

# Kontinuierliche Überwachung der Ausdehnung von Lithium-Ionen-Zellen mittels dielektrischer Elastomer Sensoren DES

*Johannes Ziegler<sup>1</sup>, Gerhard Domann<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, Neunerplatz 2, 97082 Würzburg, Deutschland*

## Zusammenfassung

Der Beitrag beschreibt die Entwicklung einer flächigen und weichen Sensorik, die in einem Batteriemodul zwischen Lithium-Ionen Batteriezellen platziert werden kann, um dort die Ausdehnung der Batteriezellen zu überwachen. Zum einen kann damit der Be- und Entladevorgang während des Betriebs überwacht werden, aber auch sicherheitskritische Zustände wie die permanente Ausdehnung der Zellen, welche zur Explosion führen kann, frühzeitig erkannt werden. Die dafür entwickelte Sensorfolie basierend auf dielektrischen Elastomer Sensoren (DES) wurde elektromechanisch charakterisiert und basierend darauf wurde eine direkte Umrechnung zur Messung der Ausdehnung in die Elektronik implementiert. Die Sensorfolie wurde zusammen mit einer kommerziellen Batteriezelle in einem Versuchsaufbau verspannt und einem langsamen Be- und Entladezyklus der Batteriezelle unterzogen. Die Sensordaten zeigen, dass die Ausdehnung während dieses Ladezyklus sehr präzise gemessen werden kann, selbst elektrochemische Vorgänge im Inneren der Batteriezelle lassen sich damit verfolgen.

**Keywords:** Lithium-Ionen-Batterie, Ausdehnungssensorik, Dielektrische Elastomersensoren DES, Elektroaktive Polymer EAP, Zustandsüberwachung.

## Einleitung und Motivation

Die Zustandsüberwachung von Lithium-Ionen-Zellen in Batteriepacks für Elektrofahrzeuge wird immer wichtiger, nicht nur im Hinblick auf die Sicherheit, sondern auch im Hinblick auf die vorausschauende Wartung und Recycling-Anwendungen der Batterie. Parameter, die bereits vom Batteriemanagementsystem (BMS) überwacht werden, sind – aus Sicherheitsgründen – die Temperatur des Batteriemoduls und elektrische Eigenschaften wie Zellspannung und Stromfluss für den Ladezustand. Um die Schnellladefähigkeit von Batterien zu erhöhen, ohne gleichzeitig eine vorzeitige Alterung zu provozieren, bedarf es eines intelligenten BMS, welches mittels zusätzlicher Sensordaten einzelne Zellen oder Zellverbände überwacht. Durch diese Überwachung kann die elektrische Spannung zwischen den Zellen während des Ladevorgangs besser ausbalanciert werden oder im Betrieb das gleichmäßige Entladen der Zellen sichergestellt werden. Aber auch im Hinblick auf die Alterung von Batteriezellen sind zusätzliche Sensorinformationen von großem Interesse. Während des Lebenszyklus von Lithium-Ionen Pouch-Zellen unterliegen diese einer stetigen Volumenänderung: Während des Ladevorgangs dehnen sich diese aus, da die Lithium-Ionen in die Zwischenschichten der

Graphit-Anode eingelagert werden. Beim Entladen wandern diese zurück in den Elektrolyten, und das Batterievolumen verkleinert sich wieder. Dieser dynamische Prozess wird im Falle einer Zellalterung von einer dauerhaften Volumenzunahme überlagert, welche zum Ausfall der Batterie oder im schlimmsten Fall zur Explosion der Zelle führen kann. Für diesen sicherheitskritischen Fall, aber auch um den Lade- und Entladevorgang besser überwachen zu können, ist eine Sensorik zur Ausdehnungsüberwachung im Betrieb von großem Interesse. Im Labormaßstab werden zur Ausdehnungsüberwachung Laser-Triangulatoren eingesetzt, welche allerdings viel Bauraum benötigen und damit für den mobilen Einsatz im Fahrzeug nicht geeignet sind.<sup>[1]</sup> Ziel dieser Studie ist es, eine Sensorik zur Messung der Batterieausdehnung im Betrieb zu entwickeln.

## Dielektrische Elastomer Sensoren

Dielektrische Elastomer Sensoren (DES) bestehen aus alternierenden, elektrisch leitfähigen und isolierenden Elastomer-Schichten, wodurch ein dehnbarer Kondensator realisiert werden kann. Wird die Geometrie dieses Kondensators verändert, so verändert sich auch dessen messbare elektrische Kapazität. Die grundsätzliche Darstellung einer 5-lagigen DES-Folie (Mindestkonfiguration) ist in Abb. 1 dargestellt. Sie beinhaltet zwei Elektroden,

welche durch ein Dielektrikum voneinander getrennt sind und zwei außen angebrachte Schutzschichten. Als Elastomer wurde ein Silikonelastomer basierend auf PDMS (Polydimethylsiloxan) verwendet. Durch die Verfügbarkeit von flüssigen Silikonvorstufen lässt sich das Material im unvernetzten Zustand sehr einfach zu dünnen Folien verarbeiten oder auch hin zu komplexen Strukturen abformen. Die hohe thermische und chemische Beständigkeit des Grundmaterials erlaubt den vielseitigen Einsatz von DES in verschiedenen Einsatzumgebungen

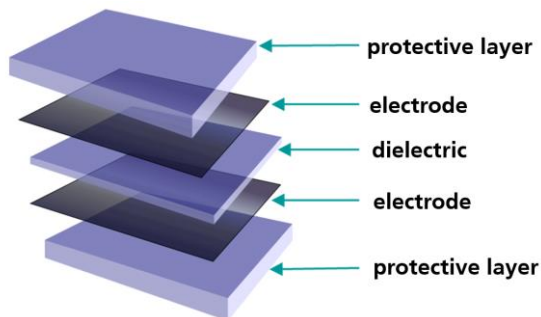


Abb. 1: Mindestkonfiguration eines Dielektrischen Elastomer Sensors (Folie) mit zwei Elektroden, einem Dielektrikum und zwei Schutzschichten

Durch den Einsatz von speziellen und angepassten Elastomerstrukturen, welche beidseitig auf der Sensorfolie angebracht werden, kann eine Kompression, welche senkrecht auf die Fläche einwirkt, in eine Dehnung der Sensorfolie umgewandelt werden, wodurch der Sensor eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Kompression aufweist.

Diese Art von Verformungssensor wurde im Rahmen der EU-Verbundprojekte SPARTACUS und PHOENIX weiterentwickelt, sodass eine flächige Sensorfolie entsteht, welche zwischen zwei Batteriezellen positioniert werden kann und dort gleichzeitig als mechanische Trennschicht dient. Durch den Einsatz einer vollflächigen Sensorfolie wird ein gleichmäßiger mechanischer Druck beim Einspannen der Batteriezellen im Batteriemodul realisiert, welcher sich vorteilhaft auf die Lebensdauer der Batterie auswirkt. Durch die Möglichkeit der Segmentierung von einzelnen Sensorfeldern auf der flächigen Sensorschicht ist es ebenfalls möglich die Ausdehnung der Batteriezelle ortsaufgelöst zu erfassen, ohne dabei punktuelle Druckstellen zu erzeugen. Die Steifigkeit der Sensorfolie kann entsprechend der Ausdehnung und dem gewünschten Vordruck im Batteriemodul in einem weiten Bereich eingestellt werden. Dazu kann zum

einen die Elastomerstruktur geometrisch oder die Shore Härte des Silikonmaterials angepasst werden.<sup>[2]</sup>

### Elektromechanische Charakterisierung der Sensorfolie

Die einzelnen Silikonschichten werden separat durch Rakeln und Abformen hergestellt und im Anschluss mit einem Silikonkleber zu einer Sensorfolie verbunden. Die Sensorfolie wird mechanisch auf eine Polyimid-Folie, welche mit Leiterbahnen bedruckt ist, geklebt. Jeder Sensorpunkt wird auch elektrisch mit dieser verbunden, wodurch die elektrischen Signale der acht Sensorpunkte über ein Flachbandkabel, welches an einer der kurzen Seiten angeschlossen wird, aufgenommen werden können. Als Messelektronik wird ein Teensy Mikrocontroller verwendet, welcher in der Lage ist, alle acht Signale gleichzeitig aufzuzeichnen. Abb. 2 zeigt die Sensorfolie inkl. der Zuordnung der acht Sensorpunkte und ihre Nummerierung. Die Größe der Sensorfolie orientiert sich an der Größe der verwendeten Batteriezelle, lässt sich aber auch individuell an andere Geometrien anpassen.

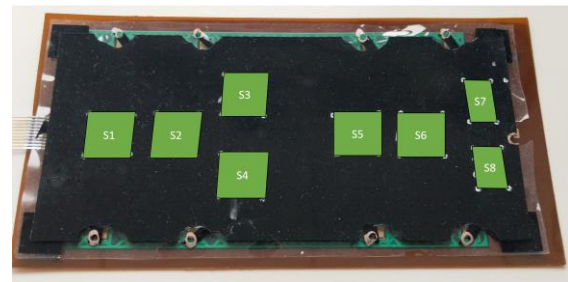


Abb. 2: Sensorfolie auf einem flex PCB Substrat inkl. der Kennzeichnung der Sensorpunkte S1 - S8

Zur elektromechanischen Charakterisierung wird jeder Sensorpunkt mehrfach auf 160 kPa Druck komprimiert und wieder entlastet. Gleichzeitig wird der Verformungsweg sowie die Kapazität erfasst. Abb. 3 zeigt exemplarisch die Verformung über die Kapazitätsänderung aller acht Sensorpunkte (501 – 508) bei mechanischer Belastung. Fertigungstechnische Toleranzen der Foliendicke sowie Ungenauigkeiten in der Nullpunktbestimmung zu Beginn der Messung sorgen für Abweichungen zwischen den einzelnen Sensorpunkten. Basierend auf diesen Messwerten wird für jeden Sensorpunkt eine Umrechnung (Polynom 5ten Grades) in den Mikrocontroller programmiert, wodurch dieser eine gemessene Kapazitätsänderung direkt in die Verformungsänderung des Sensorpunktes umrechnet und ausgibt.

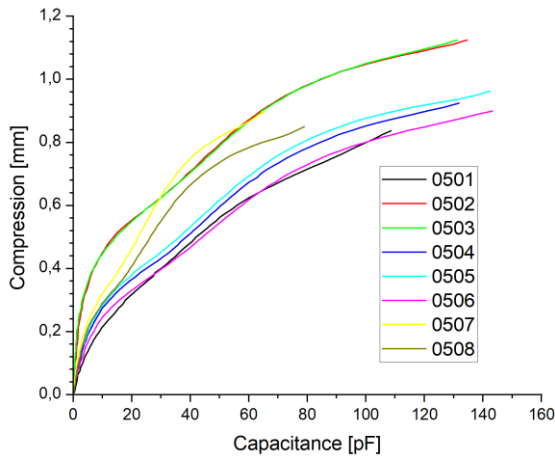


Abb. 3: Verformung in Abhängigkeit der Kapazitätsänderung für die 8 Sensorpunkte S1 - S8 (bzw. 501 – 508)

### Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau orientierte sich an der späteren Anwendung, in welcher mehrere Batteriezellen in einem Batteriemodul zusammengefasst und mit einer mechanischen Vorspannung versehen werden. Aus diesem Grund wurde die Batteriezelle zusammen mit der Sensorfolie und einem Temperatursensor (Pt100) zwischen zwei Aluminiumplatten verspannt. Zum Einstellen einer homogenen Vorspannung von 25 kPa wurden die Sensorsignale der Sensorfolie genutzt.

Durch diesen verspannten Versuchsaufbau wird sichergestellt, dass die Ausdehnung der Batteriezelle direkt in die Kompression der Sensorfolie übertragen wird.

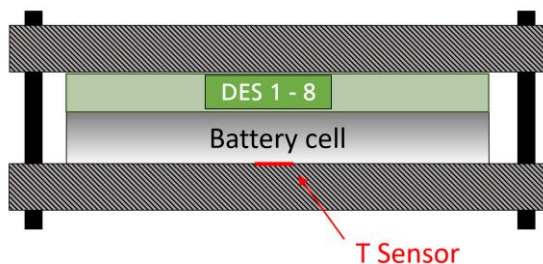


Abb. 4: Schematischer Versuchsaufbau: Batteriezelle, Sensorfolie und Temperatursensor werden in einem mechanischen Gehäuse mittels Schrauben verspannt (Schnittansicht, nicht maßstabsgetreu)

Für diesen Versuch wurde eine 12 Ah SLPB Batteriezelle der Firma KOKAM (Model Number: SLPB065070180) mit einer maximalen Ladespannung von 4,2 V verwendet, welche aus High Energy NMC Kathoden und Graphit Anoden besteht. Die Batteriezelle weist eine Dicke von 6,4 mm und die

Sensorfolie von ca. 2 mm auf. Der gesamte Versuchsaufbau wurde in einer Temperatorkammer platziert und der Versuch bei 25 °C durchgeführt.

### Messergebnisse und Interpretation

Das Versuchsprogramm beginnt mit einer kompletten Entladung der Zelle (nicht in den Messdaten enthalten), danach startet das eigentlich Messprogramm. Die Zellspannung wird mit Hilfe eines konstanten Stroms von 0,8 A (entspricht C/15) bis zu ihrem maximalen Wert von 4,2 V erhöht und damit die Batteriezelle geladen. Es folgt eine kurze Pausenphase von ca. 30 min, im Anschluss beginnt die Entladephase: Die Zellspannung wird wieder mit 0,8 A bis zur minimalen Spannung von 2,7 entladen. Dieser ganze Vorgang dauert insgesamt 30 h. Der Grund für die gewählte langsame Lade- und Entladegeschwindigkeit liegt in der gewünschten Temperaturkonstanz während der Messung. Temperaturänderungen im Inneren der Batterie, welche durch den Lade- und Entladevorgang entstehen, werden durch die äußere Temperierung bei 25 °C abgeführt. Dadurch werden die Sensorsignale nicht durch Temperatureinflüsse beeinträchtigt.

Der Anstieg und Abfall der Zellspannung ist in Abb. 5 oben dargestellt. Währenddessen werden kontinuierlich die Kompressionen der Sensorpunkte der Sensorfolie und die Temperatur aufgezeichnet, welche mittig und unten in Abb. 5 dargestellt sind. Von den acht Sensorflächen konnten die Signale der Sensoren zwei und drei leider nicht ausgewertet werden, weshalb diese in der Auswertung nicht dargestellt sind.

Während des Ladevorgangs werden Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten in die Graphit-Anode der Batterie eingelagert. Diese Einlagerung geschieht in verschiedenen elektrochemischen Phasen, welche durch kleine Stufen im Spannungsverlauf sichtbar sind. Im nahezu voll geladenen Zustand wird diese Zellausdehnung überlagert durch eine Kontraktion der NMC-Kathode, weshalb im komplett geladenen Zustand die Zellausdehnung üblicherweise wieder abnimmt.<sup>[3]</sup>

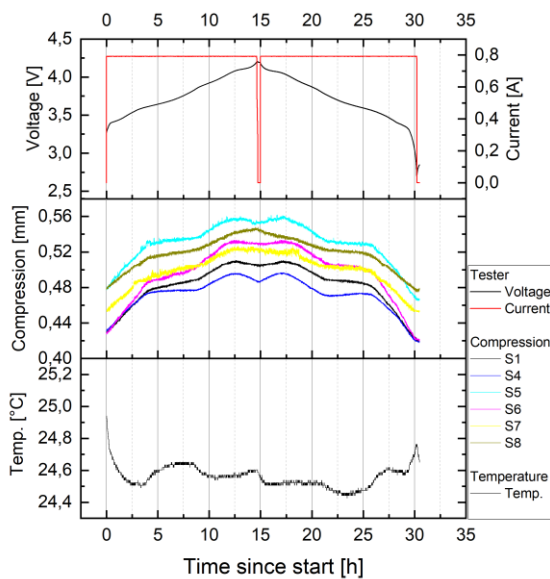


Abb. 5: Ergebnisse des Be- und Entladezyklus bei 0,8 A: Strom und Spannung der Batteriezelle über die Versuchslaufzeit (oben), zugehörige Sensor-signale umgerechnet in die Kompression (Mitte) und zugehörige Temperatur während der Messung (unten)

In den Signalen der Verformungssensoren lassen sich zumindest drei verschiedene Phasen erkennen: Zu Beginn des Ladevorgangs (0 – 4h) scheint sich die Batterie sehr schnell auszudehnen, weshalb die Signale recht schnell und homogen über die Fläche steigen. In der mittleren Phase des Ladevorgangs (4 – 10h) verlangsamt sich diese Ausdehnung, die Kurvensteigung der Sensor-kompression flacht etwas ab. In der dritten und letzten Phase des Ladevorgangs (10 -14 h) steigt die Sensorkompression wieder stärker und erfährt sogar ein relatives Maximum bei 12,5h. Im voll geladenen Zustand erfassen auch die Ausdehnungssensoren die Kontraktion der Kathode, weshalb hier ein relatives Minimum zu beobachten ist. Dass dieses weniger deutlich in den Sensorpunkten 7 und 8 sichtbar ist, könnte an der Randplatzierung der Sensoren liegen. Es ist möglich, dass die Kontraktion an diesen Stellen durch die Nähe zur daneben befindlichen Siegelnaht der Batterie-zelle eingeschränkt ist. Grundsätzlich zeigen die Messdaten, dass die Ausdehnung der Batterie-zelle während des Lade- und Entladevorgangs sehr genau verfolgt werden kann. Selbst die Kontraktion der Kathode im voll geladenen Zustand ist sichtbar. Während des Entladevorgangs ist ein gespiegeltes Verhalten der Ausdehnungssensoren zu beobachten.

Die Kompressionswerte am Ende des Entladevorgangs liegen allerdings bei den mittig platzierten Sensorpunkten (1, 4, 5, 6) ca. 10  $\mu\text{m}$  unterhalb der Werte zu Beginn des Ladevorgangs. Diese leicht erhöhte Kompression zu Beginn des Versuchs könnte mit der um 0,4 K erhöhten Temperatur und einer damit verbundenen vorliegenden thermischen Ausdehnung der Batteriezelle zu Beginn des Experiments zusammenhängen. Aus Experimenten zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals in einem derartig mechanisch verspannten System ist eine solche Abhängigkeit bekannt.

### Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Experiment zeigt eindeutig, dass mit Hilfe einer Sensorfolie basierend auf DES die Ausdehnung und Kontraktion einer Batterie-zelle während des Lade- und Entladevorgangs sehr präzise überwacht werden kann. Die Daten legen sogar nahe, dass ebenfalls elektrochemische Vorgänge innerhalb der Batterie durch die hohe Messgenauigkeit der Sensorfolie auswertbar sind. Damit ist diese Sensortechnologie nicht nur für einen mobilen Einsatz im Batteriemodul interessant, sondern auch zur Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge innerhalb der Batterie ergänzend zu einer Impedanzmessung nutzbar. Für eine mobile Anwendung ist auch der Einsatz von nur einer Sensorfolie für ein ganzes Batteriemodul möglich, welche die kumulierte Ausdehnung aller parallel verspannten Zellen überwachen kann. Dadurch lässt sich das Kosten/Nutzen-Verhältnis reduzieren. Die Anpassungsfähigkeit der DES-Technologie bezüglich Messbereich, Sensitivität und mechanischer Vorspannung ermöglicht den Einsatz in einem sehr weiten Anwendungsspektrum.

### Literaturnachweis

- [1] F. B. Spingler, W. Wittmann, J. Sturm, B. Rieger, A. Jossen, *Journal of Power Sources*, 393 152 (2018). Doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.095
- [2] J. Ziegler, D. Uhl, H. Böse, *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XXV*, SPIE 2023 - 2023, p. 28. Doi: 10.1117/12.2658246
- [3] S. Feiler, P. Daubinger, L. Gold, S. Hartmann, G. A. Giffin, *Batteries & Supercaps* 2023, 6. Doi: 10.1002/batt.202200518