

Partikeldetektion auf Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien mit laserangeregter Thermografie

Christian SPIESSBERGER *, Christoph TAMMER **

* edevis GmbH

** Fraunhofer IWU, Projektgruppe RMV

Kurzfassung. Die Bundesregierung fördert die Entwicklung leistungsfähiger Batteriesysteme im Rahmen des „Nationalen Entwicklungsplans Elektromobilität“. Eine Herausforderung ist dabei die Sicherstellung einer hohen Betriebssicherheit von Batteriezellen bei gleichzeitig hoher Effizienz. Die Sicherheit kann durch lose Partikel auf den Elektrodenoberflächen beeinträchtigt werden, die durch Schneid- oder Stanzprozesse entstehen. Diese Partikel können den Separator, also die Isolierschicht zwischen Anode und Kathode, beschädigen und damit zum Versagen der gesamten Zelle führen. Elektroden sollten daher vor dem Stapeln auf Partikel und Verunreinigungen geprüft werden. Da die Partikel meistens aus dem gleichen Material wie die Elektrodenbeschichtung bestehen, lässt sich im sichtbaren Spektralbereich ein ausreichender Kontrast zwischen Partikel und Elektrode nur schwer erreichen. Es hat sich gezeigt, dass aktive Thermografieverfahren, die im Infraroten arbeiten, tendenziell bessere Ergebnisse mit hohem Kontrast liefern. Dabei wird die Elektrodenoberfläche flächig mit einer optischen Anregungsquelle (Blitzlampen oder Laser) erwärmt. Lose Partikel erwärmen sich deutlich stärker als die Beschichtung, da die Wärme nicht in das unter der Beschichtung liegende Elektrodenmaterial abgeführt werden kann. Es entstehen aussagekräftige Ergebnisse, die einfach auszuwerten sind. Allerdings ist die Pixelauflösung von Wärmebildkameras im Vergleich zu Kameras im sichtbaren Spektralbereich begrenzt. Eine große Herausforderung ist daher das Erreichen einer ausreichenden Ortsauflösung innerhalb einer kurzen Taktzeit. Dies lässt sich durch schnelles Verfahren der Elektroden relativ zur Kamera und Anregung mit einer Laserlinienquelle erreichen. Die entstehenden Teilbilder werden automatisch zu einem Ergebnisbild zusammengesetzt, das dann ausgewertet wird. Der vorliegende Beitrag stellt hierzu Ergebnisse vor, die im Rahmen des Forschungsprojektes ProLIZ, einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekt, erzielt wurden.

Einführung

Die Erhöhung der Betriebssicherheit ist ein wichtiger Punkt bei der Entwicklung moderner Batteriesysteme. Auf Zellebene können lose Partikel auf den Elektrodenoberflächen, die durch Schneid- oder Stanzprozesse während des Herstellungsprozesses entstehen, die Sicherheit und Lebensdauer beeinträchtigen [1-2]. Eine Beschädigung der Isolierschicht zwischen Anode und Kathode (Separator) durch Partikel führt meist zum kompletten Versagen der gesamten Zelle. Der elektrisch isolierende Separator zwischen den Elektroden



weist typischerweise nur eine Dicke von ca. 15 – 30 µm auf. Insbesondere bei metallischen Partikelverunreinigungen ab dieser Größenordnung besteht die Gefahr einer Beschädigung (Durchstoßen) des Separators. Die Schädigung kann bei der Produktion oder erst später durch Vibrationen im Betrieb entstehen. Es kann dadurch zu einem elektrischen Kurzschluss und damit zum Defekt des gesamten Batteriemoduls kommen, im Extremfall sogar zum thermischen Durchgehen der Zelle.

Ein Prüfverfahren, das Partikel zuverlässig erkennt, bietet neben einer erhöhten Betriebssicherheit die Möglichkeit, Schneid- und Stanzprozesse zu optimieren und andere Quellen von Verunreinigungen zu identifizieren. Ein Beispiel wäre die Optimierung des Laserschneidprozesses, um bereits die Entstehung kritischer Partikel zu verhindern. Ebenfalls könnte die Wirksamkeit von Reinigungssystemen bewertet werden, indem die Elektroden vor und nach dem Reinigungsprozess charakterisiert werden.

Bisherige Ansätze zur lichtoptischen Inspektion von Batterieelektroden sind nicht in der Lage Partikelkontaminationen kleiner als 100 µm zu detektieren [3]. Der Grund hierfür ist in einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) zu suchen, da die Beschichtung der Elektroden ebenfalls überwiegend aus Partikeln besteht, die eine ähnliche Größe wie die zu detektierenden Fehler aufweisen.

Erste Versuche mit thermografischen Prüfverfahren zeigten, dass deutlich kleinere Teilchen detektiert werden können. Dabei werden die Partikel mit optischen Anregungsverfahren gezielt erwärmt. Die eingebrachte Wärme können die Partikel, im Gegensatz zur Beschichtung selbst, nicht über Wärmeleitung abführen. Es kommt zu einem hellen Aufleuchten der Partikel im Infrarotbild und damit zu einem sehr starken Kontrast zwischen Partikel und Umgebung. Dieser Beitrag beschreibt die grundsätzliche Vorgehensweise der Detektion von Partikeln mit Infrarotthermografie und geht auf die Realisierbarkeit der Prüfung innerhalb kurzer Taktzeiten ein.

Alle Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungsprojektes ProLIZ durchgeführt, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Karlsruher Institut für Technologie (Außenstelle Dresden) betreut wird.

1. Aktive Thermografie mit optischer Anregung

1.1 Optische Anregung in der zerstörungsfreien Prüfung

Aktive Thermografieverfahren werden immer dann eingesetzt, wenn große Flächen in kurzer Zeit auf oberflächennahe Fehler untersucht werden müssen. Dabei werden mit Halogenlampen, Blitzlampen oder Laser die zu untersuchenden Flächen erwärmt und der resultierende Wärmefluss ins Innere gemessen. Fehlstellen stören den Wärmefluss, wodurch sich ein charakteristisches Temperaturmuster an der Oberfläche ausbildet. Die Oberflächentemperatur wird mit einer Infrarotkamera erfasst und von einem Rechner ausgewertet. In Abbildung 1 ist dieses Funktionsprinzip für die Anregung mit Blitzlicht grafisch dargestellt.

Das typische Anwendungsspektrum optisch angeregter Thermografieverfahren reicht von der Prüfung faserverstärkter Komponenten im Luftfahrtbereich, über die Prüfung von Fügeverbindungen bis zur Qualitätssicherung von Beschichtungen [4-5].

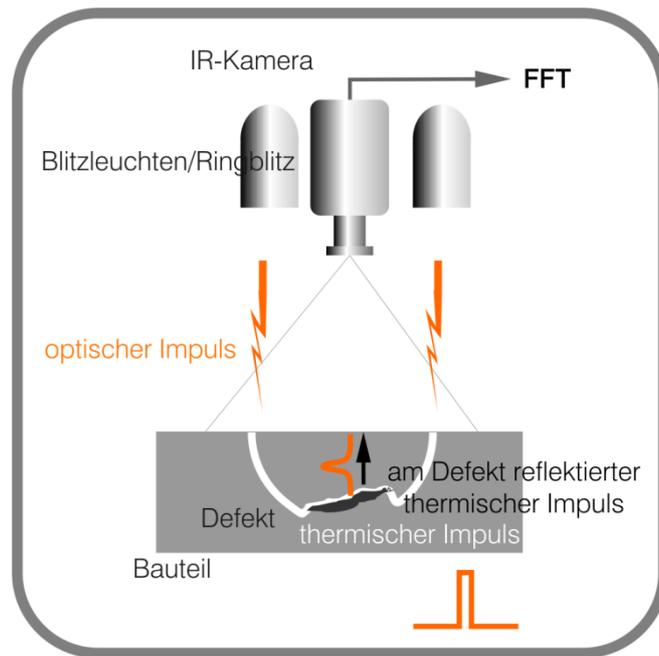


Abb. 1. Prinzip der optisch angeregten Thermografie mit Blitzlichtanregung

1.2 Anwendung auf die Partikeldetektion

Das beschriebene Messprinzip lässt sich in abgewandelter Form auch für die Partikeldetektion einsetzen. Da Verschmutzungspartikel nur locker auf der Oberfläche liegen, kann eingebrachte Wärme durch Wärmeleitung nur schlecht abgeführt werden. Kurz nach der Anregung (nach wenigen Millisekunden) kommt es zu einer deutlichen Erwärmung der Partikel im Vergleich zur Elektrodenoberfläche. Dieser Temperaturkontrast, der mit einer Infrarotkamera erfasst wird, bildet die physikalische Grundlage der durchgeführten Messungen.

2. Prüfkonzent und Messaufbau

2.1 Anregung mit Blitzlicht

Aufgrund der geringen Teilchengröße spielen sich die zu erfassenden Effekte im Bereich weniger Millisekunden nach dem Anregungspuls ab. Danach haben die Partikel ihre Wärme durch Strahlung und Konvektion wieder abgegeben und sind von der Elektrodenoberfläche nicht mehr zu unterscheiden. Aus diesem Grund müssen Anregungsquellen eingesetzt werden, die entweder schnell ein- und ausschaltbar oder gut fokussierbar sind.

Die Blitzlampe blitzt nur einmal zu einem bestimmten Zeitpunkt ab. Einige Millisekunden nach dem Blitz ist die Messung vorbei. Die Ortsauflösung aktueller Infrarotkameras (typischerweise 640 x 512 Pixel) reicht nicht dafür aus mit nur einer Messung die komplette Elektrode zu prüfen. Für eine flächendeckende Untersuchung müssten daher viele Einzelmessungen durchgeführt werden. Zwischen den Einzelmessungen müssten die Elektrode und die Kamera gegeneinander verschoben werden. Kurze Messzeiten lassen sich daher auf diesem Weg nicht erreichen.

2.1 Anregung mit Linienlaser

Besser geeignet ist die Anregung mit Lasern. Dabei wird die Elektrode schnell unter einer projizierten Laserlinie vorbeigeführt. Es handelt sich um eine pulsformige Anregung, die allerdings nicht zeitgleich auf der ganzen Elektrode, sondern entlang der Bewegungsrichtung zeitversetzt erfolgt. Aufgrund der hohen möglichen Bildwiederholraten moderner Thermografiekameras (über 1 kHz entlang einer Linie) wird eine hohe Ortsauflösung entlang der Bewegungsrichtung erreicht (Abbildung 2).

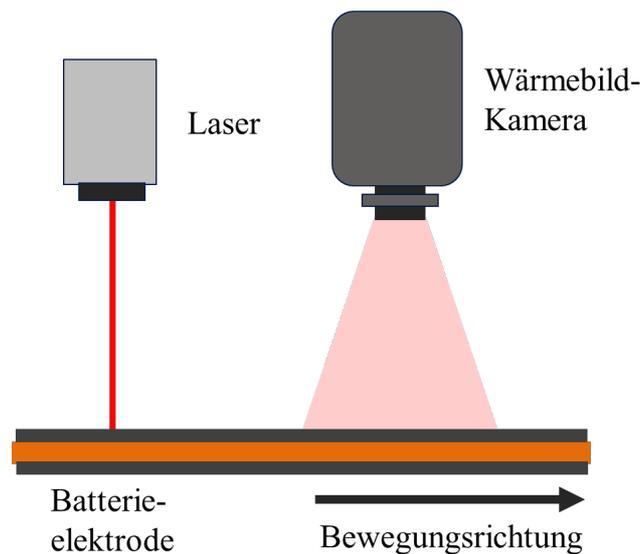


Abb. 2. Konzept der Partikeldetektion durch Projektion einer Laserlinie und Bewegung der Elektrode relativ zu Kamera und Laser.

Für die Messungen wurde eine stirlinggekühlte Kamera mit einer Auflösung von 640 x 512 Pixeln verwendet. Die Anregung erfolgte über einen Diodenlaser mit einer maximalen Leistung von 250 W. Über ein optisches Gitter wurde eine Linie (ca. 50 x 4 mm) auf die untersuchte Elektrode projiziert und die Elektrode unter dem Laser mit einer speziell dafür angepassten Kinematik hindurch bewegt.

3. Ergebnisse

2.1 Vorversuche mit Puls-Phasen-Thermografie

Wie weiter oben beschrieben reicht die Prüfgeschwindigkeit bei der Blitzthermografie für die gewünschten Taktzeiten nicht aus. Die Methode ist jedoch als Referenzverfahren geeignet, um die Grenzen des Verfahrens bzw. die erreichbare minimale Partikelgröße zu ermitteln. Bei ersten Vorversuchen wurden kontrastreiche Ergebnisbilder erzielt, die bereits Strukturen unterhalb der mit optischen Verfahren erreichbaren Nachweisgrenze von 100 μm zeigten (Abbildung 3).

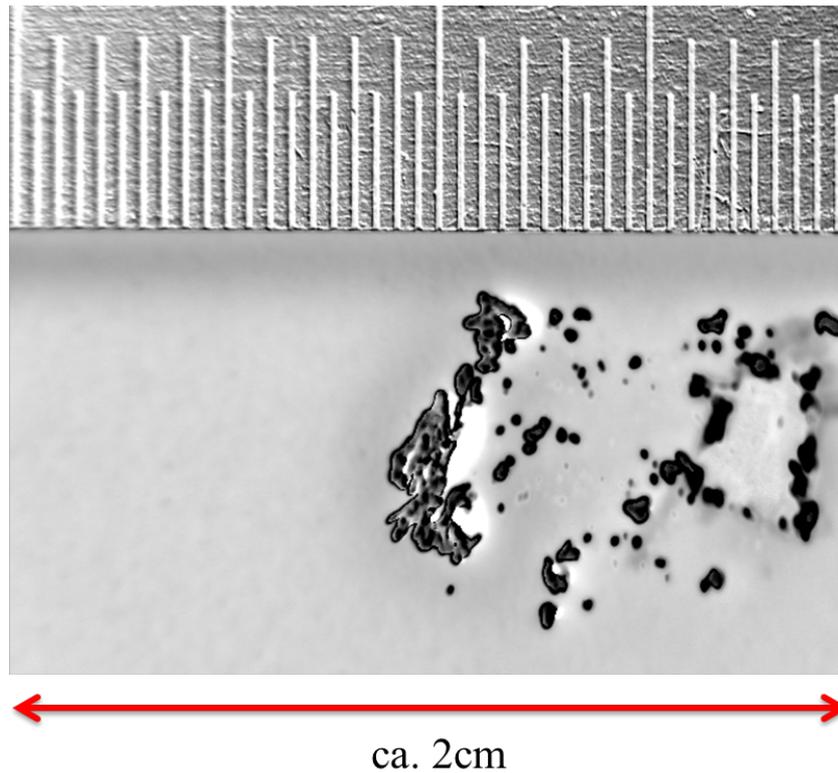


Abb. 3. Partikeldetektion mit Puls-Phasenthermografie.

2.2 Detektierbare Teilchengröße

Zentraler Punkt für die Verwertbarkeit der Projektergebnisse ist die kleinste nachweisbare Partikelgröße. Um diese zu bestimmen wurden Versuche mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) und einem Blitzthermografie-System durchgeführt. Um keine Teilchenbewegungen zu riskieren mussten die Messungen an demselben Ort durchgeführt werden. Da sowohl der verfügbare Laser inklusive Einhausung als auch das Laser-Scanning-Mikroskop nur mit sehr großem Aufwand transportierbar sind, wurden zur Anregung mobile Blitzlampen eingesetzt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4 dargestellt.

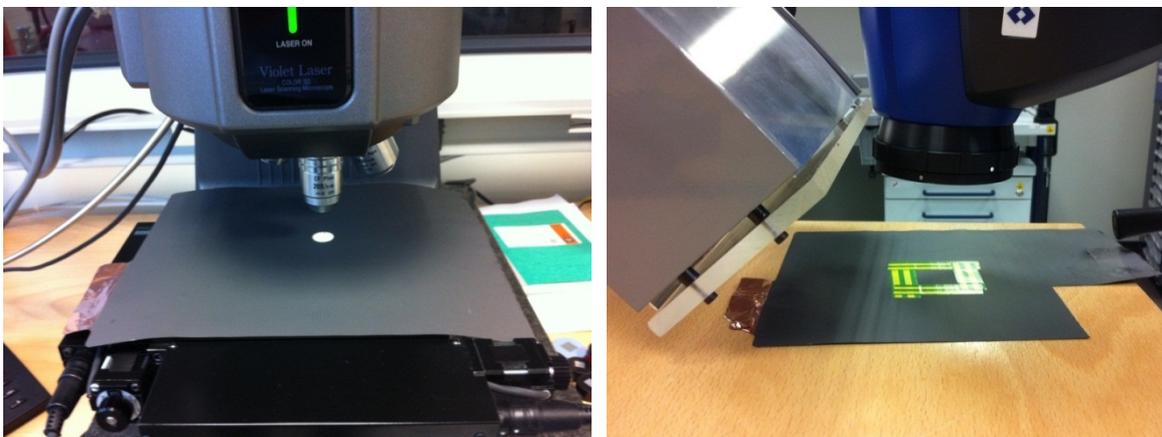


Abb. 4. Messaufbau zur Bestimmung der minimal detektierbaren Partikelgröße. Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (links) und Blitzthermografie (rechts).

Um Partikel zu simulieren wurde künstlicher Elektrodenabrieb auf die untersuchten Elektroden aufgebracht. Mit Blitzthermografie wurde anschließend großflächig nach Partikeln gesucht und auffällige Bereiche mit der Laser-Scanning-Mikroskopie inspiziert.

Abbildung 5 und 6 zeigen dieselbe Partikelgruppe, die jeweils mit Thermografie und Laser-Scanning-Mikroskopie untersucht wurde. Die beiden abgebildeten Partikel haben laut LSM eine Ausdehnung von ca. 15 μm bzw. 30 μm und eine Höhe zwischen ca. 20 μm und 30 μm . An vielen anderen Messungen konnte ebenfalls bestätigt werden, dass sich Partikel kleiner als 50 μm prinzipiell nachweisen lassen. Aus Abbildung 5 wird aber auch deutlich, dass das Signal-Rausch-Verhältnis grenzwertig ist und wesentlich kleinere Partikel sehr wahrscheinlich nicht mehr detektierbar sind.

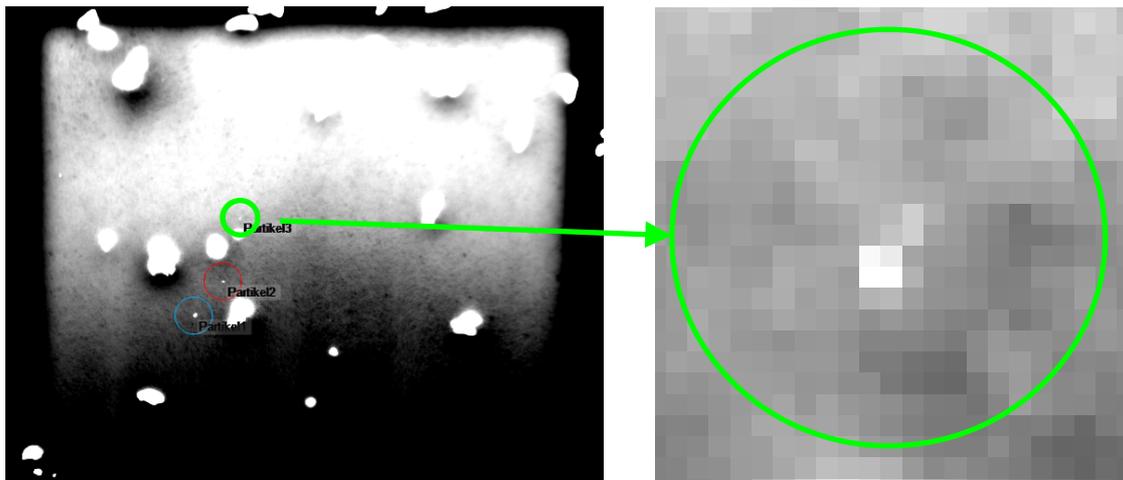


Abb. 5. Thermografiebild ca. 10 ms nach dem Beginn des Blitzes. Bildausschnitt links ca. 20 mm x 16 mm, rechts Vergrößerung des grün markierten Bereichs.

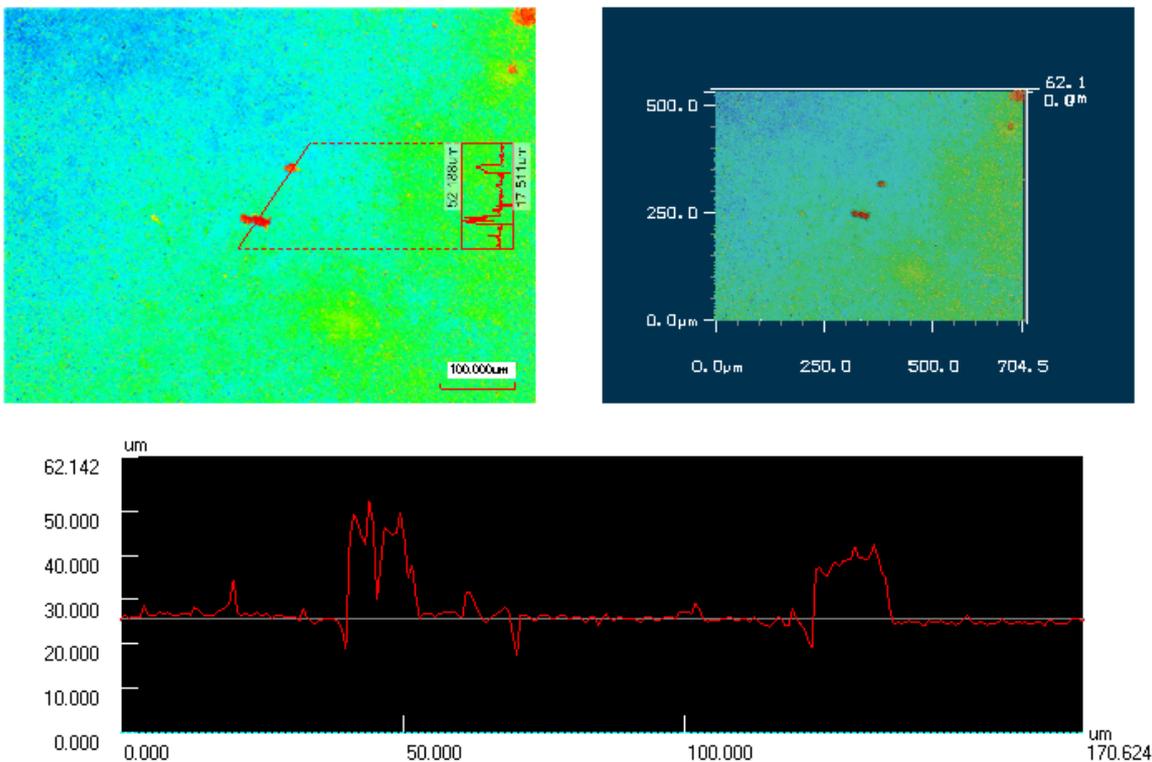


Abb. 6. Topografiebilder (oben) und Höhenprofil (unten) des grün markierten Bereichs von Abbildung 5 aufgenommen mit konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie.

2.3 Ergebnisse der Lasermessungen

Neben den Messungen zur Bestimmung der minimal nachweisbaren Partikelgröße mit Blitzthermografie wurden Messungen mit einem Diodenlaser als Anregungsquelle durchgeführt. Die Elektrode wurde dabei an der Thermografiekamera und dem Laser vorbei geführt und die entsprechende Filmsequenz aufgezeichnet.

In Abbildung 7 ist das Ergebnis der Messung einer etwa 20 cm langen Elektrode dargestellt, die auf einer Breite von ca. 5 cm in etwas mehr als 1 Sekunde geprüft wurde. Ein typisches Thermografiebild aus dieser Sequenz ist in Abbildung 7 auf der linken Seite zu sehen. Aus jedem der aufgezeichneten Bilder wurde jeweils eine Linie entnommen und zu einem einzigen Ergebnisbild zusammengesetzt (Abbildung 7, rechte Seite). Jede vertikale Linie im Ergebnisbild wurde zu einem anderen Zeitpunkt aufgenommen. Die Zeit zwischen Laseranregung und Aufnahme ist aber für jeden Bildpunkt identisch.

Im Ergebnisbild zeichnen sich die Partikel deutlich als helle Punkte ab. An den schwarzen Stellen in der Bildmitte fehlt die Beschichtung komplett. Der dunkle Streifen unten befindet sich außerhalb der Laseranregung.

Die Ergebnisbilder sind bei deutlich reduzierter Messzeit vergleichbar mit den Ergebnissen der Blitzthermografie. Eine Untersuchung, ob die detektierbare minimale Teilchengröße bei diesem Verfahren ebenfalls unter $50\ \mu\text{m}$ liegt, steht allerdings noch aus.



Abb. 7. Partikeldetektion mit Laseranregung entlang einer Linie (Prüfkonzept siehe Abbildung 2). Aus hunderten Einzelbildern (links) wird jeweils eine vertikale Linie entnommen und zu einem Ergebnisbild zusammengesetzt (rechts).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der vorliegende Beitrag beschreibt Ansätze zur Partikeldetektion auf Elektrodenoberflächen mit optisch angeregten Thermografieverfahren. Der Vergleich zwischen den Thermografieergebnissen und den Aufnahmen mit dem Laser-Scanning-Mikroskop weisen darauf hin, dass Partikel mit Größen bis $50\ \mu\text{m}$ nachweisbar sein sollten. Noch nicht untersucht wurde der Einfluss des Materials und der Form der Partikel. Diese Untersuchungen sind für den weiteren Projektverlauf geplant.

Um kurze Taktzeiten auf großen Flächen realisieren zu können ist die Blitzthermografie allerdings zu langsam. Daher wurde ein neues Prüfkonzept entwickelt, bei dem die Elektroden über eine mit einem Diodenlaser aufprojizierte Linie angeregt werden. Während der Messung werden die Elektroden an Laser und Kamera vorbeibewegt,

wodurch für jeden Punkt auf der Elektrode eine quasi-pulsförmige Anregung erreicht wird. Die ersten Ergebnisse waren vielversprechend und lieferten kontrastreiche Bilder. Derzeit wird an einer Kinematik mit verbesserter Geschwindigkeit und Präzision gearbeitet, mit der dann die Grenzen des Verfahrens (Taktzeit, minimale Teilchengröße) bestimmt werden sollen.

Im weiteren Verlauf des Projekts ist außerdem die Entwicklung eines physikalischen Modells geplant, das die Erwärmung bzw. Abkühlung der Partikel in Bezug auf Teilchenform, Teilchenart, Anregungsleistung und Laserwellenlänge beschreibt. Ein besseres Verständnis wäre hilfreich für die Optimierung der Messparameter auf bestimmte Teilchenarten und -größen.

4. Danksagung

Wir bedanken uns bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des Forschungsprojektes ProLIZ, in dessen Rahmen die vorgestellten Ergebnisse entstanden sind. Außerdem gilt unser Dank dem Projektträger KIT (Karlsruher Institut für Technologie, Außenstelle Dresden) für die hervorragende Betreuung und Unterstützung von ProLIZ.

Referenzen

- [1] J. Kurfer, M. Westermeier, C. Tammer, G. Reinhart: Production of large-area lithium-ion cells – Preconditioning, cell stacking and quality insurance, CIRP Annals – Manufacturing Technology 61, 2012, S. 1-4
- [2] A. Techel (Hrsg.): DeLIZ - Produktionstechnisches Demonstrationszentrum für Lithium-Ionen-Zellen : Ergebnisbericht zum Verbundvorhaben "Entwicklung neuer automatisierter Produktionsverfahren zur wirtschaftlichen Massenfertigung von hochenergetischen Lithium-Ionen-Zellen, Fraunhofer Verlag, Stuttgart, 2011, ISBN: 3-8396-0339-0, S. 77-82
- [3] M. Lehmköster: ISRA Vision - Coating Measurement & Defect Detection during production of Lithium-Ion electrodes, Vortrag im Rahmen des Fachforums der electrical energy storage (ees) 2012, 13.11.2012, <http://www.ees-munich.com/link/de/26766990/~/~nodeid/26450524>
- [4] T. Zweschper, A. Dillenz, C. Spießberger: Thermografische Prüfung von Luftfahrstrukturen – Möglichkeiten und Grenzen, lightweightdesign, Ausgabe 5/2011, S. 12 – 18
- [5] A. Schönberger, S. Virtanen, V. Giese, H. Schröttner, C. Spießberger: Non-destructive detection of corrosion applied to steel and galvanized steel coated with organic paints by the pulsed phase thermography, Materials and Corrosion (2010), 61, DOI: 10.1002/maco.201005918