Reiner Korthauer, editor. Handbuch Lithium-Ionen-Batterien. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [13] Moritz Vogel, Kerstin Sann, and Ehsan Rahimzei. Kompendium: Li-Ionen-Batterien. VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V., July 2015.
- [14] Robert Schröder, Muhammed Aydemir, and Günther Seliger. Comparatively Assessing different Shapes of Lithium-ion Battery Cells. Procedia Manufacturing, 8:104–111, January 2017.
- [15] Muhammad Luthfi. State Estimation of Lithium Ion Battery Using Non-Invasive Method, Master Thesis. Fachhochschule Kärnten, October 2018.
- [16] Wikipedia. Kapazität (galvanische Zelle). [https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kapazit%C3%A4t_\(galvanische_Zelle\)&oldid=209549904](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kapazit%C3%A4t_(galvanische_Zelle)&oldid=209549904), March 2021. Online, Stand 26. Juli 2021.
- [17] Huixin Tian, Pengliang Qin, Kun Li, and Zhen Zhao. A review of the state of health for lithium-ion batteries: Research status and suggestions. Journal of Cleaner Production, 261:120813, July 2020.
- [18] Barry Hull and Vernon John. Non-Destructive Testing. Macmillan Education UK, London, 1988.
- [19] Jan Tichý, Jiří Erhart, Erwin Kittinger, and Jana Přivratská. Fundamentals of Piezoelectric Sensorics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [20] Karlheinz Schiebold. Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung - Ultraschallprüfung. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [21] Hartmut Popp, Markus Koller, Severin Keller, Gregor Glanz, Reinhard Klambauer, and Alexander Bergmann. State Estimation Approach of Lithium-Ion Batteries by Simplified Ultrasonic Time-of-Flight Measurement. IEEE Access, 7:170992–171000, 2019.
- [22] Stefan Johann Rupitsch. Piezoelectric Sensors and Actuators: Fundamentals and Applications. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2019.
- [23] Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). IEEE Standard on Piezoelectricity 176-1987. ANSI/IEEE Std 176-1987, 1987.

- [24] European Committee for Electrotechnical Standardization (CENELEC). Piezoelectric properties of ceramic materials and components - Part 2: Methods of measurement - Low power; EN 50324-2:2002. 2002.
- [25] Hartmut Popp, Markus Koller, Marcus Jahn, and Alexander Bergmann. Mechanical methods for state determination of Lithium-Ion secondary batteries: A review. *The Journal of Energy Storage*, 31:101859, September 2020.
- [26] C. Heinze. Ultraschall-Plattenwellen in Komplexen Strukturen – Ein Minimalmodell. PhD thesis, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2018.
- [27] Lukas Gold, Tobias Bach, Wolfgang Virsik, Angelika Schmitt, Jana Müller, Torsten E. M. Staab, and Gerhard Sextl. Probing lithium-ion batteries’ state-of-charge using ultrasonic transmission – Concept and laboratory testing. *Journal of Power Sources*, 343:536–544, March 2017.
- [28] Purim Ladpli, Chen Liu, Fotis Kopsaftopoulos, and Fu-Kuo Chang. Estimating Lithium-ion Battery State of Charge and Health with Ultrasonic Guided Waves Using an Efficient Matching Pursuit Technique. In *2018 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific)*, pages 1–5, June 2018.
- [29] Josef Krautkrämer and Herbert Krautkrämer. *Ultrasonic Testing of Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [30] Werner Schirmer. *Technischer Lärmschutz: Grundlagen und praktische Maßnahmen zum Schutz vor Lärm und Schwingungen von Maschinen ; mit 40 Tabellen*. VDI-Buch. Springer, Berlin, 2., bearb. und erw. Aufl. edition, 2006.
- [31] Sven von Ende. *Transient angeregte LAMB-Wellen in elastischen und viskoelastischen Platten - Berechnung und experimentelle Verifikation -*. PhD thesis, Helmut-Schmidt-Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, 2008.
- [32] Michael Möser. *Technische Akustik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [33] J. Weigle. *Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik* by L. Bergmann. *Acta Crystallographica*, 5(2):298–299, 1952.
- [34] Joseph L. Rose. *Ultrasonic Guided Waves in Solid Media*. Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
- [35] Victor Giurgiutiu. *Structural Health Monitoring with Piezoelectric Wafer Active Sensors (Second Edition)*. Academic Press, Oxford, January 2014.

- [36] William D. Callister and David G. Rethwisch. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*. Wiley-VCH, November 2012.
- [37] Deutsches Institut für Normung. DIN EN ISO 7438:2021-03, *Metallische Werkstoffe - Biegeversuch (ISO_7438:2020)*; Deutsche Fassung EN_ISO_7438:2020. 2021.
- [38] Deutsches Institut für Normung. DIN EN ISO 178:2019-08, *Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO_178:2019)*; Deutsche Fassung EN_ISO_178:2019. 2019.
- [39] Wikipedia. Polymethylmethacrylat. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Polymethylmethacrylat&oldid=212161120>. Online, Stand 26. Juli 2021.
- [40] Bharat Bhushan and Zachary Burton. Adhesion and friction properties of polymers in microfluidic devices. *Nanotechnology*, 16:467, February 2005.
- [41] Martin Schmitt. *Detektion von Schichtbelegungen Innerhalb von Flüssigkeitsgefüllten Rohren Und Behältnissen Durch Modenkonzersion von Lambwellen*. PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2012.
- [42] Marius Bauer, Bernhard Rieger, Stefan Schindler, Peter Keil, Mario Wachtler, Michael A. Danzer, and Andreas Jossen. Multi-phase formation induced by kinetic limitations in graphite-based lithium-ion cells: Analyzing the effects on dilation and voltage response. *Journal of Energy Storage*, 10:1–10, April 2017.
- [43] Marius Bauer, Mario Wachtler, Hendrik Stöwe, Jon V. Persson, and Michael A. Danzer. Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 317:93–102, June 2016.
- [44] Phuti Ngoepe. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite LiC₆. *Phys. Rev. B*, 68, November 2003.
- [45] Vijay A. Sethuraman, Laurence J. Hardwick, Venkat Srinivasan, and Robert Kostecki. Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *Journal of Power Sources*, 195(11):3655–3660, June 2010.
- [46] James B. Robinson, Martin Pham, Matt D.R. Kok, Thomas M.M. Heenan, Dan J.L. Brett, and Paul R. Shearing. Examining the Cycling Behaviour of Li-Ion Batteries Using Ultrasonic Time-of-Flight Measurements. *Journal of Power Sources*, 444:227318, December 2019.
- [47] Purim Ladpli, Fotis Kopsaftopoulos, and Fu-Kuo Chang. Estimating state of charge and health of lithium-ion batteries with guided waves using built-in piezoelectric sensors/actuators. *Journal of Power Sources*, 384:342–354, April 2018.

- [48] Micro-Epsilon. Smarter Laser-Triangulations-Wegsensor | Micro-Epsilon. <https://www.micro-epsilon.de/download/manuals/man-optoNCDDT-1420-de.pdf> abgerufen am 16.6.2021.
- [49] Werner Mack. Skriptum MECHANIK 1 zu den Vorlesungen 309.019 und 309.024 5.Auflage; [Skript], TU-Wien, 2013.
- [50] H. Parkus. Mechanik der festen Körper. Springer-Verlag, Wien, second edition, 2005.
- [51] Udo Gamer and Werner Mack. Mechanik: Ein einführendes Lehrbuch für Studierende der Technischen Wissenschaften. Springer-Verlag, Wien, 1999.
- [52] Yue Qi, Haibo Guo, Louis Hector, and Adam Timmons. Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation. *Journal of The Electrochemical Society*, 157:A558–A566, April 2010.
- [53] Dong-Chan Lee, Jeong-Joo Lee, Ji-San Kim, Seunghyeon Cho, and Chang-Wan Kim. Thermal behaviors analysis of 55 Ah large-format lithium-ion pouch cells with different cell aspect ratios, tab locations, and C-rates. *Applied Thermal Engineering*, 175:115422, July 2020.
- [54] Siqi Tang, Zhixing Wang, Huajun Guo, Jiexi Wang, Xinhai Li, and Guochun Yan. Quantifying the temperature distribution and thermal characteristics of a 4.35 V LiCoO₂/graphite pouch cell by modeling and experiments. *Electrochimica Acta*, 366:137465, January 2021.
- [55] Hadi Tavassol, Elizabeth M. C. Jones, Nancy R. Sottos, and Andrew A. Gewirth. Electrochemical stiffness in lithium-ion batteries. *Nature Materials*, 15(11):1182–1187, November 2016.
- [56] Ximing Cheng and Michael Pecht. In Situ Stress Measurement Techniques on Li-ion Battery Electrodes: A Review. *Energies*, 10:591, April 2017.
- [57] Chao Zhang, Jun Xu, Lei Cao, Zenan Wu, and Shriram Santhanagopalan. Constitutive behavior and progressive mechanical failure of electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 357:126–137, July 2017.
- [58] Elham Sahraei, Rich Hill, and Tomasz Wierzbicki. Calibration and finite element simulation of pouch lithium-ion batteries for mechanical integrity. *Journal of Power Sources*, 201:307–321, March 2012.
- [59] Elham Sahraei, Joseph Meier, and Tomasz Wierzbicki. Characterizing and modeling mechanical properties and onset of short circuit for three types of lithium-ion pouch cells. *Journal of Power Sources*, 247:503–516, February 2014.

- [60] Elham Sahraei, John Campbell, and Tomasz Wierzbicki. Modeling and short circuit detection of 18650 Li-ion cells under mechanical abuse conditions. *Journal of Power Sources*, 220:360–372, December 2012.
- [61] Wei-Jen Lai, Mohammed Yusuf Ali, and Jwo Pan. Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery cells under compressive loading conditions. *Journal of Power Sources*, 245:609–623, January 2014.
- [62] Golriz Kermani and Elham Sahraei. Review: Characterization and Modeling of the Mechanical Properties of Lithium-Ion Batteries. *Energies*, 10(11):1730, November 2017.
- [63] Manfred Kaltenbacher. Numerical Simulation of Mechatronic Sensors and Actuators: Finite Elements for Computational Multiphysics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, third edition, 2015.
- [64] Coreform. Coreform Cubit (2020.2) [Software]. <https://coreform.com/products/coreform-cubit/>. Online, Stand 26. Juli 2021.
- [65] openCFS. openCFS (20.9) [Software]. <https://opencfs.org/>. Online, Stand 26. Juli 2021.
- [66] Sandia National Laboratories. ParaView (5.8.1) [Software]. <https://www.paraview.org/>. Online, Stand 26. Juli 2021.
- [67] Florian Toth. Finite Elemente Methoden für gekoppelte Feldprobleme 1 [Vorlesungsfolien], TU-Wien, 2020.
- [68] Wikipedia. CFL-Zahl. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=CFL-Zahl&oldid=150787161>. Online, Stand 26. Juli 2021.
- [69] The CFL Condition and How to Choose Your Timestep Size. <https://www.simscale.com/blog/2017/08/cfl-condition/>. Online, Stand 21. Juli 2021.
- [70] Time Stepping in Transient Models. https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.aco/aco_ug_pressure.05.103.html. Online, Stand 21. Juli 2021.
- [71] S.W. Wenzel and R.M. White. A multisensor employing an ultrasonic Lamb-wave oscillator. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 35(6):735–743, June 1988.
- [72] Armin Huber. Dispersion Calculator DC (v1.11.2) [Software]. https://www.dlr.de/zlp/de/desktopdefault.aspx/tabid-14332/24874_read-61142/. Online, Stand 29. Oktober 2021.

- [73] Borja Hernandez Crespo, Charles Courtney, and Bhavin Engineer. Calculation of Guided Wave Dispersion Characteristics Using a Three-Transducer Measurement System. *Applied Sciences*, 8(8):1253, July 2018.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bedarf an LIB in GWh für elektrische Fahrzeuge.	1
2.1	Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie	3
2.2	Schematische Darstellung einer Pouch-Zelle, einer zylindrischen Zelle und einer prismatischen Zelle.	9
2.3	Strom und Spannung aufgetragen über die Zeit bei einem CCCV-Ladevorgang.	13
2.4	Überblick über die Ursachen der Alterung von LIB.	14
2.5	Anordnungen der Piezoelemente bei Ultraschallprüfungen.	17
2.6	Simulierte Amplitude und Phase der elektrischen Impedanz $Z_T(f)$ eines zylindrischen Piezoelements.	18
2.7	Gefenstertes Burst Signal mit vier Perioden und Chirp Signal von 20 kHz bis 100 kHz.	19
2.8	Partikelverschiebung der Longitudinalwelle und der Transversalwelle	21
2.9	Ausbreitungsgeschwindigkeiten verschiedener Wellenarten bei einer Aluminiumplatte	22
2.10	Partikelverschiebung einer symmetrischen und antisymmetrischen Lamb-Wellen Mode	24
2.11	Biegevorrichtung eines 2-Punkt- und eines 3-Punkt-Biegeversuches	26
3.1	Versuchsaufbau der TOF-Messung an einer LIB	29
3.2	Kokam SLPB065070180 mit angebrachten Piezoelementen und Abmessungen in Millimeter.	30
3.3	Versuchsaufbau der TOF-Messung an einer Acrylglasplatte.	35
3.4	Ergebnisse der TOF-Messung an Acrylglas bei zwei verschiedenen Anregungssignalen	37
3.5	Ergebnis der TOF-Messung bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz	38
3.6	Flussdiagramm des Lade- und Entladeverfahrens der TOF-Messungen für den Potentiostaten	42
3.7	Flussdiagramm des Ultraschall Messung Skript für das Oszilloskop bzw. den Funktionsgenerator	43

3.8	Ergebnisse der TOF-Messung an der vollgeladenen LIB bei zwei verschiedenen Anregungssignalen	45
3.9	Ergebnisse der TOF-Messung bei einem Anregungssignal mit einer Periode, bei drei unterschiedlichen Ladezuständen der LIB.	47
3.10	Gemessene Signale der TOF-Messung an der LIB bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz bei verschiedenen Ladezuständen. Entladen bei einer Stromrate von 1C.	48
3.11	Bestimmung der TOF an der LIB durch Eingrenzung des empfangenen Signals in verschiedene Bereiche.	49
3.12	Gemessene Signale der TOF-Messung an der LIB bei einer Anregungsfrequenz von 50 kHz bei verschiedenen Ladezuständen. Entladen bei einer Stromrate von 0.33C.	50
3.13	Gemessene TOF bei unterschiedlichen Ladezuständen und verschiedenen Stromraten	51
3.14	Versuchsaufbau für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB	53
3.15	Messprinzip des verwendeten Lasertriangulationssensor für die Bestimmung der Durchbiegung einer LIB	56
3.16	Flussdiagramm des Lade- und Entladeverfahrens des Maccor Programms für die Messung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB	58
3.17	Gemessene Distanz zwischen LIB und Abstandsensor bei verschiedenen SOC's, bei unterschiedlichen Gewichten und verschiedenen Laderaten	60
3.18	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls einer LIB	61
3.19	Freigeschnittes System mit angreifenden Kräften, Momenten und Abmessungen	61
3.20	Teilstück des Biegeträgers, freigeschnitten am positiven Schnittufer	62
3.21	Ergebnisse der Berechnung des homogenisierten E-Moduls bei verschiedenen C-Raten über mehrere Ladezyklen.	66
3.22	Gemittelter homogenisierter E-Modul bei einer Stromrate von 1C	70
3.23	Gemittelter homogenisierter E-Modul bei einer Stromrate von 0.33C	70
3.24	Gemittelter homogenisierter E-Modul während des Entladevorgangs bei zwei verschiedenen Stromraten	71
4.1	Visualisierung des Simulationsergebnisses an einer Acrylglasplatte mit Paraview	76
4.2	Zweidimensionale Modelle erstellt mit Coreform Cubit.	78
4.3	Konvergenzstudie anhand des verkleinerten zweidimensionalen Simulationsmodells an Acrylglas	80

4.4	Ermittlung der TOF anhand der Simulationsergebnisse an Acrylglas	81
4.5	Visualisierung des Simulationsergebnisses in Paraview zur Bestimmung der Wellenlänge.	84
4.6	Konvergenzstudie anhand des verkleinerten zweidimensionalen Simulationsmodells an einer LIB	88
4.7	Ermittlung der TOF der LIB anhand der simulierten Ergebnisse bei verschiedenen Ladezuständen bei einer Entladerate von 1C	89
4.8	Simulationsergebnisse der TOF an der LIB bei zwei unterschiedlich gewählten Querkontraktionszahlen bei einer Stromrate von 1C.	90
4.9	Simulationsergebnisse der TOF bei zwei verschiedenen Stromraten bei einer Querkontraktionszahl ν von 0.31	91
5.1	Simulations- und Messergebnisse der TOF bei unterschiedlichen Ladezuständen und zwei verschiedenen Stromraten	94
5.2	Berechnete, simulierte und gemessene TOFs der untersuchten LIB.	97

Tabellenverzeichnis

2.1	Vor- und Nachteile und Eigenschaften von LIB mit verschiedenen Kathoden Materialien. Übersetzt und zum Teil übernommen von [5].	7
3.1	Verwendetes Equipment für die TOF-Messung	29
3.2	Überblick der wesentlichen Daten der verwendeten LIB	31
3.3	Verwendete Parameter und berechnete Werte von Acrylglas, entnommen aus der Literatur, für die Berechnung der Ausbreitungsgeschwindigkeit verschiedener Wellenarten.	39
3.4	Analytisch berechnete Ausbreitungsgeschwindigkeiten verschiedener Wellenarten und gemessene Geschwindigkeit an Acrylglas.	39
3.5	Verwendetes Equipment für die Bestimmung des homogenisierten E-Moduls an einer LIB	54
3.6	Abmessungen zur Bestimmung des E-Moduls in Millimeter	62
3.7	Verwendete Gewichte bzw. die daraus berechneten Kräfte für die Bestimmung des E-Moduls.	65
4.1	Gemessene, berechnete und simulierte Ausbreitungsgeschwindigkeit an Acrylglas.	82
4.2	Gemessener homogenisierter E-Modul und gemessene TOF bei verschiedenen Ladezuständen und unterschiedlichen Stromraten	88