Kurzfassung

Die kontinuierliche Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Zellen und Energiespeichern im Allgemeinen ist ein wesentlicher Faktor für den Erfolg der Elektrifizierung, insbesondere des Verkehrssektors. Dabei sind die Lebenserwartung und Leistungsfähigkeit der Energiespeicher entscheidend für eine schnelle Verbreitung und Akzeptanz elektrifizierter Fahrzeuge. Die vorliegende Arbeit entwickelt und untersucht Verfahren für die zerstörungsfreie Charakterisierung von Batteriezellen. Durch die entwickelten Methoden können zum Beispiel Produktionsdefekte detektiert und lokalisiert werden oder Alterungsmechanismen während des Betriebs lokal aufgelöst werden.

Zunächst wird ein Verfahren beschrieben, durch das die elektrische Stromverteilung in Pouch-Zellen gemessen werden kann. Wenn ein Strom durch eine Batteriezelle fließt, erzeugt dieser Stromfluss ein Magnetfeld um die Zelle. Es kann gezeigt werden, dass die Stromverteilung innerhalb der Zelle aus einer Messung des räumlich aufgelösten Magnetfelds berechnet werden kann. Für diese Aufgabe wird ein Algorithmus entwickelt, simuliert und validiert. Anschließend wird das Verfahren an realen Zellen getestet. Hierfür wurde ein Sensorsystem entwickelt, mit dem das Magnetfeld in definiertem Abstand zur Zelle gemessen werden kann. Es kann gezeigt werden, dass die gemessene Stromverteilung mit der simulierten Verteilung übereinstimmt. Darüber hinaus werden Methoden zur Kalibrierung vorgestellt und die Auflösungsgrenzen bestimmt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wir die Erkennung von Produktionsdefekten in Batteriezellen als möglicher Anwendungsbereich untersucht. Dazu wurde ein teilweise parallelisierter Sensoraufbau zur Reduktion der Messdauer entwickelt.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass Defekte wie Schnitte oder Risse in den Elektroden oder fehlerhafte Schweißstellen durch die Messung des Magnetfelds detektiert werden können. Für die Untersuchung wurden Zellen entsprechend präpariert und anschließend vermessen. Defekte zwischen den Elektroden konnten mit diesem Verfahren nur bedingt aufgelöst werden. Diese Arbeit kann jedoch zeigen, dass durch eine ortsaufgelöste mechanische Charakterisierung diese Defekte erkannt werden können.

Dazu wird im zweiten Teil dieser Arbeit ein Abstandssensor auf Basis eines Wirbelstromsensors entwickelt. Dieser bietet eine sehr gute relative Auflösung und erlaubt es gleichzeitig, die Zelle unter homogenem Druck zu untersuchen. Durch ein eigens entwickeltes Verfahren zur Kalibrierung des Sensors können Auflösungen von wenigen Nanometern und absolute Genauigkeiten von unter zehn Mikrometern erreicht werden. Außerdem kann in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch die Messung der Zelldickenänderung eine Detektion von Defekten zwischen den Elektroden möglich ist und somit das zuvor vorgestellte Verfahren ergänzt.

Um die Auswirkungen von inhomogenen Stromverteilungen auf unterschiedliche Alterungsprozesse innerhalb einer Zelle zu untersuchen, wurde ein Array aus 80 Wirbelstromsensoren entwickelt. Damit wurde die Zelldickenänderung einer großformatigen Pouch-Zelle an verschiedenen Orten und unter verschiedenen Alterungskonditionen vermessen. Das Messsystem erlaubt es, inhomogene Alterungsbedingungen zu erkennen und kann im Gegensatz zur reinen Spannungsmessung diese lokalen Unterschiede auflösen. Die lokal aufgelöste Detektion von Lithium-Plating kann ebenfalls über das entwickelte Verfahren erfolgen. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass innerhalb von lediglich drei Zyklen bestimmt werden kann, ob ein Strom zu Lithium-Plating führt. Die entwickelte Methode ermöglicht es somit, Entwicklungszyklen zu verkürzen, da nur wenige Zellen für kurze Zeit untersucht werden müssen.

Abstract

The continuous advancement of lithium-ion cells and energy storage systems is crucial for the success of electrification, particularly in the transportation sector. The lifespan and performance of energy storage systems play a critical role in the rapid adoption and acceptance of electric vehicles. This dissertation focuses on the development and investigation of non-destructive characterization methods for battery cells. These methods enable the detection and localization of production defects and provide insights into local aging mechanisms during operation.

Initially, a technique is described to measure the electrical current distribution in pouch cells. When a current flows through a battery cell, it generates a magnetic field around the cell. It is demonstrated that the current distribution within the cell can be calculated from a spatially resolved measurement of the magnetic field. To accomplish this task, an algorithm is developed, simulated, and validated. Subsequently, the method is tested on real cells using a sensor system capable of measuring the magnetic field at a defined distance from the cell. The measured current distribution is shown to correspond to the simulated distribution. Moreover, calibration methods are presented, and the resolution limits are determined.

Furthermore, the detection of production defects in battery cells is explored as a potential application. To reduce measurement time, a partially parallelized sensor setup is developed. This work demonstrates, for the first time, that defects such as cuts or cracks in the electrodes or faulty welds can be detected by measuring the magnetic field. Cells are prepared accordingly and subsequently measured. Although defects between the electrodes could only be

partially resolved using this method, this work demonstrates that these defects can be detected through spatially resolved mechanical characterization.

In the second part of this dissertation, a proximity sensor based on an eddy current sensor is developed. It offers excellent relative resolution while allowing examination of the cell under homogeneous pressure. Through a specifically developed sensor calibration method, resolutions in the nanometer range and absolute accuracies below ten micrometers can be achieved. Additionally, this work demonstrates that detection of defects between the electrodes is possible by measuring the change in cell thickness, complementing the previously presented method.

To investigate the effects of inhomogeneous current distribution on different aging processes within a cell, an array of 80 eddy current sensors was developed. The thickness change of a large-format pouch cell is measured at various locations and under different aging conditions. The measurement system enables the detection of inhomogeneous aging conditions and can resolve these local differences, unlike voltage measurements alone. The localized detection of lithium plating can also be achieved using the developed method. Moreover, it is shown that within just three cycles, it is possible to determine if a current leads to lithium plating. The developed method thus allows for shorter development cycles, as only a few cells need to be examined for a short period of time.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation der Arbeit

Lithium-Ionen-Batterien sind ein wesentlicher Baustein der in allen Sektoren voranschreitenden Elektrifizierung. Insbesondere die zunehmende Verbreitung von Elektrofahrzeugen erfordert eine kontinuierliche Weiterentwicklung und Verbesserung der eingesetzten Technologien. Während Lithium-Ionen-Zellen zuvor hauptsächlich für mobile Applikationen, Werkzeuge oder kleinere Transportmittel mit zumeist weniger als 1 kWh Energiegehalt verwendet wurden, nimmt die Systemgröße durch Elektrofahrzeuge stetig weiter zu und weist derzeit Energiespeicher mit über 100 kWh auf.

In diesen Systemen ist die Energiedichte in Bezug auf Gewicht und Volumen von großer Bedeutung, da der verfügbare Bauraum begrenzt ist und das Fahrzeuggewicht die Reichweite verringert. Ein Großteil der Forschung und Entwicklung beschäftigt sich daher mit den Zusammensetzungen der Aktivmaterialien und deren Verarbeitung. Zweifelsohne besteht in der Weiterentwicklung dieser elektrochemisch aktiven Materialien das größte Potenzial. Doch auch das geometrische Zelldesign zeigt Auswirkungen auf die Energiedichte und insbesondere die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Zellen.

Um die Eigenschaften verschiedener Materialien und Zelldesigns bewerten und vergleichen zu können, werden geeignete Messmethoden benötigt. Typischerweise beschränken sich diese auf Zeit, Strom, Spannung und Temperatur. Anhand dieser Eigenschaften kann das elektrochemische Gesamtsystem ana-

lysiert werden. Mit Ausnahme der Temperatur können Strom und Spannung jedoch ausschließlich für die gesamte Zelle bestimmt werden und lassen keine direkten Rückschlüsse auf lokale Unterschiede zu. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass insbesondere bei größeren Zellen lokale Abweichungen auftreten können, die sich negativ auf die Zelldegradation auswirken [121, 99, 69, 109]. Die Autoren führen diese Ergebnisse auf eine inhomogene Stromverteilung innerhalb der Zelle zurück. Verschiedene Gruppen konnten diese Inhomogenität durch eine ortsaufgelöste Temperaturmessung feststellen [3, 98]. Da die Messung der Zelltemperatur nur außerhalb der Zelle möglich ist, kann die zugrunde liegende Stromverteilung dadurch lediglich grob abgebildet werden.

In dieser Arbeit wird ein neues Verfahren präsentiert, das die direkte Messung der Stromverteilung ermöglicht. Dazu wird das magnetische Feld um die Zelle gemessen und ausgewertet. Dieses Feld wird durch den in der Zelle fließenden Strom hervorgerufen und erlaubt es daher, auf diesen zurückzuschließen. Das Verfahren schafft damit die Grundlage für eine bessere Validierung elektrischer Zellmodelle. Darüber hinaus kann das entwickelte Messsystem zur Identifikation von Produktionsdefekten eingesetzt werden. Im Verlauf dieser Abhandlung wird gezeigt, dass Defekte in den Stromableitern oder an den Schweißstellen sehr gut zu beobachten sind, während Defekte zwischen den Elektroden kaum aufgelöst werden können. Eine Messung der lokalen mechanischen Eigenschaften kann diese Lücke füllen und wird im zweiten Teil dieser Arbeit behandelt.

Neben dem elektrischen Verhalten einer Lithium-Ionen-Zelle sind auch deren mechanische Eigenschaften für die Leistungsfähigkeit und die Integration in Modulen und Batterien relevant [81, 10, 63]. Verschiedene Gruppen konnten eine Korrelation zwischen dem auf die Zelle wirkenden Druck und der Lebensdauer bzw. der Zellperformance nachweisen [12, 37, 82, 80, 74, 120, 4]. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Änderung der Zelldicke eine mit der Zellspannung vergleichbare Charakteristik aufweist und gleichzeitig Informationen über Alterungseffekte enthält [100, 10, 46, 47, 9, 59]. Untersuchungen zur Ausdehnung der Zelle werden üblicherweise mit Messuhren durchgeführt. Diese messen jedoch lediglich die Ausdehnung an ein oder zwei Positionen auf der Zelloberfläche. Wird zusätzlich die Druckabhängigkeit untersucht, kann zumeist nur jeweils ein Messwert für Druck und Zelldicke bestimmt werden.

Um den Inhomogenitäten in größeren Zellen Rechnung zu tragen und Defekte zwischen Elektroden zu erkennen, wurde in dieser Arbeit ein neuer, auf Wirbelstromsensoren aufbauender Messaufbau entwickelt. Dieser kann die Ausdehnung der Zelle präzise und ortsaufgelöst bestimmen und erlaubt es zudem, einen nahezu konstanten Druck auf die Zelle auszuüben. Aufgrund seiner kompakten Bauweise eignet sich der Messaufbau für die Analyse der Zelldickenänderung im Labormaßstab, um neue Materialien zu charakterisieren oder bestehende hinsichtlich deren Ausdehnung zu bewerten. Eine größere Variante des Aufbaus mit 80 Messpunkten wird verwendet, um eine großformatige Lithium-Ionen-Zelle hinsichtlich ihrer lokal unterschiedlichen Alterung und der damit verbundenen Zelldickenänderung zu analysieren.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte. Im ersten Abschnitt werden die für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendigen Grundlagen erläutert und der aktuelle Stand der Forschung dargelegt. Der zweite Abschnitt besteht aus den Kapiteln 3 und 4 und beschäftigt sich mit der Messung der Stromverteilung in Lithium-Ionen-Zellen. In Kapitel 3 wird der grundlegende Messaufbau vorgestellt und dessen Limitierungen ergründet. Die Inhalte des Kapitels wurden weitestgehend bereits im Artikel „*Direct measurement of current distribution in lithium-ion cells by magnetic field imaging*“, 2021, Journal of Power Sources [21] veröffentlicht. Kapitel 4 behandelt die Anwendung des Sensors zur Erkennung von Produktionsdefekten in Lithium-Ionen-Zellen und bezieht sich größtenteils auf die Publikation „*Defect detection in lithium ion cells by magnetic field imaging and current reconstruction*“, 2023, Journal of Power Sources [20].

Der dritte und letzte Abschnitt behandelt in Kapitel 5 und 6 die Messung der Zelldickenänderung. In Kapitel 5 wird der entwickelte Wirbelstromsensor (Eddy-Current-Sensor) ausführlich vorgestellt und validiert, die Inhalte wurden im Artikel „*New eddy-current sensor setup for high-resolution lithium-ion cell dilation measurements*“, 2023, IEEE Sensors Journal [18] veröffentlicht. Das präsentierte Sensorkonzept wird in Kapitel 6 in einem großen Array verwendet und erlaubt die ortsaufgelöste Analyse der Zelldickenänderung. Dieses Kapitel

untersucht insbesondere den Einfluss von verschiedenen Laderaten auf die zyklische Alterung und deren mechanische Auswirkungen. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Artikel *Spatially resolved degradation and inhomogeneity analysis of lithium-ion pouch cells using an array of eddy-current sensors*, 2024, Journal of Energy Storage [19] veröffentlicht.

In Abbildung 1.1 ist der Aufbau dieser Arbeit schematisch und grafisch dargestellt.

Abbildung 1.1 Aufbau der Arbeit.