Öffentlicher Abschlussbericht im BMBF Projektcluster Analytik/Qualitätssicherung (AQua)

Vorhabenbezeichnung:	
AnaLiBa – Analytik an Lithium-Ionen-Batterien	
Zuwendungsempfänger: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) Fachgebiet Elektrochemische Materialentwicklung, Helmholtzstr. 8, 89081 Ulm	**Förderkennzeichen** 03XP0347C
Projektleiter PD Dr. rer. nat. Thomas Waldmann	**Berichtszeitraum** 01.01.2021 - 30.06.2024

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Abschlussbericht

1.1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

1.2. Zielsetzung

Im Projekt AnaLiBa wurde am ZSW eine Methode zur Untersuchung der Gasbildung in Li-Ionen-Zellen während sicherheitsrelevanter Tests im Accelerating Rate Calorimeter (ARC) mittels online-Massenspektrometrie (MS) entwickelt. Die neue ARC-MS Methode wurde auf verschiedene Zelltypen angewendet um tieferen Einblicke in den Thermal Runaway (TR) zu erlangen mit dem Ziel das Sicherheitsverhalten zu verbessern und sicherheitsrelevante Vorgänge möglichst frühzeitig zu erkennen.

1.3. Zellauswahl

In den Projekten CharLiSiKo, MiCha und AnaLiBa wurden kommerzielle Zellen beschafft, grundcharakterisiert und untereinander ausgetauscht. In Übereinstimmung mit der beim AQua-Cluster-Kickoff präsentierten Zielzellchemie (Si/C, NMC811) ausgewählt. Die Beschaffung und Verteilung der Benchmarkzellen wurde vom ZSW koordiniert. Vom ZSW wurden weiterhin 3.3 Ah Pouchzellen beschafft und teilweise an die Projektpartner weitergegeben. Eine Grundcharakterisierung mittels Mittelwerten und Standardabweichungen der Zellmassen, Ruhespannungen und Innenwiederstände am ZSW ergab eine hohe Homogenität innerhalb der jeweiligen Charge für die 21700- und Pouchzellen und damit eine grundsätzliche Eignung der Zellen für weitere Tests im Projekt AnaLiBa.

1.4. Methodenentwicklung ARC-MS mit weiteren Sensoren

Abbildung 1 zeigt einen im Projekt am ZSW erarbeiteten Aufbau für eine neue Multisensor-ARC-Methode. In diesen Messungen wurden Pouchzellen mittels Accelerated Rate Calorimetry (ARC) vermessen und mit mehreren Messsystemen („Multisensor-ARC-Methode“) simultan Daten aufgenommen. Zu den Sensoren gehören

1) Gasmessung mittels Massenspektrometer (MS) in der Umgebung der Zelle

2) Temperaturmessung an der Zelloberfläche zur Regelung des ARC

3) Audiomessung zur Feststellung der Zeitpunkte von Venting und Explosion

4) Zellspannungs- und Innenwiderstandsmessung

5) Ultraschallmessung in Zusammenarbeit mit dem Projekt MiCha

6) Messung der zellinternen Gaszunahme mittels Dehnungsmessstreifen (DMS)

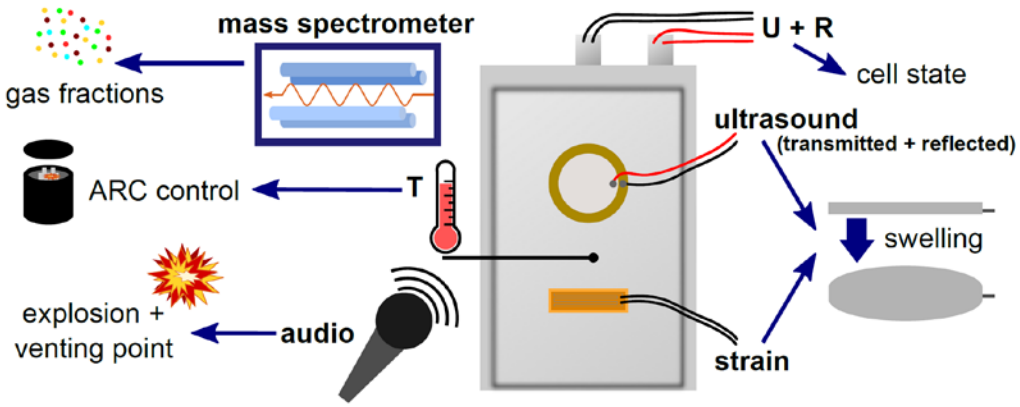

Abbildung 1 Multisensor-ARC-Methode für Pouchzellen. Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

Der Aufbau der Sensoren auf der Pouchzelle ist in Abbildung 2a,b dargestellt. Der Zustand nach ARC-Tests wurde ebenfalls für alle Zellen photographisch dokumentiert und ist exemplarisch in Abbildung 2c-e dargestellt.

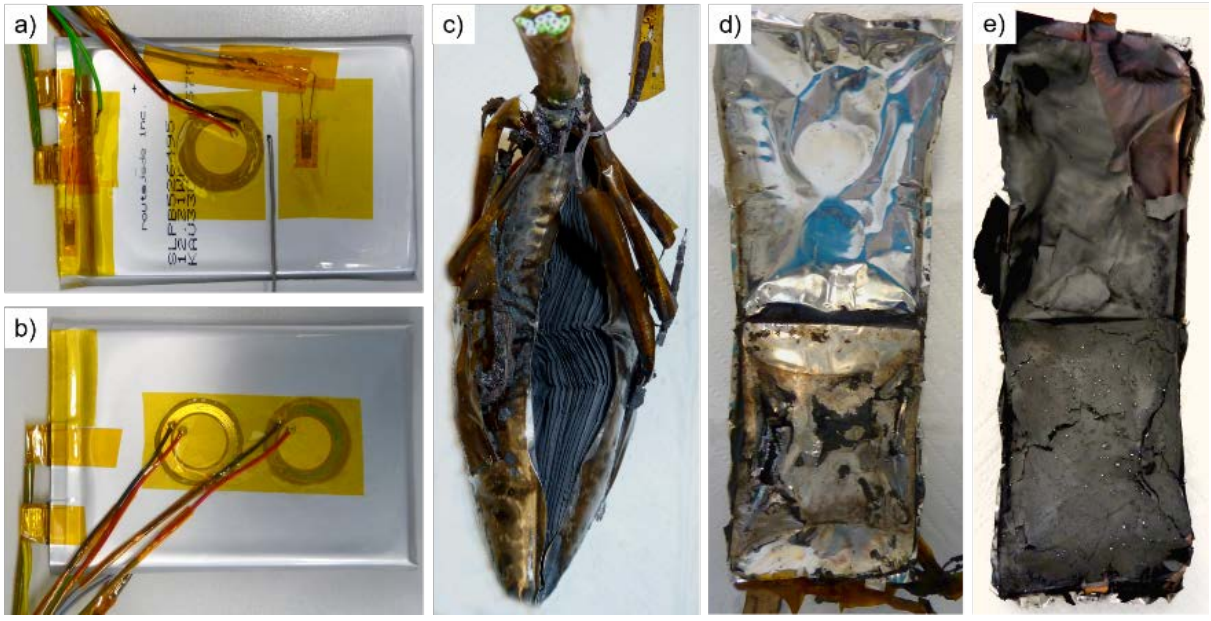

Abbildung 2 a,b) Pouchzelle mit Sensoren vor und c-e) nach ARC-Test. Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

Abbildung 3 zeigt exemplarisch einen Verlauf eines Multisensor-ARC-Experiments. In herkömmlichen ARC-Experimenten werden nur die Daten in Abbildung 3a aufgezeichnet. Die zusätzlichen Daten in Abbildung 3b-i werden mit den zusätzlichen Sensoren möglich. Es ist zu erkennen, dass diese Sensoren charakteristische Änderungen zeigen, die bei wichtigen Zeitpunkten miteinander übereinstimmen. Dies ist in einigen Fällen nicht auf den ersten Blick ersichtlich und wurde erst durch Korrelationen aufgefunden (siehe unten).

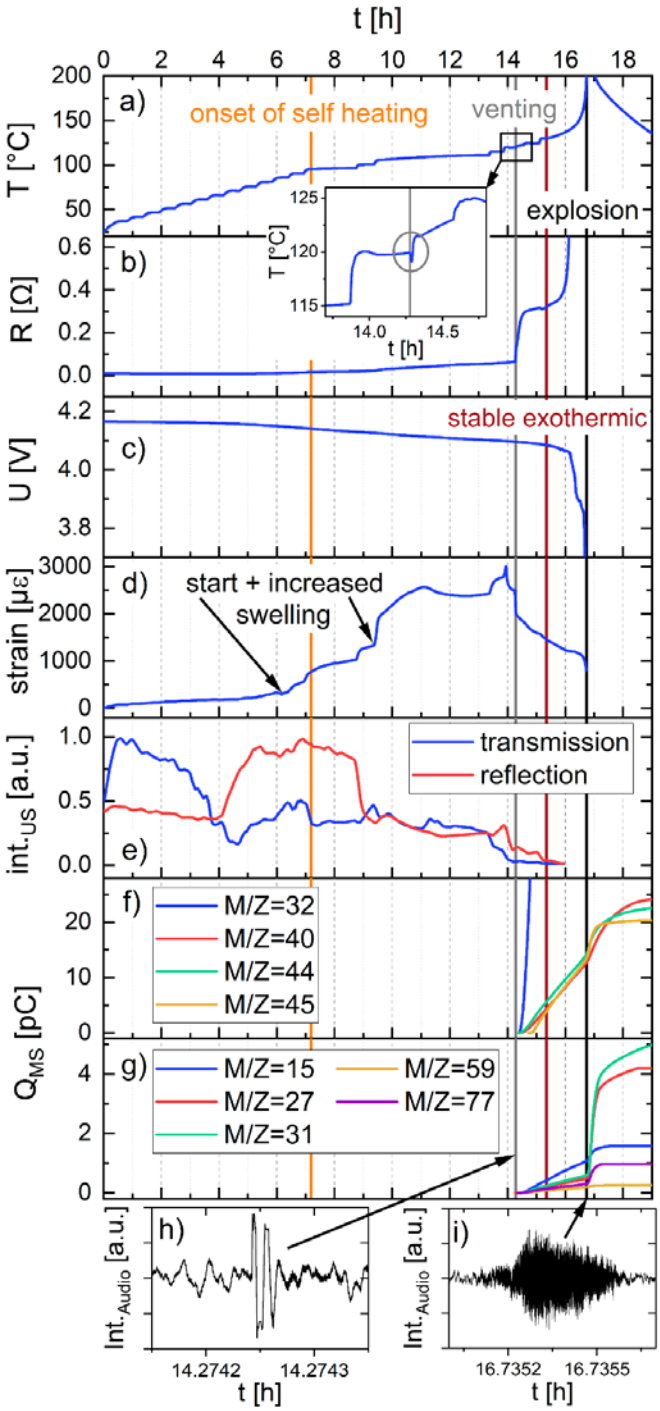

Abbildung 3 Exemplarische Multisensor-ARC-Messung an einer Pouchzelle. Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

Um den Einfluss des Hauptalterungsmechanismus auf die Zellsicherheit zu ermitteln, wurden Pouchzellen gealtert. Die Kapazitätsabnahmekurven für die Alterungen bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen sind in Abbildung 4a gezeigt. Aus den Steigungen r von Abbildung 4a erhält man den Arrheniusplot in Abbildung 4b über

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{k_\mathrm{B} T}\right).$$

Der Arrheniusplot zeigt ein typisches Minimum [2–5], das bei den Pouchzellen (3.3 Ah) für einen Ladestrom von 3 A (≈ 0.9 C) bei 25 °C liegt.

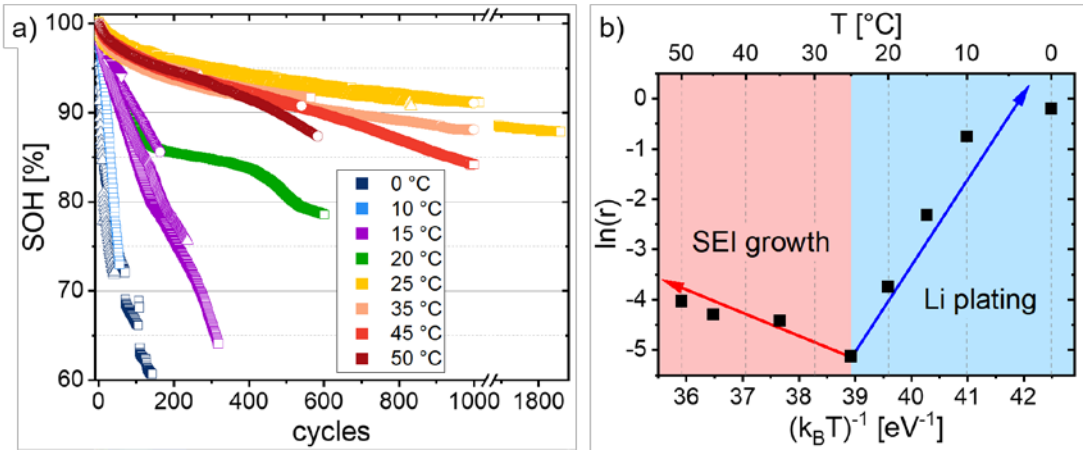

Abbildung 4 a) Alterung von Pouchzellen bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen mit Vollzyklen bei 3 A Lade- und Entladestrom. b) Arrheniusplot erstellt auf (a). Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

Das Minimum in Abbildung 4b deutet in Übereinstimmung mit Post-Mortem-Analysen auf eine Änderung im Hauptalterungsmechanismus von hohen Temperaturen (SEI-Wachstum) zu Li-Abscheidungen auf den Anoden bei niedrigen Temperaturen hin [2–5].

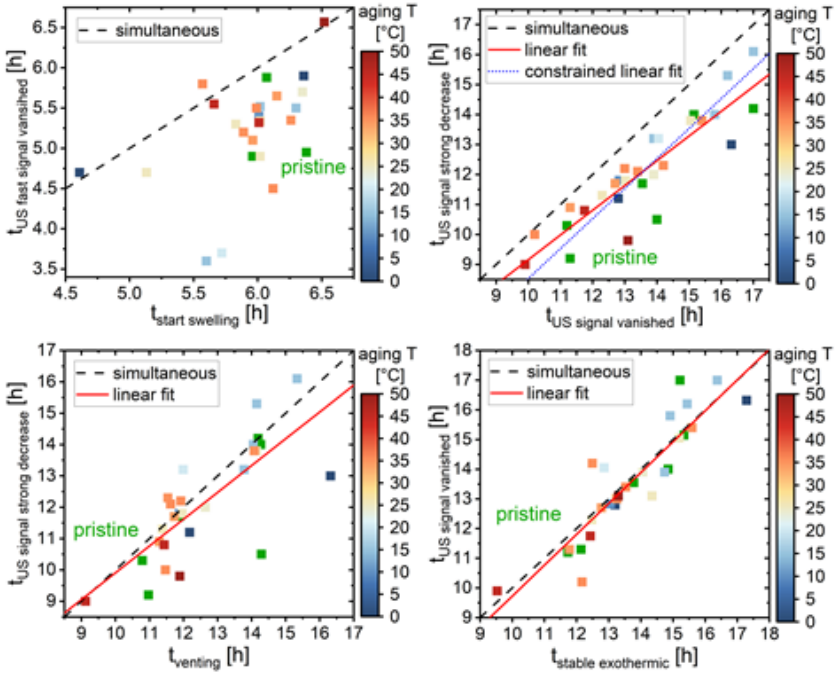

Abbildung 5 Exemplarische Korrelationen von Messwerten (insbesondere Ultraschall) aus Multisensor-ARC-Messungen. Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

In ARC-Tests wurden bei unterschiedlichen Temperaturen gealterte Pouchzellen getestet und die einzelnen Sensormesswerte miteinander korreliert (Abbildung 5). Die dabei gefundenen Korrelationen sind in Tabelle 1 dargestellt. Es zeigte sich beispielsweise, dass Gasbildung in Pouchzellen zuverlässig mit einem ausgeklebten DMS ermittelt werden kann. Das Venting kann dagegen mit fast allen Sensoren detektiert werden, wohingegen das Schmelzen des Separators am Anstieg des Innenwiderstand der Zellen und an der Zellspannung sichtbar ist. Die neu entwickelte Methode liefert also Ansatzpunkte, sicherheitskritisches Verhalten von Pouchzellen frühzeitig zu erkennen.

Tabelle 1 Gefundene Korrelationen zwischen den Sensormesswerten der neuen Multisensor-ARC-Methode [1].

		Sensor						
		Temperatur	Widerstand	Spannung	DMS	Ultraschall	MS	Audio
Ereignis	Start Zellgasung		x		x	(x)		
	Verstärkte Zellgasung				x			
	Begin Self-Heating	x						
	Venting	x	x		x	x	x	x
	Stabil exotherm	x				x		
	Separator Schmelzen		x	x				
	Explosion	x		x			x	x

Der Zusammenhang zwischen der Umgebungstemperatur während der Alterung (Farbe der Datenpunkte) und den sicherheitskritischen Prozessen, die während des TR (Temperaturachse links) in den Pouchzellen stattfinden, sind in Abbildung 6 dargestellt. Mit aufsteigender Zelltemperatur im ARC-Experiment (von unten nach oben in Abbildung 6) finden folgende Prozesse statt:

1) Gasbildung in den Zellen

2) Venting der Zellen, Austritt hauptsächlich von Elektrolyt

3) Anhaltende exotherme Reaktion (‚stable exothermic')

4) Schmelzen des Separators

5) Thermal Runaway

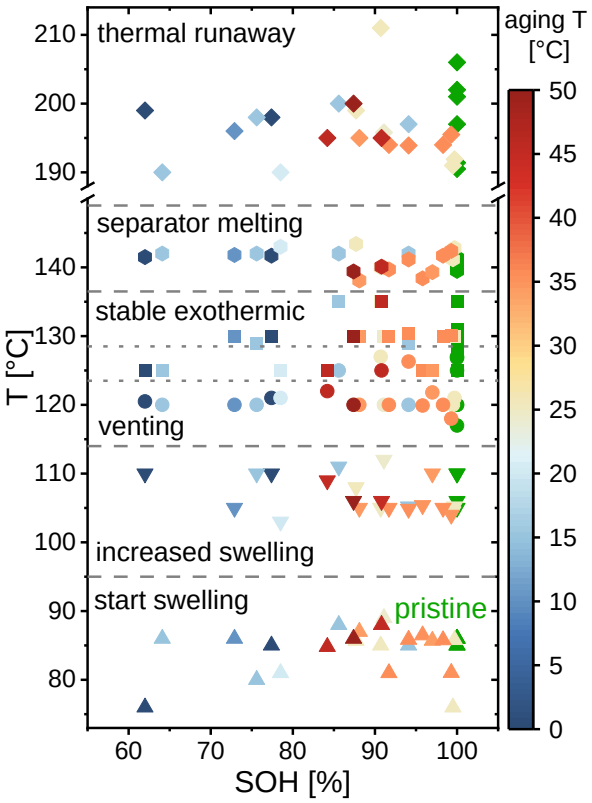

Abbildung 6 Zusammenhang zwischen Alterungstemperatur und sicherheitsrelevanten Prozessen während des TR von Pouchzellen. Die Farbe der Datenpunkte entspricht der Alterungstemperatur (Farbachse rechts), Neuzellen sind grün dargestellt. Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

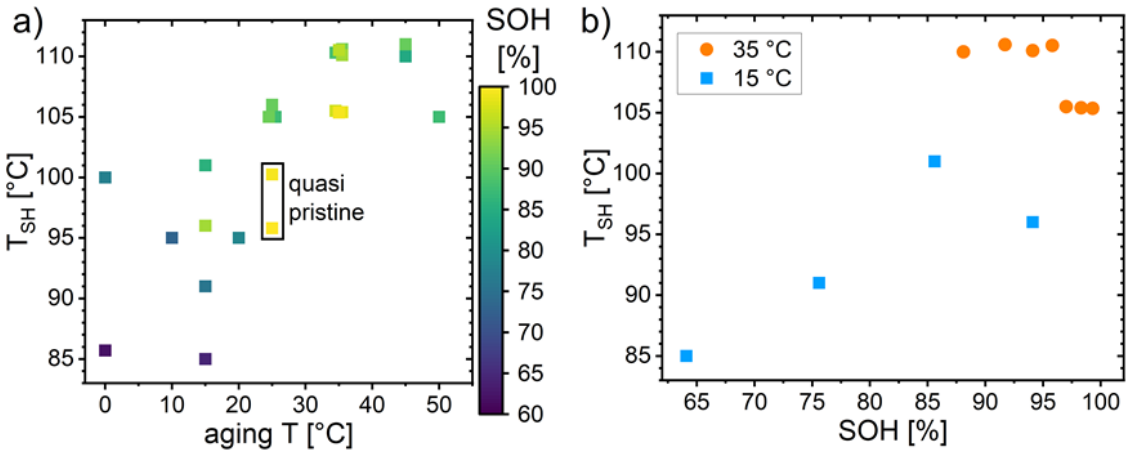

Abbildung 7 Beginn des ersten Self-Heatings von gealterten Zellen in Abhängigkeit der Alterungstemperatur und des SOH. Reproduced from [1] with permission, CC-BY.

Einen Einblick in die Änderung der thermischen Zellsicherheit in Abhängigkeit des Hauptalterungsmechanismus gibt Abbildung 7. Sichereres Verhalten wird beispielsweise bei höheren Werten des Beginn des Self-Heating (T_{SH}) erwartet. In Abbildung 7a sieht man, dass niedrigere Temperaturen während der Alterung (Hauptalterungsmechanismus Li-Abscheidung auf Anoden, vgl. Abbildung 4b) eher zu

unsicherem Verhalten führt. Dieser Trend ist konsistent mit früheren Ergebnissen mit Rundzellen [6,7], jedoch in diesen Messungen mit Pouchzellen weniger stark ausgeprägt. Im Gegensatz hierzu haben Neuzellen und insbesondere bei hohem Temperaturen gealterte Zellen höhere T_{SH}-Werte, werden also tendenziell mit der Alterung sicherer. Abbildung 7b zeigt, dass dieses Verhalten für tieftemperaturgealterte Zellen mir niedrigerem SOH tendenziell stärker wird.

Diese Ergebnisse wurden vom ZSW als Paper [1] sowie auf mehreren Tagungen veröffentlicht (siehe Tabelle 2).

1.5. Kurzzusammenfassung der Ergebnisse

Benchmarkzellen im Format 21700 und Pouchzellen wurden vom ZSW beschafft. Vortests zeigten, dass diese grundsätzlich für weitere Tests geeignet waren. Durch das ZSW wurde sichergestellt, dass in den Projekten AnaLiBa, MiCha und CharLiSiKo Zellen aus der gleichen Produktionscharge vorhanden waren um eine Vergleichbarkeit und die damit verbundenen Synergieeffekte zwischen den Projekten sicherzustellen. Die Zellchemie der 21700-Zellen wurde am ZSW in den Projekten MiCha und CharLiSiKo durch Post-Mortem-Analysen ermittelt und den Projektpartnern in AnaLiBa zur Verfügung gestellt. Als Hauptmethode um Zellen in den Thermal Runaway (TR) zu bringen wurde am ZSW Accelerating Rate Calorimetry (ARC) verwendet.

Am ZSW wurde eine Multisensor ARC-Methode erarbeitet, die es erlaubt den TR mit mehreren Messverfahren simultan zu verfolgen. Besonders die Kombination mit Ultraschallsensoren (Kooperation mit Projekt MiCha), Dehnungsmessstreifen sowie Massenspektrometrie (MS) scheint hier vielversprechend. Diese neu entwickelte Methode liefert Ansatzpunkte, sicherheitskritisches Verhalten von Pouchzellen frühzeitig und mit Low-Cost-Sensoren zu erkennen. Diese Ergebnisse wurden vom ZSW als Paper [1] und auf Tagungen veröffentlicht.

ARC-MS Messungen mit neuen und gealterten Benchmarkzellen (mit und ohne Lithium-Plating) bei unterschiedlichen SOCs ergaben als vorherrschende Gase vor allem verdampfende organische Lösungsmittel (DMC) aus dem Elektrolyten und Zersetzungsprodukte (C_2H_4, CO_2 und POF_3).

Eine eingehende Betrachtung der Projektergebnisse führte zu Workflows für ARC-MS-Messungen mit Neuzellen und gealterten Zellen. Besonders wesentliche Aspekte sind (wenn möglich) die Einhaltung von max. 2 h als Wartezeit zwischen dem Ende der Zyklisierung unter Lithium-Platingbedingungen und dem ARC-Test, Reproduktion mit mindestens 2 Zellen unter gleichen Bedingungen und die Definition dieser Bedingungen für einen bestimmten Test. Die genauen Bedingungen sind von Zelltyp zu Zelltyp unterschiedlich und müssen für jeden Fall individuell gemäß Datenblatt festgelegt werden.

Die Hauptergebnisse des Projekte wurden veröffentlicht (siehe Tabelle 2). Ein Poster wurde mit einem Posterpreis ausgezeichnet.

1.6. Veröffentlichungen aus dem Projekt

Tabelle 2 Veröffentlichungen des ZSW im Projekt AnaLiBa

Typ	Eingereicht/veröffentlicht bei	Titel
Poster	UECT 2021, Ulm	On-line gas detection during the thermal runaway of Li-Ion cells by coupling the mass spectrometer and external sensors with ARC
Poster mit eingeladenem Kurzvortrag	Batterieforum 2022, online	Novel coupling of ARC with mass spectrometer for online gas detection during the thermal runaway of commercial Li-ion cells
Vortrag	Kraftwerk Batterie 2022, Münster	On-line gas detection during thermal runaway of Li-ion cells by coupling ARC with a mass spectrometer and external sensors
Vortrag	TEESMAT Winter School 2022, Grenoble	On-line gas detection during thermal runaway of Li-ion cells by coupling ARC with a mass spectrometer and external sensors
eingeladener Vortrag	MRS Spring Meeting 2022, online	On-line gas detection during the thermal runaway of Li-ion cells by ARC-MS
Poster	AQua-Industrietag 2022, München	ARC-Test von Li-Ionen Pouchzellen mit verschiedenen Sensoren zur Sicherheitsüberwachung
Poster	AQua-Industrietag 2022, München	Gas collection and analysis in Lithium-Ion-Batteries using

		Accerelating Rate Calorimetry and Gas Chromatography – Mass Spectrometry Methods
Paper	J. Power Sources 570 (2023) 233046. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233046 [1]	Change of safety by main aging mechanism – A multi-sensor accelerated rate calorimetry study with commercial Li-ion pouch cells
Poster	Kraftwerk Batterie 2023, Aachen	Influence of temperature dependent aging mechanism on the safety behavior of Li-ion pouch cells
Poster	Kraftwerk Batterie 2023, Aachen	ARC-MS study for commercial 21700 lithium-ion cells: state of charge effect
Vortrag	243th ECS Meeting, Boston 2023	Safety evaluation of temperature-dependent aging mechanisms of Li-ion batteries using ARC tests with multiple online sensors
Poster	243th ECS Meeting, Boston 2023	How Cyclic Aging at Different Temperatures Affects Safety of Li-Ion Pouch Cells
Poster	UECT 2023, Ulm	Insights into the applications of mass spectrometry for lithium ion batteries: performance and safety aspects
Poster	AQua-Industrietag 2023	How Cyclic Aging at Different Temperatures Affects Safety of Li-Ion Pouch Cells

eingeladener Vortrag	4th International Battery Safety Workshop (IBSW) 2023, Ulm	Safety Behavior of Aged Li-ion Cells – Effects of main Aging Mechanism and Multi-Sensor Detection
Poster	4th International Battery Safety Workshop (IBSW) 2023, Ulm	ARC-MS study for commercial 21700 lithium-ion cells: state of charge effect
Poster	4th International Battery Safety Workshop (IBSW) 2023, Ulm	Exploring safety and critical temperatures in Li-ion Pouch cells with Multi-Sensor Accelerating Calorimetry Tests
Paper	J. Power Sources 594 (2024) 233948, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233948 [9]	Temperature-Driven Path Dependence in Li-Ion Battery Cyclic Aging
eingeladener Vortrag	AABC 2023, San Diego, USA	How Temperature Affects Safety and Lifetime of Li-Ion Batteries
eingeladener Vortrag	Battery Safety Summit 2023, Tysons Corner, USA	Insights into the detection of gas emissions from Lithium-Ion Batteries using mass spectrometry
Vortrag	Battery Experts Forum 2023, Darmstadt	Li-ion Battery Safety: Effect of Aging Temperature
Poster	Batterieforum Deutschland 2024, Berlin	Cycling Temperature Path Optimization for Enhanced Second-Use Performance of Li-Ion Batteries
Poster	Batterieforum Deutschland, Berlin, 3. Posterpreis	Li-Plating – An Aging Mechanism to be avoided in 2nd-Life Applications

Vortrag	Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) 2024, Berlin	Investigation of Li depth profiles in Si/graphite anodes from Li-ion battery cells via NDP and GD-OES
Poster	Kraftwerk Batterie 2024, Münster	Insights into the detection of gas emissions from lithium ion batteries using mass spectrometry
Poster	Kraftwerk Batterie 2024	Temperature-Driven Path Dependence during cyclic aging of Li-Ion Batteries
Vortrag	Kraftwerk Batterie 2024	Safety Assessment of Lithium Plating in lithium-ion batteries for use in Second-Life Applications
Paper	Submitted 2024	A comprehensive study of the effects of aging and state of charge on the safety of high-Ni NMC 21700 Li-ion batteries

1.7. Referenzen

[1] M. Feinauer, A.A. Abd-El-Latif, P. Sichler, A. Aracil Regalado, M. Wohlfahrt-Mehrens, T. Waldmann, Change of safety by main aging mechanism – A multi-sensor accelerating rate calorimetry study with commercial Li-ion pouch cells, J. Power Sources 570 (2023) 233046. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233046.

[2] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study, J. Power Sources 262 (2014) 129–135. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.

[3] G. Kucinskis, M. Bozorgchenani, M. Feinauer, M. Kasper, M. Wohlfahrt-Mehrens, T. Waldmann, Arrhenius Plots for Li-ion Battery Ageing as a Function of Temperature, C-rate, and Ageing State – An Experimental Study, J. Power Sources 549 (2022) 232129. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232129.

[4] M. Bozorgchenani, G. Kucinskis, M. Wohlfahrt-Mehrens, T. Waldmann, Experimental Confirmation of C-Rate Dependent Minima Shifts in Arrhenius Plots

of Li-Ion Battery Aging, J. Electrochem. Soc. 169 (2022) 030509. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac580d.
[5] T. Waldmann, M. Kasper, M. Wohlfahrt-Mehrens, Optimization of Charging Strategy by Prevention of Lithium Deposition on Anodes in high-energy Lithium-ion Batteries – Electrochemical Experiments, Electrochimica Acta 178 (2015) 525–532. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.056.
[6] T. Waldmann, J.B. Quinn, K. Richter, M. Kasper, A. Tost, A. Klein, M. Wohlfahrt-Mehrens, Electrochemical, Post-Mortem, and ARC Analysis of Li-Ion Cell Safety in Second-Life Applications, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A3154–A3162. https://doi.org/10.1149/2.0961713jes.
[7] T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells, Electrochimica Acta 230 (2017) 454–460. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.036.
[8] A.A. Abd-El-Latif, P. Sichler, M. Kasper, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, Insights Into Thermal Runaway of Li–Ion Cells by Accelerating Rate Calorimetry Coupled with External Sensors and Online Gas Analysis, Batter. Supercaps 4 (2021) 1135–1144. https://doi.org/10.1002/batt.202100023.
[9] M. Feinauer, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Hölzle, T. Waldmann, Temperature-driven path dependence in Li-ion battery cyclic aging, J. Power Sources 594 (2024) 233948. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233948.