

Kapitel 1

Einleitung

Auf Grund verschiedener Krisen, wie z. B. dem Krieg in der Ukraine und dem damit verbundenen Produktionsrückgang, sowie dem Klimawandel sinkt der Energiebedarf in Deutschland [1]. Auch für die Zukunft ist eine sinkende Tendenz des Endenergieverbrauchs in Deutschland prognostiziert [2]. Weltweit hingegen soll der Energieverbrauch bis 2040 um ein Viertel steigen. Grund dafür sind vor allem der prognostizierte Bevölkerungsanstieg um ca. 1,7 Milliarden Menschen und der weltweit wachsende Wohlstand. [3] Um die Klimaziele dennoch zu erreichen, setzen viele Staaten auf erneuerbare Energien. So will Deutschland bis 2023 80 % seines Bruttostromverbrauchs aus erneuerbaren Energie beziehen. Das EU-Ziel sieht einen Anteil 27 % erneuerbare Energien am Energieverbrauch vor. [4-6] Bei dieser Anpassung der Energiewirtschaft spielen Speichertechnologien eine wichtige Rolle. Aufgrund der fluktuierenden Energieerzeugung von erneuerbaren Energien ist es wichtig die resultierenden Leistungsspitzen und senken zu puffern. Die Transformation der Energiewirtschaft kann nicht unabhängig von der Wärmeversorgung und der Mobilität betrachtet werden. [7] Denn auch hier sind ähnliche Trendwenden im Gange. Das Ziel der Bundesregierung ist es, dass bis 2030 sieben bis zehn Millionen Elektrofahrzeuge auf Deutschlands Straßen fahren [8]. Am 1. Oktober 2023 lag der Bestand bei ca. 1,3 Millionen reinen Elektroautos. [9]

Bei all diesen Herausforderungen spielen elektrochemische Energiespeicher eine zentrale Rolle. Insbesondere die Lithium-Ionen-Technologie beherrscht zurzeit den Stand der Technik. [10] Sie bietet, im Vergleich zu anderen derzeit kommerziell verfügbaren Zellchemien, eine hohe Energiedichte, sowie ein weites Potentialfenster. Wegen ihrer hohen Zyklenfestigkeit und Energiedichte wird sie seit Jahren in einem breiten Anwendungsfeld eingesetzt. Um die Zelle sicher, effizient und nachhaltig

betreiben zu können ist es essentiell den Lade- und Gesundheitszustand der Zelle möglichst genau bestimmen zu können. Beide Zustände können derzeit nur mittels elektrischer Parameter approximiert werden.

Seit einigen Jahren rückt die Ultraschalluntersuchung von Batteriezellen immer weiter in den Fokus. Sie funktioniert zerstörungsfrei und es können 2D/3D Dichte-Verteilungsmessungen durchgeführt werden. [11] Darüber hinaus ist der State of Charge (SoC) direkt physikalisch messbar, Lithium-Plating und damit der State of Health (SoH) ist detektierbar und die Messung kann in ein Battery Management System (BMS) integriert werden. Mit Hilfe der Ultraschallwellen kann die Dichteänderung innerhalb der Zellschichten beim Laden bzw. Entladen sichtbar gemacht werden. Bisher konnte für Pouchzellen gezeigt werden, dass es eine Korrelation zwischen SoC bzw. SoH und dem Ultraschallsignal gibt. Bei zylindrischen Zellen ist der Stand der Technik noch nicht so weit, da aufgrund der komplexeren Geometrie andere Reflexions-, Brechungs- und Beugungseffekte zum Tragen kommen.

In dieser Arbeit soll der Grundstein zur Erweiterung des Wissens auf zylindrische Zellen gelegt werden. Dafür werden zwei eigens entwickelte Prüfaufbauten verwendet und gezielt einzelne Parameter variiert. Ziel ist es die grundsätzliche Übertragbarkeit der Ergebnisse der Pouchzellen zu zeigen und die Einflussparameter auf die Ultraschallwellen zu bestimmen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Zellen

2.1.1 Anwendungsgebiete

Lithium-Ionen-Zellen decken durch ihre hohe Energie- sowie Leistungsdichte, ihre hohe Lebensdauer (zyklisch und kalendarisch) und die Skalierbarkeit ihrer Fertigung ein breites Spektrum von Einsatzfeldern ab. Anfänglich beschränkte sich das Einsatzgebiet auf mobile Telefone und Notebooks. Aufgrund ihrer vielen positiven Eigenschaften und sich geänderten Anforderungen konnte sich die Technologie innerhalb von rund zehn Jahren gegen vorherrschende Technologien durchsetzen und den Markt in vielen Bereichen übernehmen. [10] Seit einigen Jahren rückt die Lithium-Ionen-Technologie auch im Zusammenhang mit der Elektromobilität in den Fokus. Sie decken ein breites Spektrum ab, von Elektrorollern, über E-Bikes, Hybrid-Fahrzeugen und vollelektrischen Fahrzeugen bis hin zu Bussen und LKWs. Aufgrund des steigenden Anteils an fluktuierenden, erneuerbaren Energien, steigt die Nachfrage nach stationären Speichern schnell an. Die Lithium-Ionen-Technologie ist auch auf diesem Markt sehr präsent, hat aber aufgrund des hohen Preises einen Nachteil gegenüber anderen Zellchemien wie z. B. der Blei-Säure-Batterie. [10, 12]

2.1.2 Charakteristische Größen

Kapazität Die Kapazität C einer Batteriezelle beschreibt die speicherbare Ladungsmenge Q und wird in Ah angegeben. Die Nennkapazität C_N ist die vom Hersteller angegebene Kapazität, ermittelt durch ein genormtes Messverfahren nach DIN EN 61960. Die gemessene Kapazität C_m hingegen entspricht der Kapazität zu

einem bestimmten Zeitpunkt, sowie in definierten Spannungsgrenzen, nach der Inbetriebnahme. [13] Verschiedene Faktoren haben Einfluss auf die tatsächlich entnehmbare Kapazität C_m einer Zelle. Die Peukert-Gleichung (Gleichung 2.1) beschreibt die Abhängigkeit der Kapazität C_m vom Entladestrom I . Mit zunehmendem Entladestrom sinkt die entnehmbare Kapazität C_m [14, 15]:

$$I^n \cdot t = Q_m . \quad (2.1)$$

Der Exponent n ist dabei der empirisch bestimmte Peukert-Exponent und t die Entladedauer in Stunden. Nach Gleichung 2.2 errechnet sich diese durch [14]:

$$t = t_N \cdot \left(\frac{I_N}{I} \right)^n , \quad (2.2)$$

mit dem Nennentladestrom I_N und der Nennentladezeit t_N . Der Peukert-Exponent kann experimentell bestimmt werden. Dazu werden die beiden Entladezeiten t_1 und t_2 bei den Entladeströmen I_1 und I_2 bestimmt und der Peukert-Exponent mit Hilfe der Gleichung 2.3 berechnet. [14, 15]

$$n = \frac{\lg \left| \frac{t_2}{t_1} \right|}{\lg \left(\frac{I_1}{I_A} \right) - \lg \left(\frac{I_2}{I_A} \right)} \quad (2.3)$$

Die Peukert-Gleichung ist für einen konstanten Entladestrom bzw. Temperatur definiert. Die entnehmbare Kapazität sinkt bei hohen Entladeströmen vor allem aufgrund der begrenzten Transportgeschwindigkeit in den Elektroden. [15] Eine höhere Temperatur sorgt für eine größere entnehmbare Kapazität, da durch die verbesserte Ionen-Leitfähigkeit des Elektrolyten die Diffusionsvorgänge schneller ablaufen und auch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. [14]

C-Rate Die C-Rate normiert einen Strom auf die Nennkapazität C_N und beschreibt somit den Zusammenhang zwischen Kapazität und (Ent-)Ladestrom. Es ist so möglich, Ströme verschiedener Zellen unabhängig von ihrer Kapazität zu vergleichen. Die C-Rate wird in der Einheit $1/h$ angegeben. [12] Eine Entladung mit 1C bedeutet, dass die Zelle in einer Stunde entladen ist. Bei einer Nennkapazität von $C_N = 3,2 \text{ Ah}$ ergibt sich bei 1C ein Strom von 3,2 A. Die C-Rate kann mit Hilfe der Formel 2.4 berechnet werden.

$$C - Rate = \frac{I}{C_N} \quad (2.4)$$

Ladezustand Der Ladezustand (auch SoC) beschreibt die noch in der Zelle verfügbare Kapazität C_m in Relation zur Nennkapazität C_N . Dieser Zusammenhang ist in Formel 2.5 dargestellt. Eine vollständig geladene Zelle besitzt einen SoC von 100%, ist sie komplett entladen, liegt der SoC bei 0%.

$$SoC = \frac{C_m}{C_N} \quad (2.5)$$

Gesundheitszustand Der Gesundheitszustand (auch SoH) einer Zelle ist definiert als Verhältnis aus aktuell maximaler Kapazität C und Nennkapazität C_N . In mobilen Anwendungen wird häufig ein SoH von 80% als End of Life (EoL)-Kriterium definiert. [13] Gleichung 2.6 zeigt die Berechnung des Gesundheitszustands.

$$SoH = \frac{C}{C_N} \quad (2.6)$$

2.1.3 Aufbau

Eine Lithium-Ionen-Zelle (LIZ) besteht im Allgemeinen aus Elektroden, Elektrolyt, Separator und Stromableiter. Da die einzelnen Schichten, aber auch der Schichtaufbau im Allgemeinen, eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielen, sollen diese im Folgenden näher beschrieben werden.

Elektroden Ziel ist es eine hohe Spannung zwischen den Elektroden zu erreichen, da dies zu einer hohen Energiedichte, bzw. bei gegebenem Strom zu einer hohen Leistungsdichte führt. Die allermeisten Elektroden sind Interkalationsverbindungen. Die Elektrode, an der die Oxidationsreaktion stattfindet wird auch Anode genannt. Für die Anode werden meist Kohlenstoffverbindungen in Form von Graphit eingesetzt [16]. Graphit weist eine geringe Volumenänderung beim Laden und Entladen auf, was zu einer hohen Zyklenfestigkeit führt. Eine schichtenweise Ein- und Auslagerung der Lithiumionen führt zum charakteristischen Stufenförmigen Spannungsverlauf. [13]

Die positive Elektrode wird in Entladerichtung auch Kathode genannt, da hier die Reduktion der Lithiumionen stattfindet. Im Gegensatz zur Anode gibt es hier eine Vielzahl an Materialien, die zum Einsatz kommen. Da die Materialien der positiven Elektrode die Eigenschaften der Zelle maßgeblich bestimmen, aber keines der Materialien alle Anforderungen gleichzeitig erfüllen kann, muss abhängig vom Anwendungsfall das passende Material gewählt werden. Einige der wichtigsten Eigenschaften zwischen denen abgewägt werden muss sind: Energiedichte, Leistungsdichte,

Lebensdauer (zyklisch, kalendarisch), Sicherheit, Kosten und Temperaturstabilität. Am häufigsten werden Lithium-Metalloxide eingesetzt. Zu den gebräuchlichsten Elektrodenmaterialien gehören Lithium-Kobaltdioxid (LCO), Lithium-Manganoxid (LMO), Nickel-Mangan-Kobaltoxid (NCM) und Lithium-Eisenphosphat (LFP). [13]

Stromableiter In der Fertigung liegen die Elektrodenmaterialien häufig in Pulverform vor. Dieses Pulver wird mit Hilfe eines Binders und unter Zugabe eines Leitrußes auf die Ableiter aufgetragen, womit Verbundelektroden entstehen. Stromableiter zeichnen sich durch ihre hohe elektrische Leitfähigkeit, sowie ihre hohe elektrochemische Stabilität aus. An der positiven Elektrode wird meist Aluminium als Ableiter eingesetzt. Dies ist an der negativen Elektrode aufgrund des niedrigen Potentials und der Bildung einer Lithium-Aluminium-Legierung nicht möglich. Dort wird, trotz des größeren Gewichts und des höheren Preises, Kupfer eingesetzt. [10]

Elektrolyt Der Elektrolyt ist für den Transport der Lithiumionen verantwortlich. Er besteht aus drei Komponenten, deren Kombination die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten bestimmen. Er kann in flüssiger oder fester Form vorliegen.

- Lösungsmittel: Im Lösungsmittel werden die Lithium-Salze gelöst. Es sollte eine gute Löslichkeit für Lithiumsalze, sowie eine hohe chemische Stabilität vorweisen. Weitere Anforderungen sind eine niedrige Viskosität, ein sehr geringer Wassergehalt und geringe Kosten. [16]
- Leitsalz: Das Leitsalz gewährleistet durch elektrolytische Dissoziation eine hohe Lithiumionen-Mobilität. Es sollte eine gute Löslichkeit im Lösungsmittel und eine hohe elektrochemische und thermische Stabilität ausweisen. Das mit Abstand weitverbreitetste Leitsalz ist Lithium-Hexafluorophosphat. [17]
- Additive verbessern die Eigenschaften des Elektrolyten. Sie werden z. B. zur Optimierung der Solid Electrolyte Interface (SEI), zur Passivierung und damit Lebensdauererhöhung von Aluminiumoberflächen oder zur Hemmung der Gasbildung eingesetzt.[10]

Separator Der Separator befindet sich zwischen positiver und negativer Elektrode und verhindert den elektrischen, sowie mechanischen Kontakt der Elektroden. Gleichzeitig muss er eine hohe Leitfähigkeit für Lithiumionen aufweisen, damit

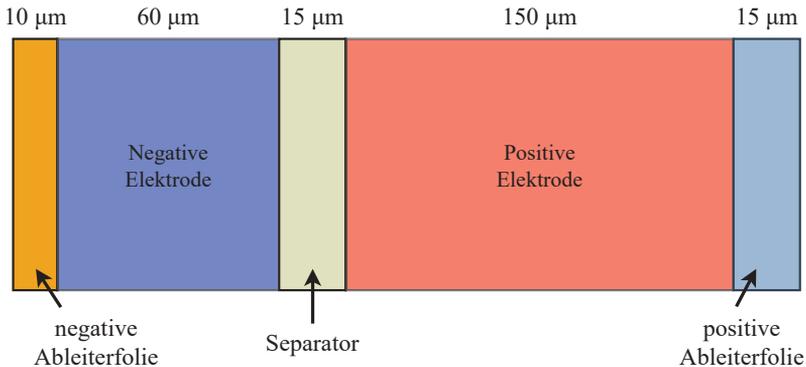


Abbildung 2.1: Schichtaufbau einer LIZ mit Schichtdicken. Die angegebenen Werte geben einen Anhaltspunkt und unterscheiden sich je nach Anwendung und Zellchemie. Abbildung nach [18].

ein ungehinderter Ladungsaustausch stattfinden kann. Um diese Anforderungen zu erfüllen sind die meisten Separatoren poröse Flächengebilde, welche mit Elektrolyt gefüllt sind. Die meisten Separatoren basieren auf Polyolefinen. [10]

Schichtaufbau Obwohl sich die äußere Bauform der LIZ je nach Anwendungsfall unterscheiden kann, ist der Schichtaufbau innerhalb der Zelle immer der gleiche. Der Aufbau ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Zelle besteht aus einem Ableiter, negativer Elektrode, Separator, positiver Elektrode und einem zweiten Ableiter. Dieser Aufbau wiederholt sich bis das Gehäuse der Zelle gefüllt ist. Die Dicke der jeweiligen Schichten unterscheiden sich je nach Anwendungsfall und Zellchemie. Man unterscheidet dabei vor allem zwischen energieoptimierten Zellen (Anwendungsbeispiel: E-Auto) und leistungsoptimierten Zellen (Anwendungsbeispiel: Hybrid-Elektrisches Fahrzeug). Bei energieoptimierten Zellen ist das Verhältnis von Aktiv- zu Passivmaterial möglichst groß. Durch dicke Elektroden und dünne Ableiter kann viel Energie gespeichert werden. Bei leistungsoptimierten Zellen liegt der Fokus auf hohen Strömen. Diese können durch kurze Transportwege und große spezifische Oberflächen, das heißt dünne Elektroden, sowie dicke Ableiter erreicht werden. Das Verhältnis aus Aktiv- zu Passivmaterial ist hier klein.

2.1.4 Bauformen

Die in 2.1.3 beschriebenen Komponenten können auf verschiedene Weise verpackt werden, woraus sich unterschiedliche Bauformen ergeben. Die gebräuchlichsten Bauformen sind die zylindrische Zelle, die prismatische Zelle und die Pouchzelle. In Abbildung 2.2 sind diese dargestellt.

Bei der zylindrischen Zelle werden die Schichten radial aufgewickelt. Daraus ergibt sich eine einfache Fertigung, sowie eine hohe mechanische Stabilität. Ihre Geometrie führt zu einem komplizierten Kühlkonzept und erschwertem Packaging. Am weit verbreitetsten ist die Zelle vom Typ 18650 mit 18 mm Durchmesser und 65 mm Länge.

Bei der prismatischen Zelle werden die Schichten aufgewickelt oder aufgestapelt. Der entstandene Wickel wird anschließend in einem festen, meist metallischen Gehäuse verpackt. Diese Form ist einfacher zu verbauen, hat jedoch Nachteile aufgrund der aufwendigen Fertigung und Kühlung. Die Pouch-Zelle ist eine Variation der prismatischen Zelle, bei der anstelle eines festen Gehäuses eine beidseitig mit Kunststoff beschichtete Aluminiumfolie zum Einsatz kommt. Diese Bauform zeigt Vorteile aufgrund der guten Kühlungsmöglichkeiten, und des einfachen Packings. Als Nachteilig erweist sich die geringe mechanische Stabilität und die Gefahr des Aufblähens der Zelle aufgrund eines erhöhten Innendrucks bei unkontrollierter Gasentwicklung. [12, 18]

2.1.5 Funktionsweise

Die Funktionsweise von Lithium-Ionen Zellen basiert auf der Interkalation bzw. Deinterkalation von Lithium-Ionen in den Elektroden [13]. Der Begriff „Interkalation“ beschreibt dabei die reversible Einlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen auf den Zwischengitterplätzen eines Wirtsgitters. Es handelt sich um eine Feststoffdiffusion. Die Fremdteilchen bleiben dabei im Wirtsgitter mobil und zerstören dieses nicht. Bei der Interkalation eines Alkali-Metalls in einem Wirtsgitter werden die Valenzelektronen vom Gitter aufgenommen und das Kation interkaliert. Die Elektronen sorgen entweder für eine lokale Reduktion des Wirtsgitters oder werden in das Leitungsband des Wirtsgitters aufgenommen und liegen damit delokalisiert vor. [19]

In Abbildung 2.3 ist die Funktionsweise einer LIZ in Entladerichtung dargestellt. Bei der Entladung wird Lithium in der negativen Elektrode, was in Entladerichtung der

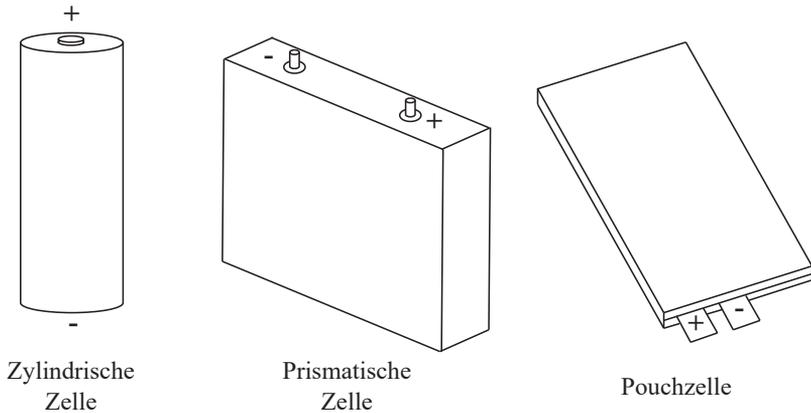


Abbildung 2.2: Bauformen von Batteriezellen. Abbildung nach [10].

Anode entspricht, oxidiert. Das bedeutet, dass Lithium Elektronen abgibt und somit als geladenes Atom, also Ion, vorliegt. [20] Die Lithiumionen wandern durch die Elektrode zum Elektrolyten und gehen dort in Lösung. Durch Migration und Diffusion gelangen sie durch den Elektrolyten und den Separator zur positiven Elektrode. Auf ihrem Weg sind sie von einer Hülle aus Lösungsmittelmolekülen umgeben, welche man Solvathülle nennt. [21] Die Elektroden gelangen über einen externen Stromkreis zur positiven Elektrode und können auf ihrem Weg Arbeit verrichten. An der positiven Elektrode nehmen die Lithiumionen wieder Elektronen auf, werden also reduziert, und in das Elektrodenmaterial der positiven Elektrode interkaliert. Wird am äußeren Stromkreis eine Spannung angelegt, laufen die Prozesse und Reaktionen umgekehrt ab, sodass die LIZ geladen wird. Wegen der Wiederaufladbarkeit wird von einer Sekundärzelle gesprochen.

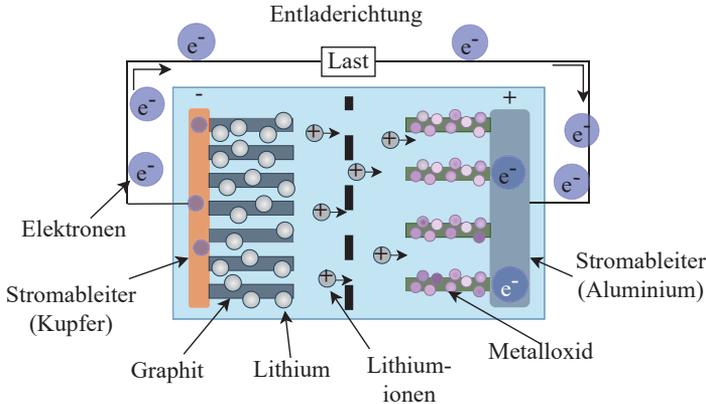


Abbildung 2.3: Funktionsweise der Lithium-Ionen-Zelle in Entladerichtung. An der positiven Elektrode wird Lithium oxidiert. Die entstandenen Lithiumionen gehen im Elektrolyten in Lösung und wandern durch den Elektrolyten und den Separator zur positiven Elektrode. Die Elektronen werden über einen Stromableiter gesammelt und erreichen die positive Elektrode über einen externen Stromkreis, mit dem eine Last betrieben werden kann. Die Lithiumionen werden oxidiert und in das Materialgitter der positiven Elektrode interkaliert. [13, 22] Abbildung nach [18].

2.2 Ultraschall

Die Ultraschallmessung ist eine zerstörungsfreie, berührungslose und physikalische Messmethode. Ultraschall findet hauptsächlich in der diagnostischen Medizin bzw. der Werkstoffprüfung Anwendung. Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften beschäftigen sich seit einigen Jahren auch Batterieforscher mit dieser Technik. [23, 24]

2.2.1 Grundlagen

Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen mit einer Frequenz oberhalb der menschlichen Hörschwelle. Im Allgemeinen spricht man von einer Grenze bei 20 kHz. Eine obere Grenze gibt es für Ultraschall nicht. Aufgrund der hohen Dämpfung und

der kleinen Wellenlänge, werden für technische Anwendungen jedoch selten Frequenzen von über 3 GHz gewählt. [25–27]

Gleichung 2.7 zeigt die Berechnung der Wellenlänge. Mit einer typischen Frequenz f von 2,25 MHz und einer Schallgeschwindigkeit c von 1920 m/s in Glycerin ergibt sich mit

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.7)$$

eine Wellenlänge von $\lambda = 0,853$ mm. [28] Bei der Ausbreitung einer Welle findet durch eine Verdichtung und Verdünnung des Mediums ein Energietransport, jedoch kein Massentransport, statt. Im Gegensatz zu elektromagnetischen Wellen, ist die Ausbreitung von Schwingungen in Form von Schallwellen also an das Vorhandensein von Materie gebunden. [11] Daraus folgt, dass die Schallgeschwindigkeit in einem Medium von dessen elastischen Eigenschaften und dessen Dichte abhängt. Nach Formel 2.8 ergibt sich die Schallgeschwindigkeit c_F in einer ruhenden Flüssigkeit mit der Dichte ρ und dem Kompressionsmodul K aus: [26]

$$c_F = \sqrt{\frac{K}{\rho}}. \quad (2.8)$$

Gleichung 2.9 zeigt die Berechnung der Schallimpedanz (auch akustische Impedanz) W mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit c :

$$W = c \cdot \rho. \quad (2.9)$$

Diese ist ein Maß für die Gesamtheit der Widerstände bei der Ausbreitung einer akustischen Welle. [29] [30] Die Widerstände setzen sich aus Reflexion, Brechung, Absorption und Streuung zusammen [11].

Reflexion tritt auf, wenn Schallwellen auf die Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit treffen. Der Zusammenhang zwischen Einfallswinkel und Ausfallswinkel wird durch das Reflexionsgesetz (Gleichung 2.10) beschrieben:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_1} = \frac{c_1}{c_2}. \quad (2.10)$$

Dabei beschreibt α_1 den Einfallswinkel, β_1 den Ausfallswinkel und c_1 und c_2 die Schallgeschwindigkeit der jeweiligen Welle. In den meisten Fällen tritt Reflexion gleichzeitig mit Brechung auf, sodass sich die Energie einer ankommenden Welle in zwei Anteile aufteilt. Bei der Brechung ändert sich die Ausbreitungsrichtung der Welle. Das Snellius'sche Brechungsgesetz (Gleichung 2.11) beschreibt diesen Vorgang

mit dem Brechungswinkel α_2 : [11]

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{c_1}{c_2} . \quad (2.11)$$

Die Umwandlung von Schallenergie in Wärme aufgrund der inneren Reibung schwingender Teilchen nennt man Absorption. Sie findet nur bei Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen statt und ist bis Temperaturen von ca. 600 °C vernachlässigbar. Streuung tritt an Korngrenzen in Metallen, vor allem an grobkörnigen Gefügestrukturen auf. Der Ultraschall wird an Korngrenzen reflektiert, bzw. der durchtretende Anteil aufgespalten und geschwächt. Eine ankommende Schallwelle wird durch die genannten Effekte also auf verschiedene Weisen reflektiert und beeinflusst. Es entstehen daraus neue Wellen, welche wiederum mit der Materie und anderen Wellen interagieren, sodass eine Vielzahl an Echos mit unterschiedlichen Laufwegen entstehen. [11]

2.2.2 Wellenausbreitung

Ultraschallwellen können überall dort auftreten, wo schwingungsfähige Masseteilchen zur Verfügung stehen. Eine Ausbreitung ist also in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen möglich, jedoch nicht in Vakuum. Es gibt verschiedene Arten von Ultraschallwellen, die sich in ihrer Ausbreitungsart unterscheiden.

Longitudinalwellen Bei Longitudinalwellen liegt die Ausbreitungsrichtung der Welle in der gleichen Ebene wie die Schwingungsrichtung der Teilchen. Longitudinalwellen können sich in festen, flüssigen und gasförmigen Medien ausbreiten. [11, S. 6]

Transversalwellen Bei Transversalwellen liegt die Ausbreitungsrichtung der Welle senkrecht zur Schwingungsebene der Teilchen. In Medien die ein Schubmodul von Null aufweisen ist eine Ausbreitung einer Transversalwelle nicht möglich, da die Scherkräfte nicht übertragen werden können. Dies ist bei Gasen oder Flüssigkeiten der Fall. Transversalwellen können sich somit nur in festen Medien ausbreiten. [11, S. 8]

Wellenumwandlung An der Grenzfläche zwischen zwei festen Medien mit unterschiedlicher Schallgeschwindigkeit kann es abhängig vom Einfallswinkel, zur Wellenumwandlung kommen. Es möglich, dass eine eintreffende Longitudinalwelle ganz,

oder teilweise in eine Transversalwelle umgewandelt wird. Auch in umgekehrter Richtung ist die Umwandlung möglich. [11, S. 14]

2.2.3 Erzeugung von Ultraschall

Ultraschall kann unter Ausnutzung verschiedener mechanischer, optischer oder elektrischer Effekte erzeugt werden. In heutigen Anwendung ist die Erzeugung auf Basis des piezoelektrischen Effekts etabliert. [11, 23, 31] Auf die magnetostruktive bzw. kapazitive Ultraschallerzeugung wird aufgrund des eingeschränkten Einsatzbereichs nicht genauer eingegangen.

Der piezoelektrische Effekt beschreibt die Eigenschaft einiger Materialien, mechanische Energie direkt in elektrische Energie wandeln zu können. In umgekehrter Richtung spricht man vom inversen piezoelektrischen Effekt. Dieser wird zur Ultraschallerzeugung genutzt. Voraussetzung für den piezoelektrischen Effekt ist das Vorhandensein einer asymmetrischen Kristallstruktur, bzw. die Abwesenheit eines Symmetriezentrums im Kristall. Eigens dafür entwickelte Keramiken wie Bariumtitanat oder Blei-Zirkonat-Tritanat verfügen über eine Perowskit-Gitterstruktur. Werden diese nach Erreichen ihrer Curietemperatur abgekühlt, bildet sich eine tetragonale Gitterstruktur. Weil sich das Titan- oder Zirkoniumion dann nicht länger im Kristallzentrum befindet, ist die Kristallstruktur nicht mehr symmetrisch. Benachbarte Elementarzellen im Kristall bilden, bei gleicher Polarisation, sogenannte Domänen aus. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.4 (a) dargestellt. Beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes \vec{E} richten sich die Domänen neu aus (b). Durch diese Neuausrichtung entstehen mechanische Spannungen die zur Verformung ΔS des Kristalls führen. Nach Entfernen der elektrischen Spannung bleibt ein remanente Anteil S erhalten (c). [32, 33]

Durch eine angelegte Spannung mit passender Frequenz können unter Ausnutzung des inversen piezoelektrischen Effekts Ultraschallschwingungen erzeugt werden. Ein Piezokristall schwingt prinzipiell bei jeder aufgezwungenen Frequenz, jedoch erreicht die Schwingung deutlich höhere Amplituden, wenn er in Eigenfrequenz (auch Nennfrequenz genannt) betrieben wird. Nach Gleichung 2.12 hängt die Nennfrequenz f_N von der Schallgeschwindigkeit c_s im Schwinger und der Schwingerdicke d_s ab und wird wie folgt berechnet:

$$f_N = \frac{c_s}{2 \cdot d_s} . \quad (2.12)$$

Die Nennfrequenz eines Schwingers wird bei dessen Produktion festgelegt und kann vom Anwender nicht beeinflusst werden. [11]

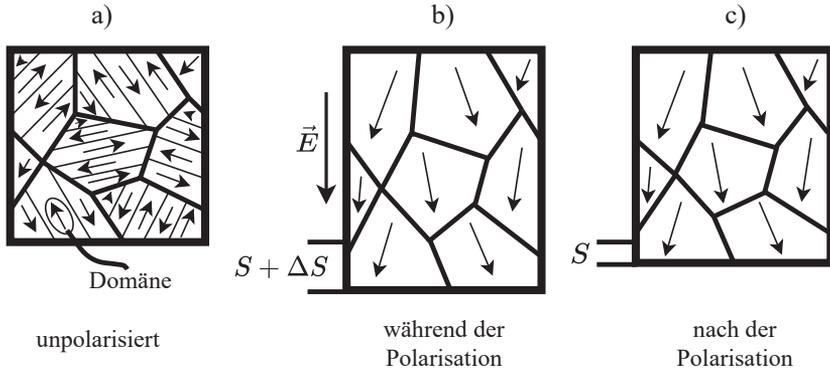


Abbildung 2.4: Piezokristall vor (a), während (b) und nach (c) der Polarisation durch ein externes elektrisches Feld \vec{E} . Durch die Domänenneuausrichtung kommt es zur Verformung des Piezokristalls (ΔS). Den dauerhaft expandierten Teil nach der Polarisation nennt man remanenten Anteil S . Abbildung nach [32].

2.2.4 Ultraschallprüfsysteme

Um Ultraschallmessungen durchzuführen benötigt man ein Ultraschallgerät, einen oder mehrere Prüfköpfe (auch Ultraschallwandler) und Prüfkabel. Das Ultraschallgerät übernimmt die Ansteuerung der Prüfköpfe, sowie die Darstellung und Auswertung der Messergebnisse. Auf die Einstellmöglichkeiten wird in Kapitel 2.2.8 genauer eingegangen.

Die Auswahl des Prüfkopfes ist anwendungsspezifisch. Sie muss an die Werkstoffart, -geometrie und -oberflächenbeschaffenheit angepasst sein. [11, S. 35] In Abbildung 2.5 ist ein Ultraschallprüfsystem im Allgemeinen, bzw. ein Prüfkopf im Detail, dargestellt. Das Ultraschallgerät ist über das Prüfkabel und den elektrischen Anschluss am Prüfkopf elektrisch mit dem Piezoschwinger verbunden. Mechanisch ist der Piezoschwinger mit dem Kontaktring an den Dämpfungskörper angebunden. Dieser dient als Stellglied zur Regelung der Amplitude der ausgesendeten Ultraschallwelle. Die Kunststofffrontplatte schützt den Piezokristall vor mechanischen Einflüssen von außen.

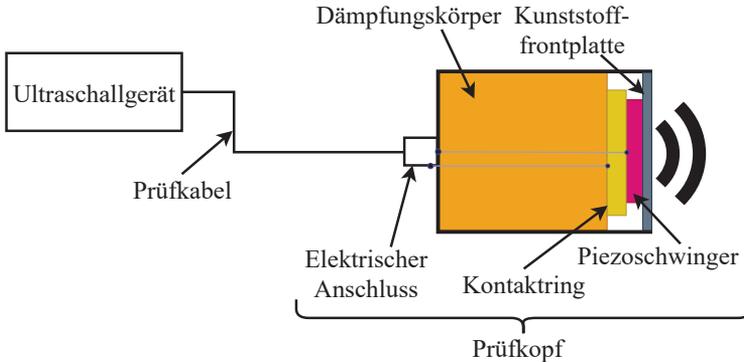


Abbildung 2.5: Ultraschallprüfsystem bestehend aus Ultraschallgerät, Prüfkabel und Prüfkopf. Der Kontaktring stellt den mechanischen Kontakt zwischen Piezokristall und Dämpfungskörper sicher. Dieser dient zur Regelung der Schallamplitude. Der Piezoschwinger ist über den elektrischen Anschluss und das Prüfkabel mit dem Ultraschallgerät verbunden. Die Kunststoffplatte schützt den Piezokristall vor Zerstörung von außen. Abbildung nach [23].

2.2.5 Ablauf einer Messung

Der Ablauf einer Ultraschallmessung ist ein periodischer Vorgang, bei dem die gleichen drei Schritte fortlaufend wiederholt werden.

Schritt 1: Erzeugung eines Ultraschallimpulses durch den Piezokristall

Der Piezoschwinger startet im Sendemodus. Er wird zunächst durch ein Steuersignal vom Ultraschallgerät für eine definierte Zeit (typischer Weise 0,1ms bis 40ms) zum Schwingen gebracht. In dieser Zeit sendet er einen sinusförmigen Ultraschallimpuls aus. Im Falle des Impuls-Echo-Verfahrens bleibt der Piezokristall danach in Ruhe und schaltet in den Empfangsmodus.

Schritt 2: Ausbreitung der Ultraschallwelle

Im nächsten Schritt breitet sich die Welle im Medium aus. Dabei interagiert sie mit der Materie und wird reflektiert, gebrochen und gebeugt. Die vom Piezoschwinger ausgesendete, und sich im Glycerin ausbreitende Longitudinalwelle kann dabei an den Phasengrenzen der Zelle ganz oder teilweise in eine Transversalwelle umgewandelt werden. Auch eine Umwandlung

in umgekehrter Richtung ist möglich. Die Reflektionen, Brechungen, Beugungen und Umwandlungen führen zu unterschiedlichen Ausbreitungswegen und damit zu unterschiedlichen Ankunftszeiten am Empfänger. Aufgrund des flüssigen Koppelmittels, werden am Empfänger ausschließlich Longitudinalwellen empfangen.

Schritt 3: Auffangen, Umwandeln und Darstellen des Empfangssignals

Nach dem Aussenden einer Ultraschallwelle und Umschalten in den Empfangsmodus fungiert der Piezokristall nach dem piezoelektrischen Effekt, und nicht mehr nach dessen inverser Funktion. Eine eintreffende Ultraschallwelle sorgt für eine mechanische Verformung des Kristalls, was zu einer messbaren elektrischen Spannung am Piezokristall führt. Diese Spannung wird vom Ultraschallgerät ausgewertet und dargestellt. Aus der Spannungsamplitude, sowie der zeitlichen Verzögerung zum Aussendezeitpunkt können dann Aussagen über das Ausbreitungsmedium sowie möglicher Defekte getroffen werden.

Ein Messaufbau (a), sowie eine mögliche Darstellung der Ergebnisse (b) ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Der Prüfkopf ist an einem Prüfstück fixiert und sendet einen Ultraschallimpuls in das Material. Es sind drei Inhomogenitäten (Gaseinschluss, Fremdstoffeinschluss, Prüfstückende) vorhanden, welche das Ultraschallsignal beeinflussen. Das Diagramm zeigt die Amplitude A eintreffender Schallwellen über der Zeit t . Diese Art der Darstellung wird auch Amplituden-Bild, oder kurz A-Bild, genannt. Werden die Tiefenlagen von Inhomogenitäten in Abhängigkeit einer Verschiebung des Prüfkopfes dargestellt spricht man vom Brightness- (B-) oder C-Bild [11, 34].

Trifft eine Ultraschallwelle auf den Gaseinschluss, wird der größte Teil der Schallenergie absorbiert und nur ein kleiner Teil reflektiert. Aufgrund des geringen Abstands zum Prüfkopf treffen die reflektierten Schallwellen nach kurzer Zeit wieder auf den Piezoschwinger. Die Amplitude der reflektierten Wellen ist gering, weil ein großer Teil der Energie aufgrund der Reibung schwingender Teilchen in Wärme umgewandelt wird. Wegen des größeren Abstandes findet die Interaktion mit dem Fremdstoffeinschluss später statt. Die Amplitude des hier reflektierten Signals ist größer als die der am Gaseinschluss reflektierten Wellen, da die Absorption in einem Festkörper im Allgemeinen geringer ist als in einem Gas. Das Antwortsignal erstreckt sich über eine gewisse Zeitperiode, da die Ultraschallwellen an der Inhomogenität nicht nur reflektiert, sondern auch gebrochen und gebeugt werden. Gebrochene Schallwellen legen einen weiteren Weg als die direkt reflektierten Wellen zurück, sodass sie erst

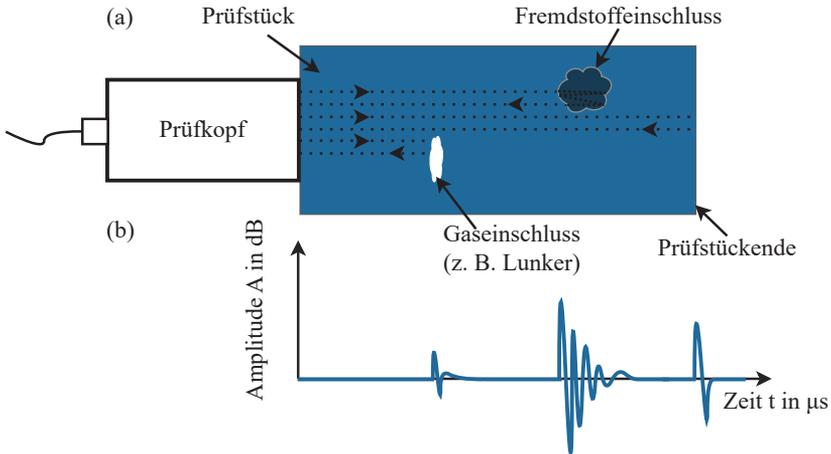


Abbildung 2.6: Beispielhafter Messaufbau (a) und mögliche Darstellung der Ergebnisse (b), auch A-Bild genannt. a) Die ausgesandten Ultraschallwellen interagieren mit den Inhomogenitäten. b) Aus der Ankunftszeit und der Amplitude der reflektierten Wellen kann auf den Ort und die Art der Inhomogenitäten geschlossen werden. Abbildung teilweise nach [11].

später und mit geringerer Amplitude auf den Prüfkopf treffen. Am Prüfstückende findet sowohl eine Reflektion als auch eine Transmission statt, wobei nur die reflektierten Wellen wieder aufgefangen und gemessen werden können. Aufgrund des längeren Weges durch das Material, und der damit verbundenen Streuung an den Korngrenzen, sinkt die Amplitude bei längeren Laufstrecken. Mit Hilfe der Signalamplituden, der Laufzeiten, sowie der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Materials kann die Art und der Ort der Inhomogenitäten bestimmt werden.

2.2.6 Nahfeld- und Fernfeld

Eine der charakteristischen Größen eines Ultraschallkopfes ist das Schallfeld bzw. die Schalldruckverteilung. Um die Prüfköpfe zu beschreiben greift man auf das Nah- sowie Fernfeld, die Divergenz und den Schallbündeldurchmesser zurück. Die folgende Beschreibung bezieht sich auf konventionelle Prüfköpfe (keine Fokusprüfköpfe). Im Nahfeldbereich ist das Schallfeld gebündelt und der Schalldruck schwankt aufgrund

von Interferenzen stark. An das Nahfeld anschließend öffnet sich das Schallbündel und der Schalldruck nimmt mit der Entfernung ab. Diesen Bereich nennt man Fernfeld. Der Divergenzwinkel beschreibt den Winkel zwischen Mittelachse und dem Punkt, an dem die Schalldruckamplitude auf 10% des Maximalwerts abgefallen ist. Der Schallbündeldurchmesser D_x beschreibt den Durchmesser des Schallfeldes im Abstand x . Bei Fokusprüfköpfen weitet sich das Schallfeld nicht auf, sondern wird in einem Punkt gebündelt. Der Nenndurchmesser wird bei dieser Art von Prüfköpfen am Punkt der größten Schallfeldintensität (Fokuspunkt) angegeben. [11]

2.2.7 Impuls-Echo- und Transmissions-Verfahren

Bei der Ultraschallmessung gibt es zwei Messmethoden, die sich darin unterscheiden, wie die ausgesandte Ultraschallwellen aufgefangen werden.

Zum einen existiert das Impuls-Echo-Verfahren, bei dem der aussendende Piezokristall ebenso als Empfänger fungiert. Nach der Erzeugung eines Ultraschallimpulses wird der Prüfkopf in den Empfangsmodus geschaltet. Eine eintreffende Ultraschallwelle wird dann unter Ausnutzung des piezoelektrischen Effekts in ein Spannungssignal umgewandelt. Weil bei dieser Messmethode nur ein Prüfkopf zum Einsatz kommt, ist diese Art der Ultraschallmessung kompakter und übersichtlicher. Als nachteilig erweist sich die geringere Impulsfolgefrequenz (IFF). Es muss sichergestellt werden, dass alle Reflexionen des einen Impulses entweder aufgezeichnet oder absorbiert wurden, bevor der nächste Impuls ausgesandt wird.

Alternativ zur Impuls-Echo-Messung gibt es das Transmissionsverfahren, bei dem mindestens zwei Prüfköpfe zum Einsatz kommen. Der eine fungiert dabei ausschließlich als Sender, die anderen als Empfänger. Bei dieser Messmethode können für Sender und Empfänger unterschiedliche Prüfkopfarten verwendet werden, was sich positiv auf die Qualität des Messsignals auswirken kann. Außerdem kann eine höhere IFF gewählt werden. Weiterhin kann durch den geringen Schallweg eine höhere zeitliche Auflösung erreicht werden. Durch die höhere Anzahl an Prüfköpfen wird der Aufbau jedoch größer und komplexer. Das Impuls-Echo-Verfahren (a) und das Transmissionsverfahren (b) sind in Abbildung 2.7 dargestellt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Auswahl und Anordnung der Prüfköpfe ist das Koppelmittel. Dieses wird eingesetzt, um den Übergang der Schallwellen vom Prüfkopf auf das zu untersuchende Material zu erleichtern und damit die Schallimpedanz zu reduzieren. Aufgrund der Dämpfungseigenschaften ist ein Gasvolumen zwischen Messobjekt und Sender bzw. Empfänger zu vermeiden. Koppelmittel gibt

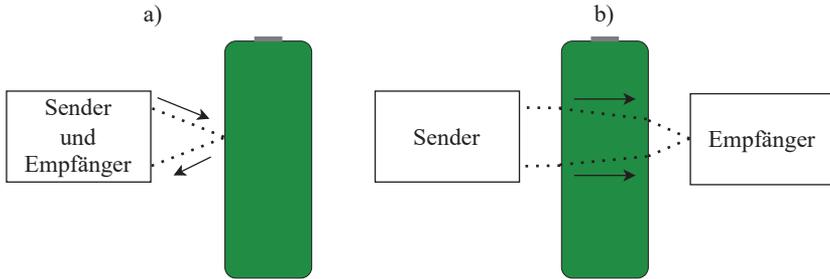


Abbildung 2.7: Impuls-Echo-Verfahren (a) und Transmissionsverfahren (b).

es als Öle, Fette, Pasten und Flüssigkeiten. [35] Ein Koppelmittel sollte das Signal so wenig wie möglich Dämpfen und den Pfad des Ultraschallimpulses nicht beeinflussen. Dafür muss es eine ähnliche Ausbreitungsgeschwindigkeit wie das Prüfstück aufweisen. [11] Des weiteren sollte es flüssig genug sein um den Prüfkopf vollständig bedecken zu können, aber gleichzeitig zähflüssig genug sein, sodass es zwischen Messobjekt und Prüfkopf verbleibt. [36] Beliebte Koppelmittel sind Wasser, Glycerin und eigens dafür hergestellte Gele. Glycerin hat gegenüber Wasser aufgrund seiner höheren Viskosität und seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit Vorteile. Als nachteilig erweist sich die Bindung von Wasser und die damit einhergehende korrosive Wirkung auf Metalle. [11]

2.2.8 Einstellmöglichkeiten am Ultraschallgerät

Es gibt an einem Ultraschallgerät verschiedene Einstellmöglichkeiten, welche entscheidenden Einfluss auf die Signalqualität haben. Wie beschrieben ist die Frequenz des Ultraschallsignals von den Dimensionen des Piezokristalls im Prüfkopf abhängig und kann nicht verändert werden. Die IFF beschreibt die Anzahl der ausgesendeten Impuls in einer gegebenen Zeit. Sie liegt in den meisten Fällen im Bereich zwischen 100 Hz und 1000 Hz. [37, S. 3] Bei zu hoher IFF können Phantom-Echos entstehen, weil ein neuer Ultraschallimpuls ausgelöst wird, bevor alle Ultraschallwellen des vorherigen Impulses abgeklungen sind [11]. Mit der Pulsbreite kann eingestellt werden, wie lange jeder ausgesendete Puls sein soll. Dieser Wert muss auf die IFF angepasst sein. Typische Werte reichen von 50 ns bis 500 ns. Weiterhin kann die Spannung mit der der Piezokristall angeregt wird eingestellt werden. Dies beeinflusst die Ampli-

tude des erzeugten Ultraschallimpulses. Eine der wichtigsten Einstellmöglichkeiten ist der dB-Wert, welche ebenfalls die Schallamplitude beeinflusst und in Relation zu einem Referenzwert angegeben wird.

2.3 Stand der Technik

2.3.1 Möglichkeiten der Ladezustandsbestimmung

Die genaue Bestimmung des Ladezustand einer Batteriezelle ist von großer Bedeutung um sie sicher, effizient und nachhaltig betreiben zu können. Eine direkte physikalische Messung des SoC ist unter komplexen Belastungsszenarien zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht möglich. Es existieren verschiedene Technologien um den Ladezustand indirekt zu messen, allerdings weisen diese Nachteile auf, welche je nach Anwendung mehr oder weniger ins Gewicht fallen. Als nachteilig erweist sich z. B., dass keine Verteilungen gemessen, bzw. keine Aussage über den SoC getroffen werden kann. Die drei gängigsten Methoden sollen im Folgenden beschrieben werden:

Amperestunden-Bilanzierung Das am weitverbreitetste Verfahren zur SoC-Bestimmung ist der Amperestunden-Zähler. Da der Ladezustand einer Batteriezelle direkt mit dem geflossenen Strom zusammenhängt, kann durch eine vorzeichenrichtige Summation des Stromes, die Ladungsmengenänderung nach Gleichung 2.13 bestimmt werden. Bei einer Nennkapazität C_N und gegebenem Startladungszustand SoC_0 berechnet sich der aktuelle Ladezustand zu

$$SoC(t) = SoC_0 + \frac{1}{C_N} \cdot \int_{t_0}^{t_1} (I_{Bat} - I_V) dt, \quad (2.13)$$

mit dem Batteriestrom I_{Bat} , dem Strom der Nebenreaktionen I_V und dem betrachteten Zeitraum t_0 bis t_1 .

Die Amperestunden-Bilanzierung lässt sich prinzipiell auf jedes Speichersystem anwenden und ist leicht zu implementieren. Prinzipbedingt ergeben sich jedoch auch einige Nachteile: Zunächst muss für eine korrekte SoC-Bestimmung der Startladungszustand SoC_0 bekannt sein. Dies ist aufgrund von Relaxationsvorgängen und Selbstentladungseffekten nicht trivial. Außerdem ist der Ladungsverlust aufgrund von Nebenreaktion nur in den seltensten Fällen bekannt. Aufgrund der somit nicht

genau bekannten Ladezustandsänderungsrate kann der SoC nicht genau bestimmt werden, bzw. weicht mit fortschreitender Zeit immer mehr vom realen Wert ab. Extreme Temperaturen oder hohe Stromänderungsraten wirken verstärkend auf diesen Effekt. Solche Verluste können mit der Butler-Volmer-Gleichung näherungsweise beschrieben werden. Da diese aber nie die exakte Realität widerspiegelt ist eine regelmäßige Rekalibrierung des Ah-Zählers nötig. [38, 39]

Ruhespannungsmethode Bei der Ruhespannungsmethode macht man sich den streng monotonen Zusammenhang zwischen SoC und Ruhespannung zu Nutze. Die Ruhespannung (oder auch Open Circuit Voltage (OCV)) U_0 beschreibt dabei den elektrochemischen Gleichgewichtszustand der Zelle bei einem bestimmten Ladezustand. Zunächst wird eine Referenzmessung durchgeführt. Eine vollgeladene Zelle wird um eine vorgegebene Ladungsmenge Δq entladen. Nach ausreichend langer Relaxationszeit wird die Ruhespannung gemessen, der Spannungswert in einer Look-Up-Tabelle notiert und der nächste Entladeschritt Δq durchgeführt. Um Hysterese-Effekten Rechnung zu tragen, wird der gleiche Vorgang auch in Laderichtung durchgeführt. [40]

Diese Art der Ladezustandsbestimmung ist im Vergleich zu den anderen Methoden einfach umzusetzen und ist im Vergleich zu anderen Methoden einfach in ein BMS zu implementieren. Als Nachteil erweist sich die zeitaufwendige Erstellung der Look-up-Tabelle aufgrund der Relaxationszeit. Bei LIZ beträgt die übliche Relaxationszeit vier Stunden. Außerdem ist die Ruhespannung temperaturabhängig. Aus diesem Grund müssen zur Ruhespannungsmethode weitere, oft modellbasierte, Methoden herangezogen werden. Das Ruhespannungsverfahren stößt außerdem bei sehr ausgeprägten Hystereseeffekten, sowie bei sehr flachen $U(\text{SoC})$ -Kennlinien (z. B. bei LFP) an seine Grenzen. [38, 39]

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Bei der Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird der komplexe (frequenzabhängige) Innenwiderstand einer Batteriezelle bestimmt. In der Batterieforschung wird zumeist die galvanostatische Anregung verwendet, bei der ein Wechselstromsignal eingepreßt und die Spannungsantwort gemessen wird. Systemtheoretisch betrachtet wird damit also die Übertragungsfunktion des Systems „Zelle“ bestimmt. [38] Aufgrund unterschiedlicher Trägheiten von Zellprozessen hinsichtlich wechselnder Magnetfelder können mit der EIS Informationen über die Reaktionskinetik und Transportprozesse erlangt werden. Die Ergebnisse einer EIS-Messung werden in Bode- oder Nyquist-Digrammen

dargestellt. [16] Zur präzisen Auswertung Diagramme benötigt man passende Ersatzschaltbilder (ESBs). Diese können durch Distribution of Relaxation Times (DRT)-Messungen bestimmt werden. Die EIS-Messung setzt ein lineares, zeitinvariantes, kausales und stabiles System voraus. Diese Voraussetzungen können bei der Messung jedoch nur sehr schwer erfüllt werden, was die Gültigkeit der Messdaten oft verschlechtert. Außerdem ist das EIS-Spektrum stark von der Temperatur und der Vorgeschichte der Zelle abhängig, was die Reproduzierbarkeit der Messungen erschwert. Darüber hinaus ist der Messaufbau für EIS-Messungen sehr komplex und für den Laboreinsatz konzipiert. [38]

2.3.2 Ladezustandsbestimmung mittels Ultraschall

Seit etwa dem Jahr 2015 bekommt die Ultraschallmessung als Ladezustandsbestimmung zunehmend Aufmerksamkeit. Zuvor wurde Ultraschall hauptsächlich zur Erkennung von unumkehrbaren Zellschäden, wie Delamination oder Rissbildung, eingesetzt. Hsieh et. al. haben 2015 als erste Gruppe einen Ansatz veröffentlicht, mit dem es möglich ist Änderungen der Dichteverteilung innerhalb einer Zelle während eines Zyklus, in Echtzeit mit Ultraschall zu messen. Sie konnten eine Korrelation zwischen SoC und Dichteverteilung innerhalb der Zelle feststellen.

Dafür wurden kommerzielle Pouchzellen und 18650-Lithium-Ionen Zellen verwendet. Sie wurden mit Stromraten zwischen $C/2,5$ und $C/20$ zyklisiert. Die 2,25 MHz Prüfköpfe wurden sowohl im Impuls-Echo-Verfahren als auch im Transmissionsverfahren eingesetzt. In ihrer Publikation zeigen sie, dass das Ultraschallsignal durch den SoC, aber auch durch Formations- und Alterungsprozesse beeinflusst wird. Darüber hinaus stellen sie ein deutlich komplexeres akustisches Verhalten der 18650-Zelle im Vergleich zur prismatischen Zelle fest. [24]

Das Forscherteam Davies et. al. widmeten sich in Ihrer Publikation aus dem Jahr 2017 der Vorhersage der SoCs auf Basis von Ultraschallanalysen. Für die Untersuchung der LCO-Pouch-Zellen wurde das Transmissionsverfahren angewendet. Auf Basis der Daten von hunderten Zyklen wurde ein Machine Learning Modell zur SoC-Vorhersage trainiert.

Auf Basis des Time of Flight (TOF)-Shifts, ausgehend von Dichteänderungen in der Zelle, und der Änderung der Signalamplitude konnte ein Vorhersage-Modell für den SoC mit einer Genauigkeit von etwa 1% entwickelt werden. Darüber hinaus konnte

der Hysterese-Effekt beim Zyklieren der Zelle durch einen TOF-Shift beobachtet werden. [41]

Wasyłowski et. al. zeigen in einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2021 eine Methode womit der Schichtaufbau einer Zelle mit hoher räumlicher Auflösung dargestellt werden kann. Dazu wurden kommerzielle Pouchzellen mit unterschiedlicher, definierter Kraft eingespannt und mit Prüfköpfen im Transmissionsverfahren in zwei Ebenen vermessen. Nach der Untersuchung mit Ultraschall wurden die Ergebnisse mit herkömmlichen Post-Mortem-Analysen verifiziert.

Es konnten mit Hilfe des Ultraschalls gezeigt werden, dass die Zellen mit höherer Einspannkraft eine deutlich schnellere Alterung, in Form von Sichtbildungen und Gasbildung, aufweisen. Zellen mit geringerer mechanischer Belastung zeigten ein sehr viel gleichmäßigeres Ultraschallbild. Alle Ergebnisse konnten Post-Mortem bestätigt werden. [42]

Im Jahr 2023 zeigten ebenfalls Wasyłowski et. al. in ihrer Publikation, dass die Alterung von Zellen auch mit der Impuls-Echo-Methode sichtbar gemacht werden kann. Dazu wurden Lithium-Ionen Pouchzellen in zwei Achsen vermessen und aus dem reflektierten Signal die Reflexionskoeffizienten der Materialgrenzflächen berechnet und dargestellt. Die Ergebnisse wurden durch Post-Mortem-Analysen verifiziert.

Es konnte ein Algorithmus zur Tiefenaufösung in Schichtebene entwickelt werden. Für gealterte Zellen zeigen sich deutlich sichtbare Inhomogenitäten auf einzelnen Schichten. Diese Inhomogenitäten waren in den Post-Mortem-Untersuchungen ebenso sichtbar und wurden als Lithium-Plating bzw. als Gasbildung identifiziert. Bei einer Kontrollmessung mit einer fabrikneuen Zelle konnten sowohl im Ultraschallbild, als auch bei Post-Mortem-Analysen keine Inhomogenitäten festgestellt werden. [43]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe von Ultraschall eine Messung des SoCs und das Aufzeigen einer Kausalität zum SoH bei Pouchzellen möglich ist. Die Datengrundlage ist vor allem bei SoH-Messungen zu gering, und die Wirkzusammenhänge noch nicht voll verstanden bzw. aufgezeigt, um definitive Aussagen zu treffen.

Die Forschung zu Ultraschalluntersuchungen von zylindrischen Zellen sind weniger weit fortgeschritten, als die zu Pouchzellen. Außer der Veröffentlichung von Hsieh et.

al. gibt es zum jetzigen Zeitpunkt keine weiteren Publikationen dazu. Aufgrund der Geometrie der Zelle und damit des Schichtaufbaus, ist die Wellenausbreitung wesentlich komplexer. Zur Ermittlung der grundsätzlichen Umsetzbarkeit einer Ultraschallmessdiagnostik wurden deshalb bisher Pouchzellen genutzt. Diese Arbeit soll den Grundstein zur Erweiterung der Ultraschallmessmethode auf zylindrische Zellen legen. Ziel ist es, die grundsätzliche Übertragbarkeit der bisherigen Erkenntnisse zu zeigen und die Einflussparameter auf die Ultraschallmessung zu identifizieren und zu validieren.
