Abschlussbericht FormEL – Teil I: Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung: FormEL – Ermittlung von Prozess-Qualitäts-Beziehungen der Formierung und des End-of-Line Tests zur funktionsintegrierten Gesamtprozessoptimierung	
Zuwendungsempfänger: Technische Universität Braunschweig	**Förderkennzeichen** 03XP0296A
Projektleiter Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat	**Berichtszeitraum** 01.08.2020 – 31.01.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.

Das zentrale Ziel des Projekts FormEL besteht in der Beschleunigung der Zellfinalisierung im Rahmen der Batteriezellproduktion. Die Zellfinalisierung besteht dabei aus den zwei Prozessschritten der Formierung und des End-Of-Line-Tests (EOL-Test). Dabei werden die Zellen erstmalig elektrisch geladen (formiert), wobei funktionswichtige Deckschichten auf den Elektroden gebildet werden. Anschließend werden die Zellen mit verschiedenen Tests hinsichtlich der Performance und Zellqualität getestet. Nach dem aktuellen Stand der Technik beträgt die Formierungsdauer etwa einen Tag und der EOL-Test bishin zu mehreren Wochen aufgrund des zeitintensiven Selbstentladungstests.

2. Ablauf des Vorhabens

Eine vollständige Übersicht aller Arbeitspakete des Projekts FormEL ist in **Abbildung 1** dargestellt.

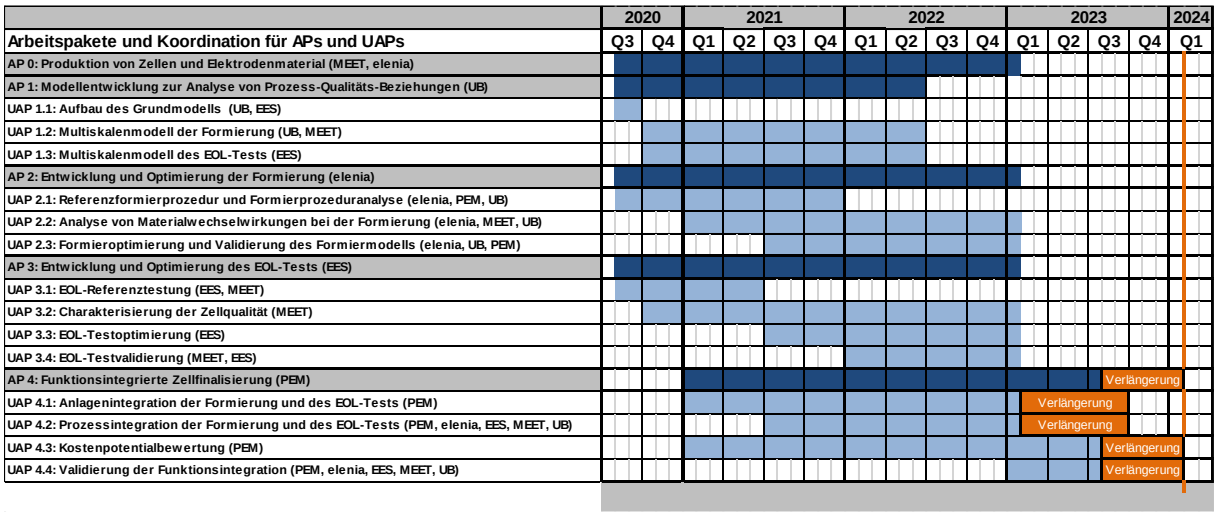


Abbildung 1: Arbeits- und Zeitplan FormEL.

Das elenia hat folgende Arbeitspakete bearbeitet:

- AP 0: Produktion von Zellen und Elektrodenmaterial
- UAP 2.1: Referenzformierprozedur und Formierprozeduranalyse
- UAP 2.2: Analyse von Materialwechselwirkungen bei der Formierung
- UAP 2.3: Formieroptimierung und Validierung des Formiermodells
- UAP 4.2: Prozessintegration der Formierung und des EOL-Tests
- UAP 4.4: Validierung der Funktionsintegration

3. Wesentliche Ergebnisse sowie Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Die verwendeten Elektroden in dem Projekt wurden vom Projektpartner MEET aus Münster hergestellt. Aus den Elektroden wurden durch das elenia 3-Elektroden-Zellen sowie Pouchzellen gefertigt. Die speziellen 3-Elektroden-Zellen besitzen eine Referenzelektrode, wodurch die einzelnen Spannungen der positiven und negativen Elektrode gemessen werden können. Insbesondere die negative Elektrode ist ein limitierender Faktor der Schnellladung, da sich auf der Oberfläche der negativen Elektrode metallisches Lithium (Lithium-Plating) bei hohen Ladeströmen abscheidet, wodurch die Zellperformance negativ beeinflusst wird. Zudem stellt das Lithium-Plating ein Sicherheitsrisiko dar.

Mithilfe der 3-Elektroden-Zellen wurde eine Methodik zur optimierten Schnellladung entwickelt. Dabei wird der Schnellladestrom maximiert, unter der Bedingung, dass Lithium-Plating vermieden wird. Dies ermöglicht eine Beschleunigung der Formierungszeit, ohne die Zell-Performance dabei negativ zu beeinträchtigen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Schnellladung während der Formierung positive Auswirkungen auf die Zyklenstabilität bei hohen Lagerungstemperaturen haben kann.

Ein weiterer Limitierungsfaktor während der Formierung ist die Gasentstehung als Nebenreaktion der Formierung, wobei Deckschichten auf den Elektroden gebildet werden. Im Projekt konnte gezeigt werden, dass das entstandene Gas zu inhomogenen Stromdichteverteilungen führt und somit Lithium-Plating begünstigt. Mithilfe einer langsamen initialen Ladung und frühzeitigen Entgasung (z.B. nach 30 % Ladezustand beim 1. Ladezyklus) wird eine nachfolgende Schnellladung ermöglicht. Durch diese Prozedur konnte die Prozesszeit beschleunigt werden. Insgesamt konnte die Formierungszeit des ersten Lade- und Entladezyklus von 21 h auf 4,3 h reduziert werden. Weiterhin konnte durch eine spezielle Auswertemethodik der ersten Entladung die stromabhängige verfügbare Entladekapazität prognostiziert werden. Dies substituiert die Testung der Entladekapazität bei verschiedenen Stromraten, welche zusätzliche Prozesszeit verursacht.

Abschlussbericht FormEL – Teil II Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung: FormEL – Ermittlung von Prozess-Qualitäts-Beziehungen der Formierung und des End-of-Line Tests zur funktionsintegrierten Gesamtprozessoptimierung	
Zuwendungsempfänger: Technische Universität Braunschweig	**Förderkennzeichen** 03XP0296A
Projektleiter Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat	**Berichtszeitraum** 01.08.2020 – 31.01.2024

1. Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten mit Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung.

Eine vollständige Übersicht aller Arbeitspakete ist in **Abbildung 1** dargestellt. Das Projekt musste um 6 Monate kostenneutral verlängert werden, da es zu Verzögerungen aufgrund der Corona-Pandemie kam.

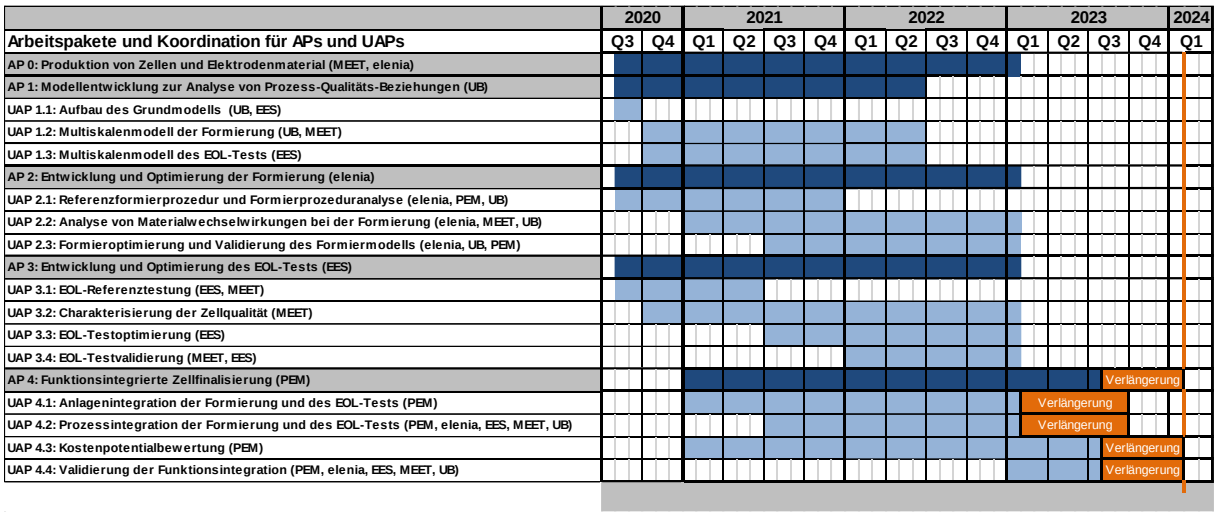


Abbildung 1: Arbeits- und Zeitplan FormEL.

Das elenia hat folgende Arbeitspakete bearbeitet:

- AP 0: Produktion von Zellen und Elektrodenmaterial
- UAP 2.1: Referenzformierprozedur und Formierprozeduranalyse
- UAP 2.2: Analyse von Materialwechselwirkungen bei der Formierung
- UAP 2.3 Formieroptimierung und Validierung des Formiermodells
- UAP 4.2 Prozessintegration der Formierung und des EOL-Tests
- UAP 4.4 Validierung der Funktionsintegration

AP 0: Produktion von Zellen und Elektrodenmaterial

Das elenia produziert in dem Projekt sowohl 3-Elektroden-Zellen im kleinen Laborformat als auch mehrlagige Pouchzellen auf Basis von Elektroden vom MEET.

AP 2: Entwicklung und Optimierung der Formierung

UAP 2.1: Referenzformierprozedur und Formierprozeduranalyse

Zunächst wurden die Bestellungen für den Batterieteststand für 3-Elektroden-Testzellen eingeleitet. Zudem wurden Verbrauchsmaterialien zum Zellbau von Lithium-Ionen-Batterien beschafft. Ende Dezember 2020 wurden die ersten einseitig beschichteten Elektroden vom MEET hergestellt und vom elenia zu 3-Elektroden-Zellen (PAT-Cells der Firma EL-Cell GmbH) verbaut, mit denen erste Voruntersuchungen für UAP2.1 durchgeführt wurden.

Auf Basis von dem Vorgängerprojekt OptiZellForm (ProZell Phase 1) wurde vom Managementkreis festgelegt, dass die Entstehung von Lithium-Platin während der Formierung zu vermeiden ist. Dies wurde bei der Bestimmung der Referenzformierungsprozedur berücksichtigt. Zur Bestimmung der Referenzformierung wurden vier verschiedene Formierungsstrategien (V1 – V4), welche in **Abbildung 2** dargestellt werden, festgelegt

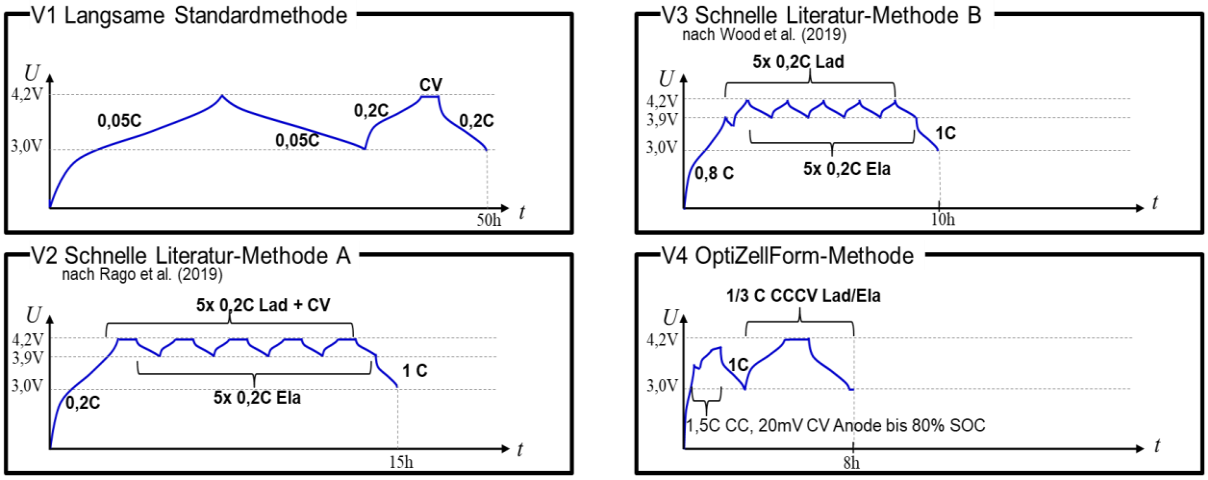


Abbildung 2: Voruntersuchungen zur Bestimmung der Referenzformierung

Die Methode V1 ist eine langsame Standardmethode mit geringen Stromraten. V2 und V3 beziehen sich auf empfohlene Formierungen aus der Literatur, welche mehrere Teilzyklen bei hohen Spannungen (bzw. SOC) vorsehen. Die Autoren gehen davon aus, dass die Solid-Electrolyte-Interphase (SEI) durch diese homogen ausgebildet wird. V4 bezieht sich auf Ergebnissen aus dem Vorgängerprojekt OptiZellForm., mit denen gezeigt wurde, dass eine optimierte Schnellladung im ersten Formierzyklus zu kurzen Prozesszeiten und guter Zellqualität führt. Das Stromprofil in V4 ist auf 1,5 C begrenzt und mit einem Konstantspannungsschritt (CV) bei 20mV Anodenspannung ausgelegt bis zu einem SOC von 80%. Durch dieses sollen negative Anodenspannungen, die zu Lithium-Plating führen, vermieden werden.

Die elektrochemische Auswertung der vier nach Formierungsstrategien zeigt **Abbildung 3**, dass alle vier Formierungsstrategien eine vergleichbare elektrochemische Performance erzielen.

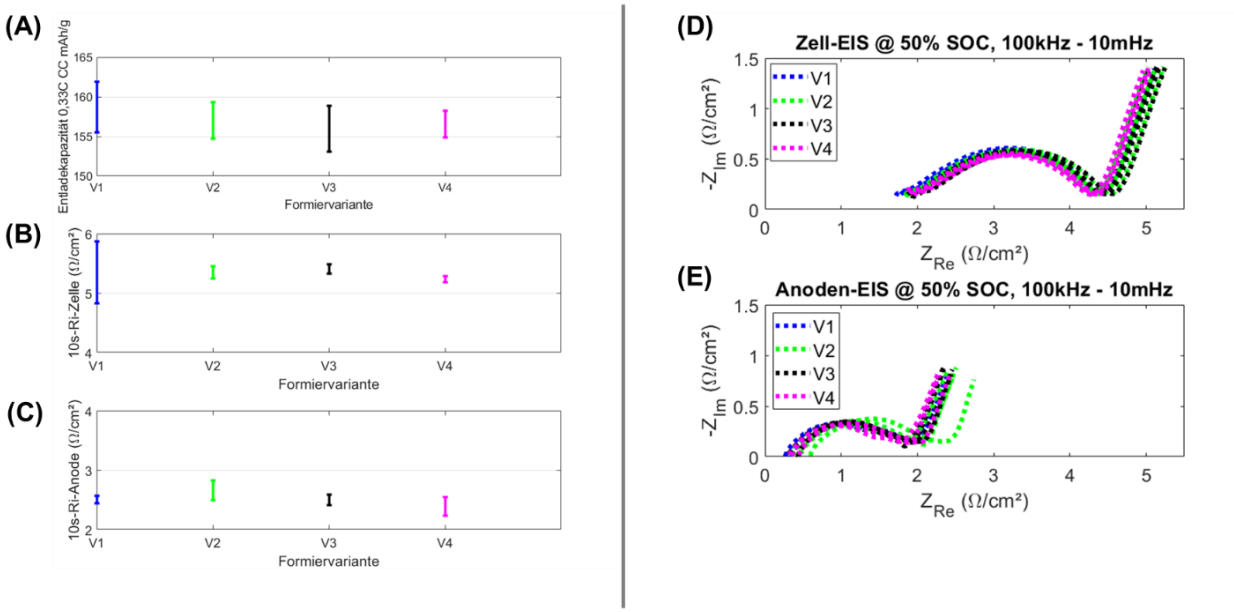


Abbildung 3: Elektrochemische Auswertung nach den verschiedener Formierstrategien V1 bis V4 (A): C/3 Entladekapazität aus dem End-Of-Line-Test (B): 10s-Zell-Innenwiderstand bei 50% SOC (C): 10s-Anoden-Widerstand bei 50% SOC (D): Zell-Impedanz bei 50% SOC (E): Anoden-Impedanz bei 50% SOC

Nach der elektrochemischen Auswertung wurden Zellen der Variante V4 unter Argon-Atmosphäre geöffnet, um diese auf Lithium-Plating zu untersuchen (Post-Mortem-Analyse). Dabei konnte, wie in **Abbildung 4** dargestellt, bewiesen werden, dass die Variante V4 trotz der schnellen Ladeformierung Lithium-Plating vermeidet.

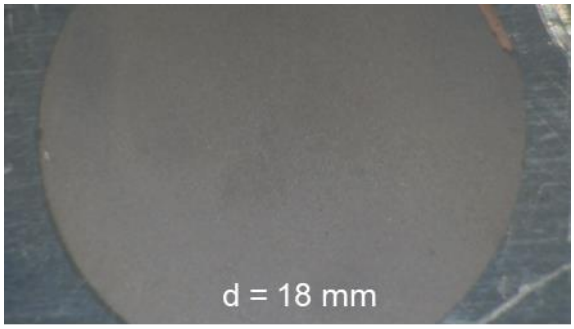


Abbildung 4: optische Post-Mortem-Analyse einer Zelle nach der Formierung V4

Anschließend wurde versucht diese Strategie V4 auf mehrlagige Pouchzellen vom Partner MEET zu übertragen. Dazu wurde das C-Raten-Profil von Strategie V4 auf Pouchzellen mit einer Nennkapazität von 5 Ah übertragen. Die anschließenden Post-Mortem-Analysen der Pouchzellen zeigten sichtbares Lithium-Plating auf der Anodenoberfläche der Elektroden. Im Rahmen von UAP 2.2 konnte ermittelt werden, dass die unterschiedlichen Separatoren der 3-Elektroden-Zellen und Pouchzellen eine Ursache für das Entstehen von Lithium-Plating darstellt..

Aufgrund der nicht vergleichbaren Skalierbarkeit wurden weitere Formiervariationen durchgeführt, um eine Formiervariante ohne Lithium-Plating als Referenzformierung

zu definieren. Insgesamt wurden 12 Variationen mit verschiedenen C-Raten und Zyklenanzahlen definiert und auf Lithium-Plating geprüft. **Tabelle 1** zeigt den Versuchsplan inklusive der Ergebnisse der Post-Mortem-Analyse sortiert nach der Formierungsdauer.

Tabelle 1: Durchgeführte Formierungsvarianten sortiert nach Formierungsdauern von langsam nach schnell

Lfd. Nr.	Temperatur	Zyklus 1	Zyklus 2	Formierungsdauer	Lithium-Plating?
1	20°C	0,05C CC Lad./Entl.	0,2C CCCV Lad./Entl.	50h	Nein
2	20°C	0,05C Lad., 1C Entl.	-	21h	Nein
3	20°C	0,2C CCCV Lad. bis 4,2V, 0,2C CC Entl. bis 3,9V	4x 0,2C Lad./Entl. 3,9V – 4,2V (inkl. CV)	15h	Ja (moderat)
4	20°C	0,8C CC Lad. bis 3,9V, 0,2C CC Lad. bis 4,2V, 0,2C CC Entl. auf 3,9V	4x 0,2C Lad./Entl. 3,9V – 4,2V	10h	Ja (moderat)
5	20°C	0,75C (abfallend auf 0,2C bis 80% SOC), 1C Entl.	1/3C CCCV Lad./Entl.	10h	Ja (moderat)
6	20°C	3C CCCV	1/3C CCCV Lad./Entl	8h	Ja (sehr viel)
7	20°C	1,5C CCCV	1/3C CCCV Lad./Entl.	8h	Ja (sehr viel)
8	20°C	1,5C (abfallend auf 0,4C bis 80% SOC), 1C Entl.	1/3C CCCV Lad./Entl.	8h	Ja (viel)
9	20°C	0,2C (abfallend auf 0,1C bis 80% SOC), 1C Entl.	-	7h	Ja (wenig)
10	20°C	0,75C (abfallend auf 0,1C bis 80% SOC), 1C Entl.	-	6,5h	Ja (wenig)
11	20°C	0,2C Lad., 1C Entl.	-	6h	Ja (moderat)
12	20°C	0,33C Lad., 1C Entl.	-	4h	Ja (moderat)

Die Variation mit der laufenden Nummer 2 ist dabei die schnellste Variante, die das Entstehen von Lithium-Plating vermeidet. Diese dient somit als die festgelegte Referenzformierung im Projekt FormEL.

UAP 2.2: Analyse von Materialwechselwirkungen bei der Formierung

Im Laufe des UAP 2.2 hat sich das elenia auf Variationen verschiedener Separatoren und Elektrolyte konzentriert.

Separatorvariationen

Im Rahmen der nicht erfolgreichen Skalierung der Formierstrategien von 3-Elektroden-Zellen auf Pouchzellen in UAP 2.1 wurde in 2021 primär die Ursache dafür erforscht. Ein Unterschied bei den verwendeten Materialien zwischen den 3-Elektroden-Zellen und Pouchzellen bestand in den verwendeten Separatoren, weshalb vermutet wurde, dass der Pouchzellseparator der limitierende Faktor bei der Schnellladeformierung ist.

Für die 3-Elektroden-Zellen wurde der Freudenberg FS-5P (2-lagig, PP/PE, 220µm) verwendet, während bei den Pouchzellen der Celgard Q16S1HI (3-lagig, PP/PE/PP, 16µm) verwendet wurde. Der FS-5P wird von der Firma EL-Cell GmbH für die Verwendung von 3-Elektroden-Zellen empfohlen und wurde mit der Lithium-

Referenzelektrode beschafft, weshalb dieser zunächst verwendet wurde. Nachdem das Lithium-Plating bei den Pouchzellen mit dem Celgard Q16S1HI festgestellt wurde, wurde dieser Separator in einer Spezialanfertigung für 3-Elektroden-Zellen der Firma EL-Cell GmbH hergestellt. Zudem wurden zwei weitere Separatortypen (Celgard 2320 und Mitsubishi OZ-S30) untersucht, um die Materialwechselwirkungen bei der Formierung festzustellen. Abbildung 5 stellt die unterschiedlichen Testergebnisse der Separatoren dar.

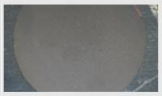
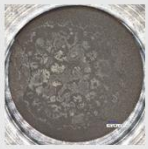
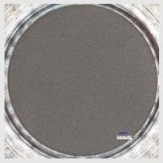
	Freudenberg FS-5P		Celgard 2320	Celgard Q16S1HI		Mitsubishi OZ-S30
Material	2-lagig (PP/PE)		3-lagig (PP/PE/PP)	3-lagig (PP/PE/PP) + keramische Schicht		Polyester + keram. Schicht
Dicke	220µm		20µm	16µm		30µm
Ladestrom während Formierung	1,5C abfallend (Variante V4)	0,2C (ProZell-Ref)	0,2C (ProZell-Ref)	0,2C (ProZell-Ref)	C/20 (FormEL Ref)	0,2C (ProZell-Ref)
Post-Mortem	 Kein Plating	Kein Plating	Starkes Plating	 Moderates Plating	Kein Plating	 Kein Plating
Kapazität (1/3C)	158.0 ±2 mAh/g	157.0 ±2 mAh/g	130.5 ±5 mAh/g	150.5 ±0.5 mAh/g	151 ±3 mAh/g	156.0 ±0.5 mAh/g

Abbildung 5: Einfluss des Separators auf die Schnellladefähigkeit bei der Formierung

Der in den FormEL-Pouchzellen verwendete Separator Celgard Q16S1HI zeigt auch bei den 3-Elektroden-Laborzellen bereits bei 0,2 C Formierungsstrom moderates Lithium-Plating und führt dadurch zu einer reduzierten Entladekapazität. Der Celgard 2320 zeigt ebenfalls eine reduzierte Entladekapazität aufgrund der fehlenden keramischen Schicht, welche eine verbesserte Elektrolytbenetzung ermöglicht. Obwohl der Freudenberg FS-5P ebenfalls aus PP und PE besteht, zeigt dieser eine verbesserte Entladekapazität. Der Mitsubishi OZ-S30 besteht aus einem Polyester mit einer keramischen Schicht und zeigt bei 0,2 C kein sichtbares Lithium-Plating sowie eine vergleichbare Entladekapazität wie der FS-5P.

Mögliche Ursachen für die reduzierte Zellperformance bei Verwendung der Celgard Separatoren sind in einer inhomogenen Elektrolytbenetzung begründet. Der dreilagige Aufbau von den Celgard Separatoren erschwert die gleichmäßige Benetzung des Elektrolyts, wodurch es zu inhomogenen Stromdichteverteilungen kommt. Dies begünstigt die Entstehung von Lithium-Plating. Zudem unterscheidet sich die Herstellmethode im Vergleich zu Freudenberg und Mitsubishi, wodurch andere Benetzungseigenschaften einhergehen. Andererseits ermöglicht der drei-lagige Aufbau eine erhöhte Sicherheit und auch die geringe Dicke ermöglicht höhere Energiedichten auf Zellebene. Demgegenüber steht jedoch eine geringere Schnellladefähigkeit während der Formierung. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass der Separator einen zentralen Einfluss auf die Entwicklung der Formierungsprozedur

zeigt, wodurch die Formierungsprozedur an den verwendeten Separatortyp anzupassen ist.

Elektrolytvariationen

Der Standard Elektrolyt im ProZell Cluster ist 1.0M $LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 2 % VC (Abkürzung LP57 2 % VC). Als weiterer Elektrolyt wurde 1.0M $LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 1 % VC + 1 % ES (Abkürzung LP57 1 % VC, 1 % ES) ausgewählt, welcher von der Firma E-Lyte Innovations GmbH zur Testung bei schnellen Formierungsstrategien empfohlen wurde.

Die beiden Elektrolyte wurden jeweils mit zwei verschiedenen Formierungsstrategien verglichen. Dabei wurde die Referenzformierungsstrategie (REF) und die bis dahin schnellste Formierungsstrategie (FAST) aus UAP 2.1 ausgewählt, welche bei den verwendeten 3-Elektroden-Zellen Knopfzellen (PAT-Cells) kein Lithium-Plating hervorgerufen haben. Die Spezifika der Formierungsstrategien sind in **Tabelle 2** gegenübergestellt.

Tabelle 2: Spezifika der Formierungsstrategien

Acronym	Temperatur	Formierung	Formierdauer
REF	20°C	Laden: 0,05C CC Entladen: 1C CC	ca. 21h
FAST	20°C	Laden: 1,5C abfallend auf 0,4C bis 80% SOC, während die Spannung der negativen Elektrode minimal auf 20 mV eingestellt ist Entladen: 1C CC	ca. 2h

Aus den beiden Elektrolytvarianten und den beiden Formiervarianten ergeben sich vier Varianten. Alle vier Varianten durchliefen den gleichen standardmäßigen End-Of-Line-Test (EoL-Test) nach der Formierung. Dieser beinhaltete drei 1/3 C-Kapazitätstests und einem 10s-Puls-Innenwiderstandstest bei 50 % SoC. Alle vier Varianten zeigten vergleichbare Ergebnisse ohne signifikante Unterschiede. Die Post-Mortem Untersuchung nach der Formierung in **Abbildung 6** zeigt für beide Elektrolytvarianten keine Spuren von Lithium-Plating bei den beiden schnellen Formierungsstrategien.

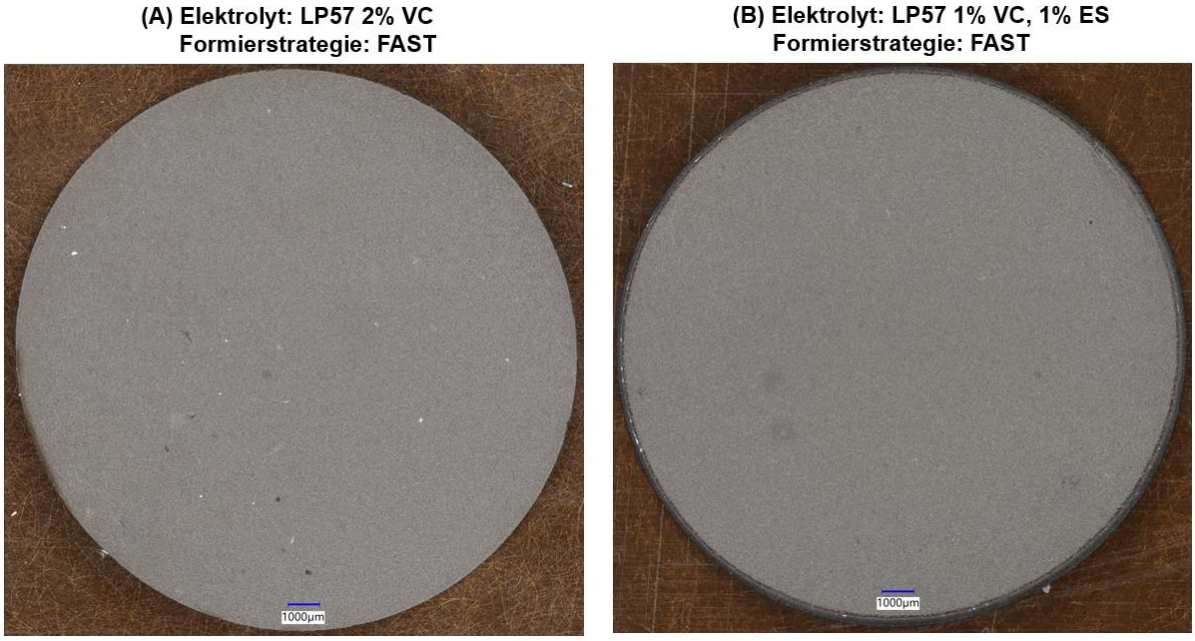


Abbildung 6: Post-Mortem Analyse nach der Formierung **(A)** Kein sichtbares Lithium-Plating für die schnelle Formierungsstrategie mit dem Standardelektrolyt **(B)** Kein sichtbares Lithium-Plating für die schnelle Formierungsstrategie mit alternativem Elektrolyten

Es konnten jedoch Unterschiede beim C-Raten-Test im Rahmen der Zyklisierung im Anschluss an den EoL-Test beobachtet werden. Die **Abbildung 7** zeigt die Ergebnisse des C-Raten-Tests für den Elektrolyt LP57 2 % VC in **(A)** und für den Elektrolyt LP57 1 % VC, 1 % ES in **(B)**.

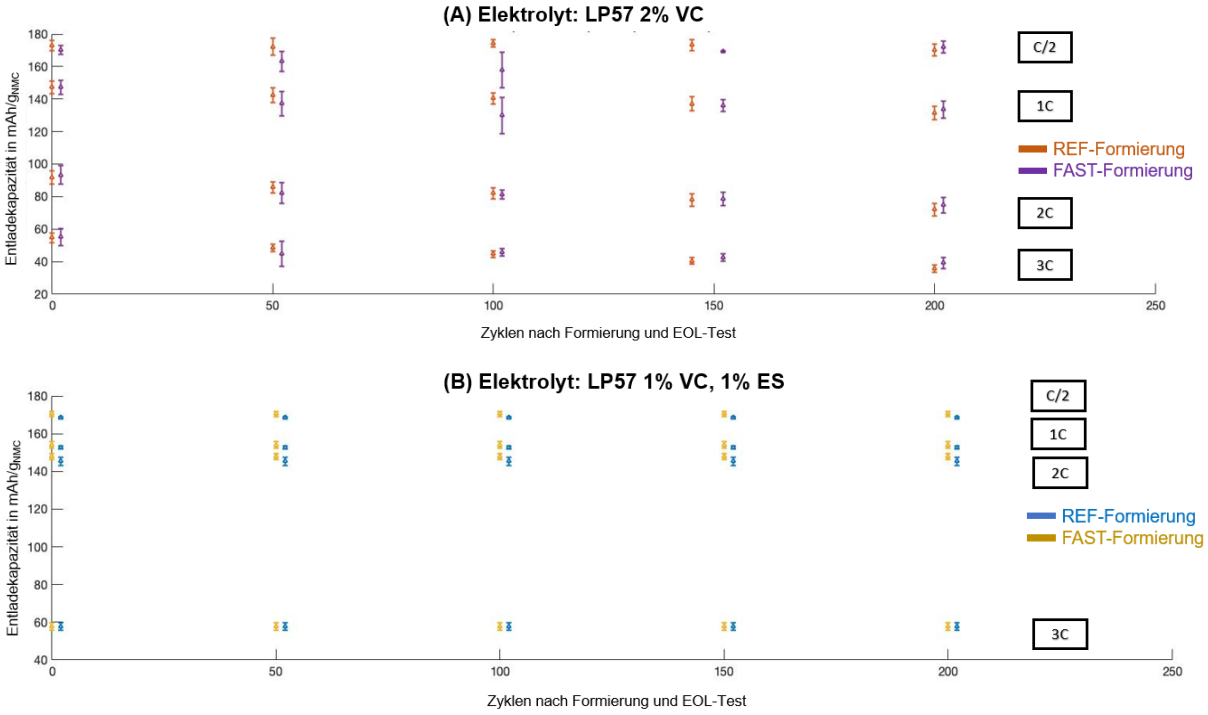


Abbildung 7: Entladekapazitäten beim C-Raten-Test (C/2, 1C, 2C, 3C) nach der Formierung und dem EOL-Test und im Laufe der Zyklisierung **(A)** Ergebnisse für Elektrolytvariante LP57 2% VC **(B)** Ergebnisse für Elektrolytvariante LP57 1% VC, 1% ES

Der Elektrolyt LP57 1 % VC, 1 % ES ermöglicht bei einer C-Rate von 2 C eine deutlich höhere Entladekapazität (ca. 140 – 150 mAh/g_{NMC}) im Vergleich zum Elektrolyt LP57 2 % VC (ca. 80 – 100 mAh/g_{NMC}). Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Entladekapazität bei 2 C könnte eine modifizierte SEI-Schicht durch das Additiv ES sein. In diesem Fall führt die Zersetzung des Additives ES im Rahmen der Formierung zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit der SEI-Schicht. Die ionische Leitfähigkeit der SEI-Schicht für den Elektrolyt LP57 2% VC stellt hierbei einen limitierenden Faktor bei einer C-Rate von 2 C dar. Bei niedrigeren und höheren C-Raten sind die Ergebnisse zwischen den beiden Elektrolytvarianten zu Beginn der Zyklisierung vergleichbar. Dies bedeutet, dass bei C-Raten, ungleich 2 C, die ionische Leitfähigkeit der SEI-Schicht nicht der limitierende Faktor ist.

Der C-Ratentest wurde nach jeweils 50 Zyklen wiederholt, um die Alterungseigenschaften zu analysieren. Auffällig ist, dass für den Elektrolyt LP57 2 % VC im Mittel ein linear abfallender Trend bei C-Raten von 1 C oder höher erkennbar ist. Im Gegensatz dazu, sind die Entladekapazitäten für den Elektrolyt LP57 1 % VC, 1 % ES als relativ konstant zu betrachten. Das Wachstum der SEI-Schicht und der damit einhergehende Kapazitätsverlust ist eine Hauptursache der Alterung von Lithium-Ionen-Batterien. Die SEI-Schicht scheint durch das Additiv ES sich verlangsamt zu entwickeln und verursacht damit geringere Kapazitätsverluste.

Zusammengefasst hat sich der alternative Elektrolyt LP57 1 % VC, 1 % ES als vorteilhaft bei hohen C-Raten und bei der Alterung gegenüber dem Standardelektrolyt herausgestellt. Weitere Versuche sind jedoch notwendig, um zu beurteilen, ob dieser in allen Testszenarien über verbesserte Eigenschaften verfügt.

UAP 2.3 Formieroptimierung und Validierung des Formiermodells

Die erfolgreich getesteten vier Formiervarianten V1, V2, V3 und V4 aus UAP 2.1 wurden mit neuen Zellen wiederholt und mit einem Hochtemperatur-Lagertest analysiert.

Die Formierungszeit betrug 52,79 h (V1), 14,24 h (V2), 10,05 h (V3) und 1,68 h (V4) und lieferte vergleichbare Kapazitäten, Innenwiderstände und Impedanzen unmittelbar nach der Formierung. Im Vergleich zu UAP 2.1 wurden diese Zellen jedoch nach der Formierung und EOL-Test mit einem Hochtemperatur-Lagertest bei hohem SC getestet.

Bei hohen Temperaturen und hohem SoC neigt die SEI-Schicht zu einem beschleunigtem Wachstum, das einen Anstieg des Innenwiderstandes begünstigt. Das Ziel der Hochtemperatur-Lagertest bestand darin zu überprüfen, ob Unterschiede bezüglich des Innenwiderstandsanstieges der vier Formierungsvarianten V1 – V4 auftreten. Dazu wurden die Zellen auf 80 % SoC geladen und bei 60 °C für 28 Tage gelagert. Einmal pro Tag wurde ein Entlade- und Ladepuls von 30 s mit 0,5 C durchgeführt, um den Innenwiderstand zu berechnen. Der Innenwiderstandsverlauf der Zelle, der negativen Elektrode (NE) und der positiven Elektrode (PE) der vier Varianten ist in **Abbildung 8** dargestellt.

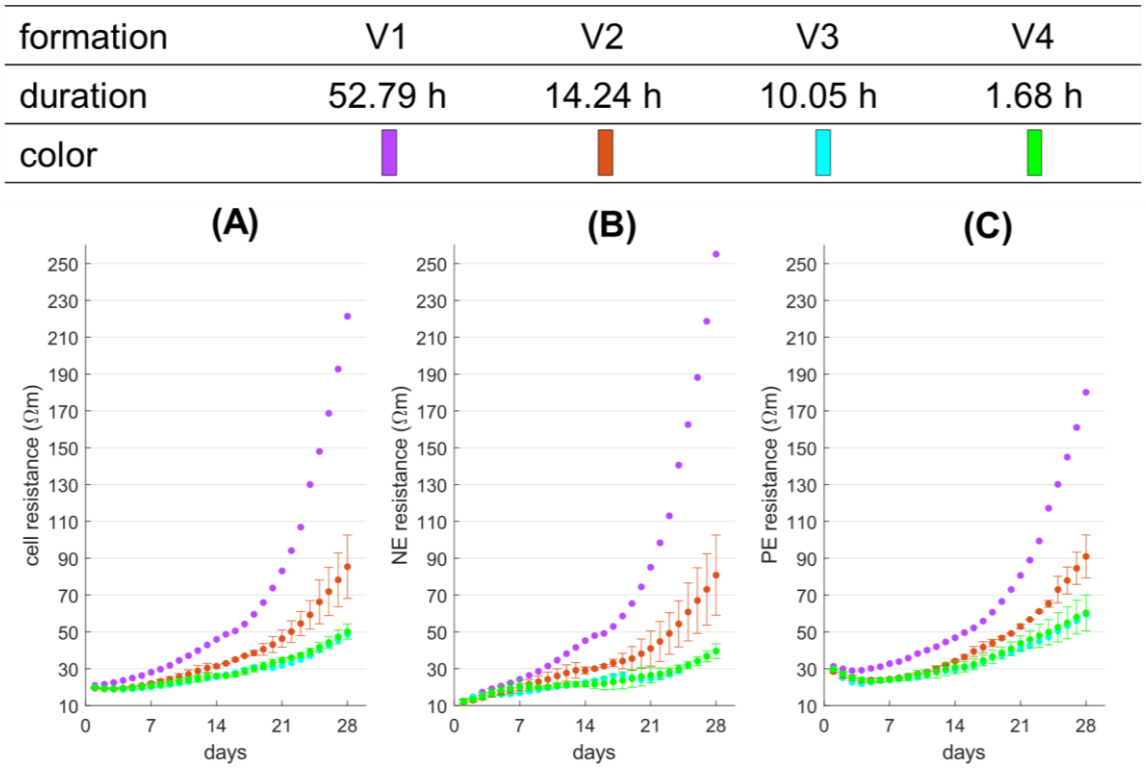


Abbildung 8: Innenwiderstandsanstieg während der Hochtemperatur-Lagerung bei 60°C und 80% SOC. **(A)** Zell-Innenwiderstand. **(B)** NE-Innenwiderstand. **(C)** PE-Innenwiderstand. Abbildung aus Drees et al. (2022), https://doi.org/10.1002/ente.202200868

Zu Beginn der Messung zeigten alle Zellen der vier Varianten einen vergleichbaren Innenwiderstand. Während der Alterung wiesen jedoch die beiden schnellsten Formiervarianten (V3 und V4) den geringsten Widerstandsanstieg auf. Die langsamte Variante (V1) zeigte dabei, gefolgt von der zweitlangsamsten (V2), einen deutlich höheren Widerstandsanstieg. Begründet wird dies durch unterschiedliche SEI-Alterungseigenschaften durch die verschiedenen Formierungen. Dabei können schnellere Formierungen zu verbesserten Zelleigenschaften führen, wie die Ergebnisse zeigen. Die Ergebnisse dazu wurden in einem Journal Paper veröffentlicht (Drees et al. (2022), https://doi.org/10.1002/ente.202200868)

Vernetzung mit dem Projekt EQual

Im Jahr 2022 wurde sich mit dem Projekt EQual vernetzt. Ziel war es die bewährte Methodik der Schnellladeformierung (V4) auf 25 Ah prismatische Zellen (PHEV1 Format) vom ZSW zu übertragen.

Zunächst wurde der SOC-abhängige Formierungswiderstand (Formier-Ri) dieser Zellen auf Basis der Strom/Spannungsdifferenz von einer 0,2 C- und 0,05 C-Formierung berechnet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 9** dargestellt.

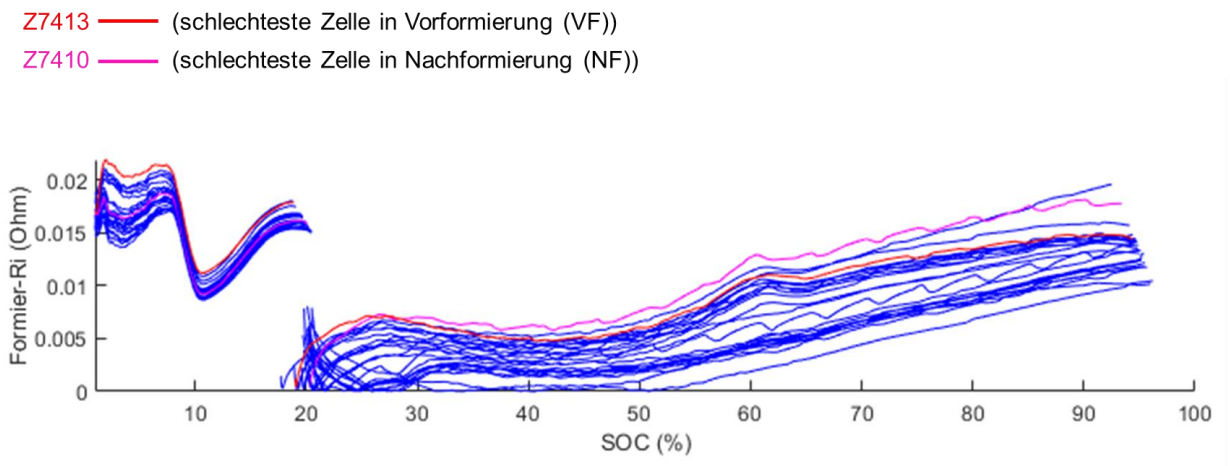


Abbildung 9: Formier-Innenwiderstand der 25 Ah PHEV1 Zellen

Der Verlauf zeigt bei ca. 20 % SoC eine Unterbrechung, weil dort die sogenannte Vorformierung (VF) endete. Anschließend wurden die Zellen vom Stromkreis getrennt, entgast und final verschlossen. Danach begann die Nachformierung (NF). Auffällig ist, dass der Formier-Ri in der VF deutlich höher ist als in der NF. Dies hängt mit dem reduzierten Gasvolumen im Rahmen der Entgasung zusammen. Die Berechnung des Formier-Ri zeigt somit die Vorteilhaftigkeit einer frühzeitigen Entgasung.

Mithilfe des berechneten Formier-Innenwiderstands der jeweils schlechtesten Zelle wurde der maximale Ladestrom (I_{max}) berechnet, welcher zu einer minimal erlaubten Spannung der negativen Elektrode (NE) von 20 mV ($U_{NE,min}$) führen würde, siehe **Gleichung (1)**.

$$I_{\mathrm{max}} = \frac{U_{\mathrm{NE,ocv}} - U_{\mathrm{NE,min}}}{Ri_{\mathrm{NE,Formier}} * k_{\mathrm{Ri,NE}}} \quad \textbf{(1)}$$

$$Ri_{\mathrm{NE,Formier}} = k_{\mathrm{Ri,NE}} * Ri_{\mathrm{Zelle,Formier}} \quad \textbf{(2)}$$

Die pseudo-Ruhespannung der NE ($U_{NE,ocv}$) wurde bereits durch Messungen im 3-Elektroden-Format ermittelt und ist ähnlich für unterschiedliche Graphit-NE. Da die Messungen der 25 Ah PHEV1 Zellen nicht im 3-Elektroden-Format durchgeführt werden konnten, war der Anteil der NE am Zell-Formier-Ri ($Ri_{Zelle,Formier}$) aus **Abbildung 9** nicht bekannt. Daher wurde der Formier-Ri der negativen Elektrode ($Ri_{NE,Formier}$) über den Koeffizienten $k_{Ri,NE}$ abgeschätzt, siehe **Gleichung (2)**. Dazu wurden zwei Szenarien angenommen:

optimistisches Szenario ➔ $k_{Ri,NE} = 0{,}5$

pessimistisches Szenario ➔ $k_{Ri,NE} = 1$

Zudem wurde der Strom zwischen 0,2 C (5 A) und 1 C (25 A) in der VF, sowie zwischen 0,5 C (12,5 A) und 1 C (25 A) in der NF variiert. Insgesamt wurden jeweils vier verschiedene Ladeprofile für die VF und NF berechnet, siehe **Tabelle 3**.

Tabelle 3: Sensitivitätsanalyse der berechneten Formierungsladezeit

	VF			
Zelle Z7413	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 1$ $I_{\mathrm{max,VF}} = 5\ \mathrm{A}$	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 1$ $I_{max,\mathrm{VF}} = 25\ \mathrm{A}$	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 0.5$ $I_{\mathrm{max,VF}} = 20\ \mathrm{A}$	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 0.5$ $I_{\mathrm{max,VF}} = 25\ \mathrm{A}$
Ladezeit	66 min	21 min	17 min	14 min
	NF			
Zelle Z7410	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 1$ $I_{\mathrm{max,NF}} = 12{,}5\ \mathrm{A}$	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 1$ $I_{\mathrm{max,NF}} = 25\ \mathrm{A}$	$k_{\mathrm{Ri,NE}} = 0.5$ $I_{\mathrm{max,NF}} = 12{,}5\ \mathrm{A}$	$k_{Ri,NE} = 0.5$ $I_{\mathrm{max,NF}} = 25\ \mathrm{A}$
Ladezeit	174 min	159 min	117 min	87 min

Basierend auf der Sensitivitätsanalyse wurden drei Ladeprofile für Experimente ausgewählt. Diese drei Schnellladestromprofile sind in **Abbildung 10** dargestellt und zeigen eine gesamte Ladedauer von 104 min (rot), 153 min (blau) und 240 min (grün).

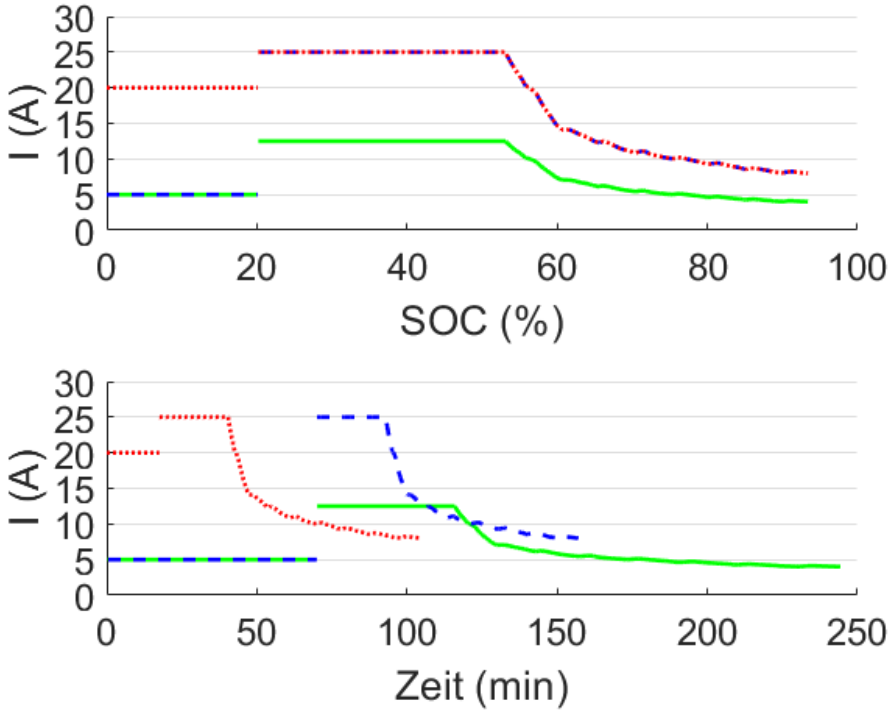


Abbildung 10: In Experimenten getestete Schnelladeformierung

Die drei Schnellladeformierungen wurden gegenüber der ZSW-Referenzformierung von 0,2 C (5 A) mit einer Dauer von ca. 330 min verglichen. Bei allen vier Varianten wurden jeweils vier Zellen getestet. Die Entladekapazität nach der Formierung aller 16 Zellen belief sich auf ca. 25 Ah ± 2 %. Auch die Post-Mortem Analysen zeigten keine signifikanten Unterschiede, wie **Abbildung 11** zeigt.

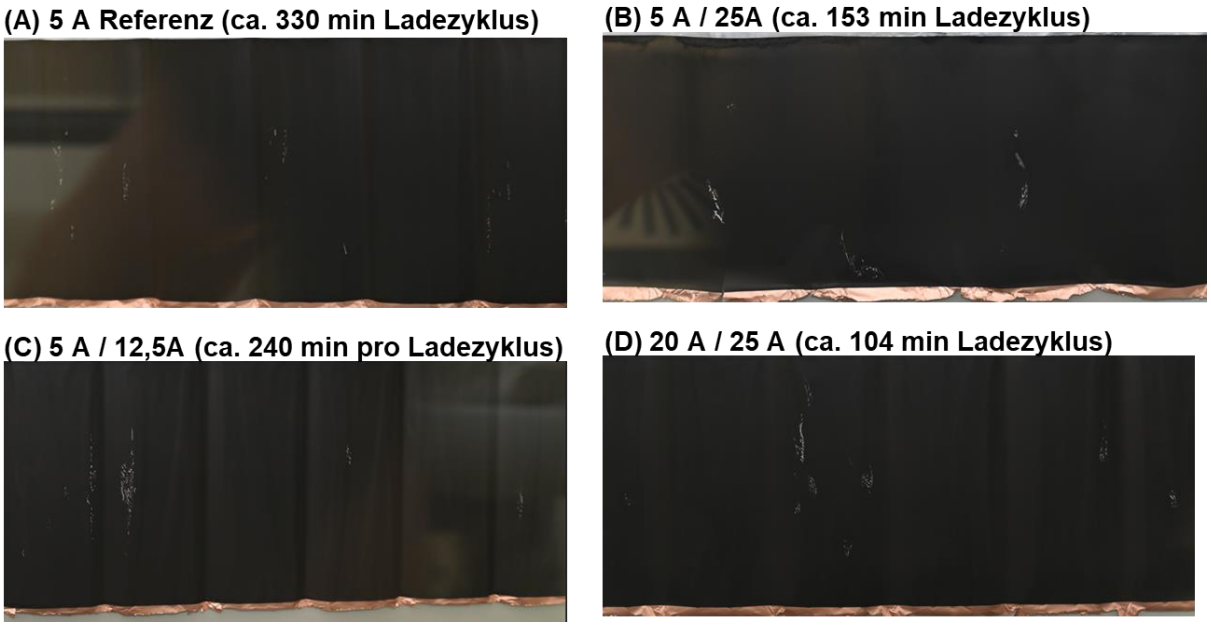


Abbildung 11: Post-Mortem Analysen für die unterschiedlichen Formiervarianten. **(A)** Referenzvariante mit 5 A in der VF und NF. **(B)** Schnellladeformierung mit 5 A in der VF und 25 A in der NF. **(C)** Schnellladeformierung mit 5 A in der VF und 12,5 A in der NF. **(D)** Schnellladeformierung mit 20 A in der VF und 25 A in der NF.

Auffällig ist, dass alle Varianten geringe lokale Spuren von Lithium-Plating zeigten. Dies ist auf den verwendeten dreilagigen Celgard-Separator zurückzuführen, welcher mit dem verwendeten Standardelektrolyt LP57 + 2 % VC inhomogen benetzt. Bei den schnelleren Formierungen wurden hingegen keine Spuren von Lithium-Plating gefunden. Dies beweist, dass die prinzipielle Methodik der Schnellladeoptimierung funktioniert.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass die verwendete Methodik zur Schnelladeoptimierung im Rahmen der Formierung funktioniert und auch auf großformatige Zellen übertragen werden kann. Mit einem geeigneten Separator würde vermutlich auch die geringen und lokalen Spuren des Lithium-Platings vermieden werden können.

Skalierung auf FormEL-Pouchzellen

An der TU Braunschweig wurden mehrlagige Pouchzellen (ca. 1 Ah) auf Basis von MEET-Referenzelektroden hergestellt. Auf Basis der Erkenntnisse aus UAP 2.2 wurde dafür der Freudenberg FS3011 (22 µm) ausgewählt, welcher, wie auch der Mitsubishi OZ-S30 aus Polyester mit keramischer Beschichtung besteht.

Im Rahmen der Formierungsoptimierung wurden höhere Temperaturen, eine externe Verspannung und eine Entgasung bereits während der ersten Ladung erstmals im Projekt erprobt. Höhere Temperaturen, eine verbesserte mechanische Verbindung des Elektroden-Separator-Verbund durch externen Druck und die Reduktion von Gastaschen reduzieren die internen Zellwiderstände wodurch die Gefahr von Lithium-

Plating bei hohen Strömen während der Formierung reduziert wird. Dazu wurde als Druckniveau 143 kPa ausgewählt, da die 3-Elektroden-Zellen (PAT-Cells der Firma EL-Cell GmbH) ebenfalls mit 143 kPa standardmäßig verspannt werden. Als Temperaturen wurde neben 20°C (Referenztemperatur) 40°C festgelegt auf Basis von Empfehlungen des Managementkreises. Als Variation der Entgasung wurde 30 % SoC während der ersten Ladung festgelegt, da somit ein Großteil der Gasbildung durch die SEI-Entwicklung abgeschlossen ist. Die **Tabelle 2** zeigt die Versuchsübersicht und Ergebnisse der Voruntersuchungen zu der Formierungsoptimierung.

Tabelle 4: Voruntersuchungen zu Formierungsoptimierung an BLB-Pouchzellen mit Freudenberg FS3011-Separator.

Testnummer	Temperatur	Verspannung	Ladeformierung	Entgasung	Formierdauer	Entladekapazität C/3	Lithium-Plating?
TN1 (FormEL Referenz)	20°C	ohne	C/20	0% SOC nach erster Entladung	~21h	130 ± 5 mAh/g	Nein
TN2	20°C	143kPa	0,2C CCCV mit Entgasung bei 30% SOC	30% SOC nach erster Ladung	~7h	135 ± 2 mAh/g	Nein
TN3	40°C	143kPa	0,2C CCCV mit Entgasung bei 30% SOC	30% SOC nach erster Ladung	~7h	132 ± 4 mAh/g	Nein

Alle drei Versuche TN1, TN2 und TN3 führen zu einer vergleichbaren C/3-Entladekapazität. Die Variationen TN2 und TN3 resultieren in einer Formierungsdauer von ca. 7 h anstatt 21 h bei einer C/20 State of the Art- Formierung aufgrund des erhöhten Ladestroms. Es konnte dabei kein sichtbares Lithium-Plating nachgewiesen werden. Auffällig ist bei allen drei Varianten die verhältnismäßig geringe Kapazität von ca. 130 mAh/g für NMC622-G Zellen, obwohl kein Lithium-Plating aufgetreten ist. Durch weitergehende Analysen im 3-Elektroden-Format konnte festgestellt werden, dass die Kathoden ursächlich für die reduzierte Kapazität sind. Das NMC622 Kathodenmaterial der verwendeten Charge hat dabei eine deutlich geringere Performance als die erste Charge zur Festlegung der Referenzformierung aufgezeigt. Daher wurden mit diesen Kathoden keine weiteren Tests durchgeführt.

UAP 4.2 Prozessintegration der Formierung und des EOL-Tests

Basierend auf Literaturrecherchen zur zeiteffizienten Testung von Lithium-Ionen-Batterie wurde die Methode der Chronoamperometrie (https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.087) als besonders vielversprechend für eine Prozessintegration der Formierung und des EOL-Tests erachtet. Die Chronoamperometrie ermöglicht die Berechnung eines kontinuierlichen Verlaufs von CC-Entladeratenkapazitäten auf Basis einer einzelnen CC-CV Entladung. Der Verlauf beschränkt sich dabei zwischen dem maximalen und minimalen Strom der CC-CV Entladung. Die Entladung wurde auf 1 C beschränkt. Durch die Auswertung mittels der Chronoamperometrie kann so die C/3 Kapazität aus dem Referenz-EOL-Test berechnet werden.

Dieser Ansatz wurde mit zwei Formiervariationen getestet, deren Ergebnisse **Tabelle 5** zu entnehmen sind. Die C/5 Formierung sieht eine konstante Laderate von C/5 bei einer mechanischen Verspannung von 150 kPa vor, wobei weiterhin ein Entgasungsschritt bei 30 % SoC durchgeführt wird. Die C/20 Formierung beinhaltet ein vollständiges Laden bis 4.2 V bei C/20 und ohne mechanische Verspannung. Beide Variationen wurden während der initialen Ladeformierung auf 100 % SoC geladen und mit 1 C CC-CV entladen. Anschließend wurde der Referenz EOL-Test mit dem C/3-Kapazitätstests durchgeführt.

Tabelle 5: Vergleich der gemessenen C/3 Kapazität aus dem EOL-Test mit der berechneten C/3 Kapazität aus der Formierung.

Variation	Kapazität aus C/3 EOL-Test nach der Formierung	Berechnete C/3 Kapazität aus 1C CC-CV Entladung während der Formierung (Chronoamperometrie)	Prozentuale Abweichung der Mittelwerte
C/20 Formierung	157 ± 1 mAh/g	154 ± 1 mAh/g	1,9 %
C/5 Formierung	159 ± 1 mAh/g	156 ± 1 mAh/g	1,9 %

In beiden Testfällen ist die berechnete C/3 Kapazität aus der 1 C CC-CV Entladung in hoher Übereinstimmung mit der gemessenen Kapazität aus dem anschließenden C/3-Kapazitätstest im Rahmen des EOL-Tests. Auffällig ist, dass Kapazität der mit C/5 formierten Zellen leicht erhöht ist, was auf eine verbesserte Diffusionsfähigkeit aufgrund der mechanischen Verspannung sowie des Entgasens zurückzuführen ist.

Darüber hinaus wurden die C/4 und C/2 Kapazitäten ermittelt, womit die zeitintensiven geringen Lade- und Entladeraten des C-Ratentests ersetzt werden können.

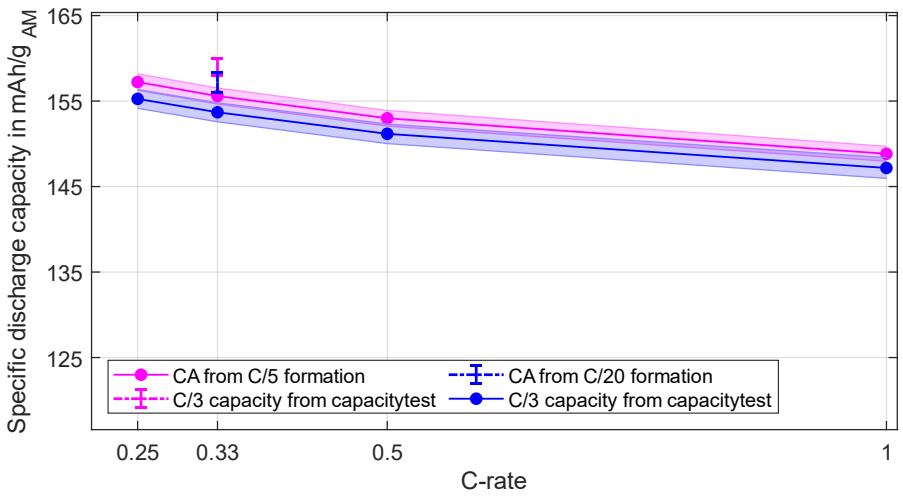


Abbildung 12: Anwendung der Chronoamperometrie (CA) zur Ermittlung der C/4-, C/3- und C/2-Entladekapazität im Vergleich zu der experimentell ermittelten C/3- Kapazität

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass diese Methode für eine Substitution des C/3 Kapazitätstest geeignet ist, da die berechnete prozentuale Abweichung als geringfügig anzusehen ist. Durch einen C/3-Kapazitätstest als Vollzyklus kann somit ca. 7 h Prozesszeit eingespart werden. Insgesamt werden drei C/3-Vollzyklen im Referenz-End-Of-Line-Test vorgesehen, wodurch potentiell 21 h Prozesszeit im Vergleich zur Referenz eingespart werden können. Zudem kann durch die Methode auch jede andere Entladeratenkapazität für Ströme kleiner 1 C berechnet werden.

Im Folgenden wurde die Chronoamperometrie mit der frühzeitigen Entgasung bei 30 % SOC und der Methodik zur Schnellladung kombiniert. Zudem wird nach der Entgasung ein 10s-Puls-Innenwiderstandstest durchgeführt, wobei diese im Jahr 2024 durch eine EIS-Messung ergänzt wird. Dies ist prozesstechnisch sinnvoll, da die Zellen bei der Entgasung stromlos sind und die Zellspannung dadurch relaxiert, was für eine korrekte EIS-Messung bzw. Innenwiderstandsmessung nötig ist. Somit dient die Entgasung auch als funktionsintegrierte Relaxationsphase. Der Prozessablauf der gesamten Funktionsintegration ist in **Tabelle 6** gelistet.

Tabelle 6: Prozessablauf der Funktionsintegration

Zyklus-nummer	Prozessdetails
1. Zyklus	**Ladezyklus** <u>Vorformierung:</u> 0.05C CC bis 30% SOC + Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Entgasung + Messung OCV U_{ref} <u>Nachformierung:</u> ▪ EIS nach Entgasung ▪ 0.2C für 10 s zur Innenwiderstandsbestimmung ▪ 1C max (variables Stromprofil mit Bedingung $U_{NE} \geq 20$ mV) bis $U_{cell} = 4.2$V ▪ 0.2C CCCV bzw. 4.2V CV bis 100% SOC ($I_{cell} < C/20$)

	Entladezyklus 1C CCCV bis 2.9V (I_{cell} < C/20) (Chronoamperometrie)
2. & 3. Zyklus	**Ladezyklus** ▪ 0.2C CCCV bis U_{ref}; ▪ 1h Pause zur Relaxation; ▪ Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zur Impedanzmessung ▪ 0.2C für 10 s zur Innenwiderstandsbestimmung ▪ 1C max (variables Stromprofil mit Bedingung U_{NE} ≥ 20 mV) bis U_{cell} = 4.2V ▪ 0.2C CCCV bzw. 4.2V CV bis 100% SOC (I_{cell} < C/20)
	Entladezyklus 1C CCCV bis 2.9V (I_{cell} < C/20) (Chronoamperometrie)
Selbst-entladetest (TBD)	**Ladezyklus** ▪ 0.2C CCCV bis U_{ref}; ▪ 1h Pause zur Relaxation; ▪ Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zur Impedanzmessung ▪ 0.2C für 10 s zur Innenwiderstandsbestimmung

Für das variable Stromprofil der Schnellladesequenz (1 C max.) wurden zunächst Vorversuche mit 3-Elektroden-Zellen durchgeführt, da diese den Strom entsprechend der negativen Elektrodenspannung U_{NE} kontrollieren können. Es wurden jeweils 3 Zellen bei 20°C und 40°C nach dem obigen Ablauf der Funktionsintegration getestet. Die gemessenen Strom- und Spannungsprofile dieser Schnellladesequenz des 1. Zyklus einer ausgewählten Zelle sind für jeweils 20°C und 40°C in **Abbildung 13** dargestellt. Dabei wurde jeweils die Zelle mit dem höchsten Innenwiderstand bzw. längsten Ladedauer ausgewählt.

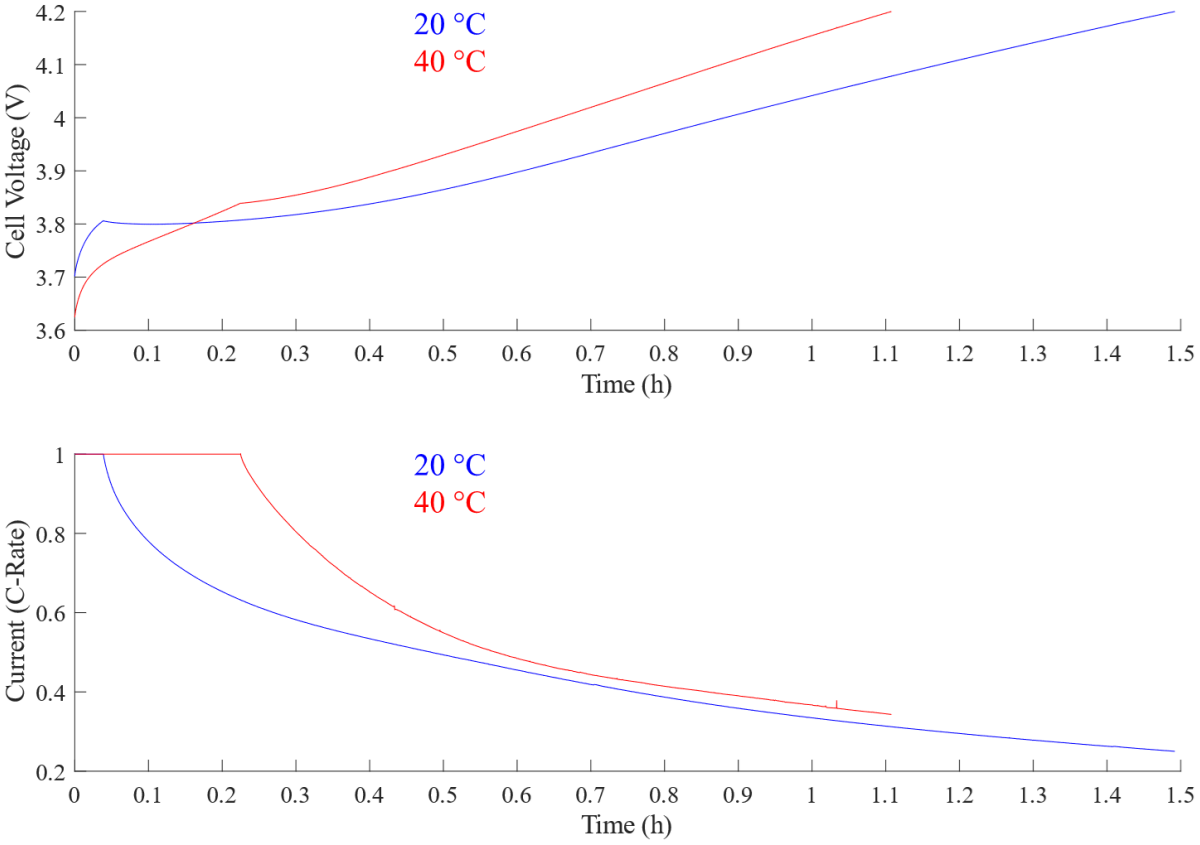


Abbildung 13: Schnellladesequenz nach der Entgasung mit 3-Elektroden-Zellen. Das Stromprofil wird so eingeregelt, dass die Spannung der negativen Elektrode konstant 20 mV beträgt.

Durch die Erhöhung der Temperatur auf 40°C kann mit dieser Methode ca. 0.4 h Ladezeit eingespart werden. Begründet werden kann dies durch die bessere Leitfähigkeit der Materialien bei höherer Temperatur.

UAP 4.4 Validierung der Funktionsintegration

Zur Skalierung dieser Methode auf die FormEL-Pouchzellen ohne Referenzelektrode wurde das gemessene Spannungs- und Stromprofil in eine Lookup-Tabelle überführt. Diese Lookup-Tabelle dient zur Spannungs- und Stromregelung während der Schnellladesequenzen der drei Ladezyklen für die Pouchzellen. Vorversuche zur Validierung der Methode wurden durchgeführt. Das Ladeprofil der Fast Charging (FC) Formierung beinhaltet nach **Tabelle 6** eine Zellverspannung bei 150 kPa sowie einen Entgasungsschritt bei 30 SoC. Nach der Entgasung wurden die Zellen mit einer Schnellladesequenz bis zu einer Zellspannung von 4 V geladen und nachfolgend mit C/5 bis zu einer Ladeschlussspannung von 4.2 V vollgeladen. Die Ergebnisse der FC-Formierung in Abhängigkeit der Zeit sowie der spezifischen Ladekapazität stellt **Abbildung 14** dar.

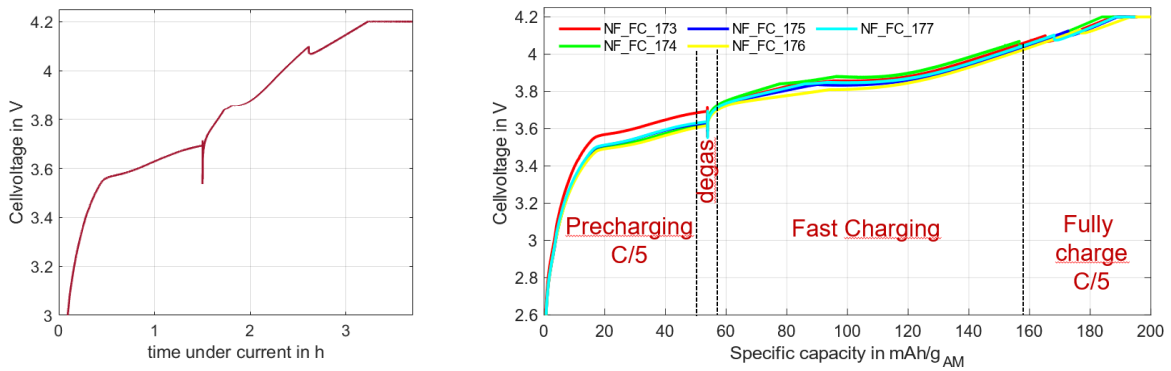


Abbildung 14: Ladeprofil der FC-Formierung in Abhängigkeit der Zeit (links) sowie der Kapazität (rechts) bei 40°C und 150 kPa

Durch Anwendung der zeitoptimierten FC-Formierung ist nach **Abbildung 14** eine Ladezeit im ersten Zyklus von 3.3 h erreicht worden. Gegenüber einer, dem Stand der Technik entsprechenden, C/20-Formierung bzw. C/5-Formierung stellt dies eine Zeitersparnis von etwa 83.5 % bzw. 34 % dar.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurden in einem Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 10 kHz vor sowie nach dem Entgasungsschritt bei 30 % SoC angewandt, wobei die Ergebnisse der EIS-Messungen als Nyquistplot **Abbildung 15** zu entnehmen sind.

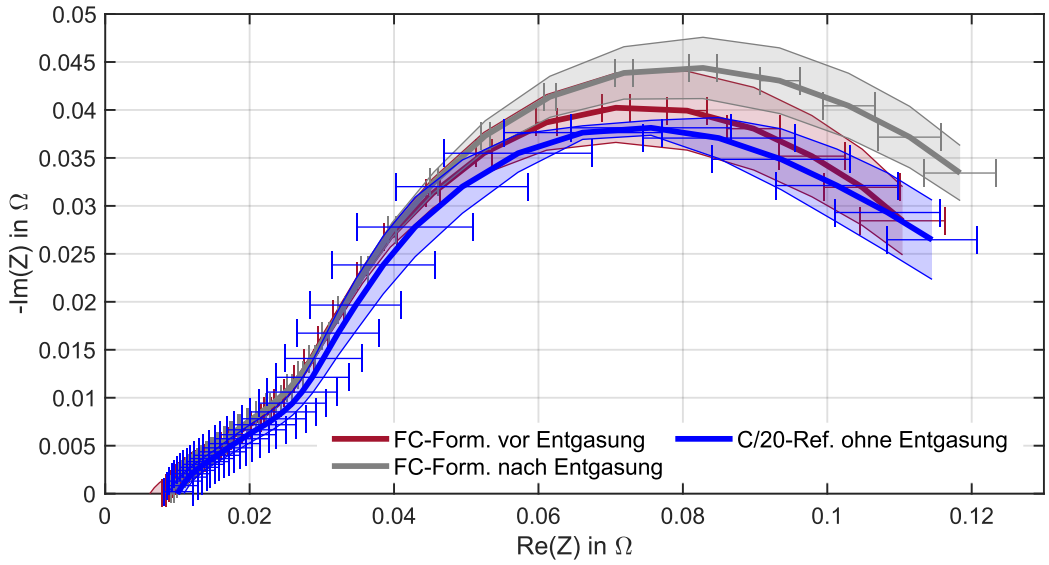


Abbildung 15: Vergleich der FC-Formierung und C/20-Formierung bei 30 % SoC anhand elektrochemischer Impedanzmessungen (Nyquistplot bei 0.1 Hz bis 10 kHz)

Die Nyquist-Darstellung der EIS-Messungen zeigt einen erhöhten Ladungstransferwiderstand bei Anwendung der FC-Formierung nach dem Entgasungsschritt (FC-Form. nach Entgasung) im Vergleich zu dem Impedanzspektrum vor dem Entgasungsschritt (FC-Form. vor Entgasung). Weiterhin ist ein ähnlicher Verlauf des Impedanzspektrums vor der Entgasung (FC-Form. vor Entgasung) und C/20-Ref.-Zellen erkennbar. Eine mögliche Ursache, die zur Erhöhung des Ladungstransferwiderstandes nach der Entgasung beitragen könnte, ist eine Weiterentwicklung der SEI während in der nicht bestromten Phase während des

Entgasens. Negative Auswirkungen der Entgasung auf die Zellperformance konnten anhand weiterführender elektrochemischer Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Aus der ersten Entladephase werden die in **Abbildung 16** dargestellten C/4-, C/3- und C/2-Entladekapazitäten durch Chronoamperometrie ermittelt, wodurch nachfolgende Kapazitätstests substituiert werden können.

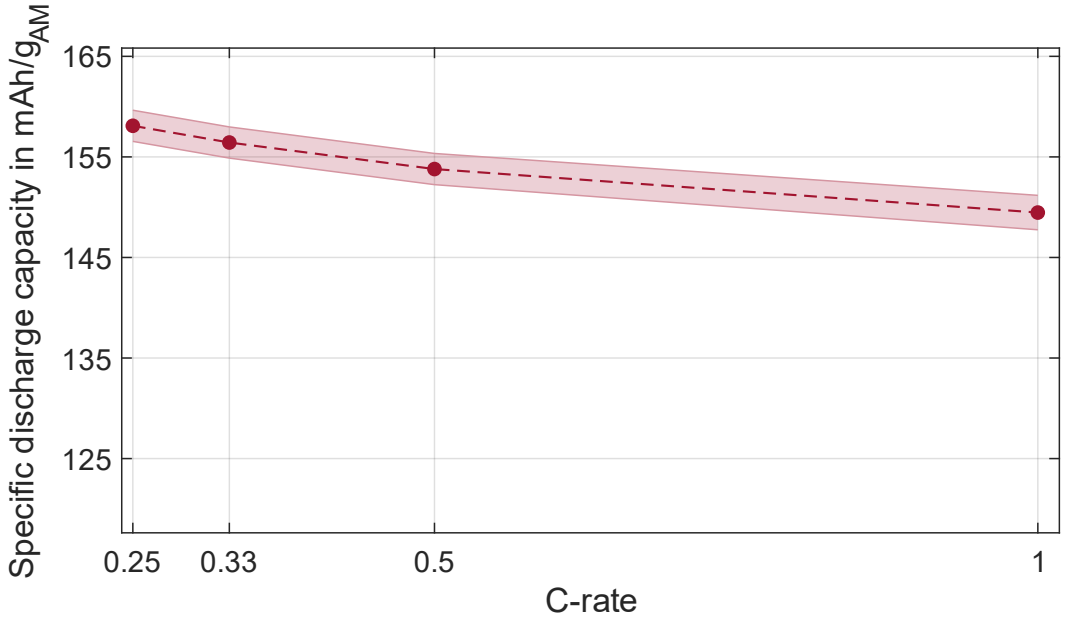


Abbildung 16: Durch Chronoamperometrie aus 1 C CCCV- Entladephase des ersten Zyklus ermittelte Entladekapazitäten

Die C/3-Entladekapazität wurde nach der FC-Formierung mittels Chronoamperometrie zu 156.4 ± 1.5 mAh/g bestimmt. Durch die in **Tabelle 5** gezeigte Genauigkeit der Methode sind die ermittelten Kapazitäten als ausreichend präzise anzusehen.

Nach der Formierung wurden zur Detektion von Lithium-Plating Post-Mortem-Analysen der Anodenoberfläche an einzelnen Zellen der Referenzformierung bei C/20 sowie der FC-Formierung durchgeführt. Die Zellen wurden zuvor bis zu 0 V tiefenentladen, kurzgeschlossen und in einer Glovebox unter Argon Atmosphäre geöffnet. Die Ergebnisse der Post-Mortem Untersuchung zeigt **Abbildung 17**.

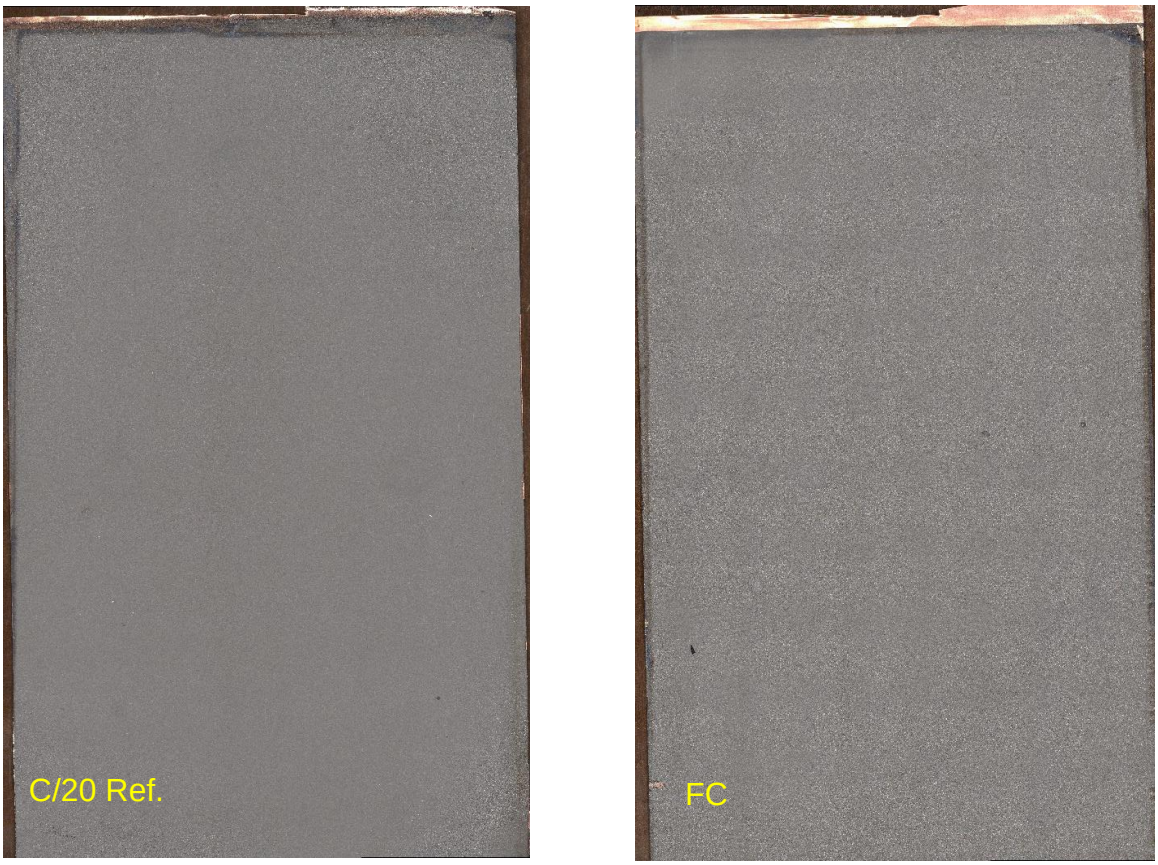


Abbildung 17: Post-Mortem Analyse der Anodenoberfläche nach der Formierung und dem EoL-Test mit C/20 (links) und Fast-Charging (rechts) bei 20- facher Vergrößerung

Es konnte anhand der Post-Mortem Analyse kein sichtbares Lithium-Plating nach der C/20-Referenzfomierung sowie der FC-Formierung nachgewiesen werden. Demnach besteht durch die FC-Formierung kein erhöhtes Risiko von Lithium-Plating und damit einhergehenden Kapazitätsverlusten und Dendritenbildungen.

Zur Evaluierung der Zyklenstabilität und Strombelastbarkeit bei erhöhten Entladeraten von über 1 C wurden darüber hinaus C-Ratentests und eine Zyklisierung von 100 Zyklen bei 1 C Lade- und Entladerate durchgeführt, dargestellt durch **Abbildung 18.**

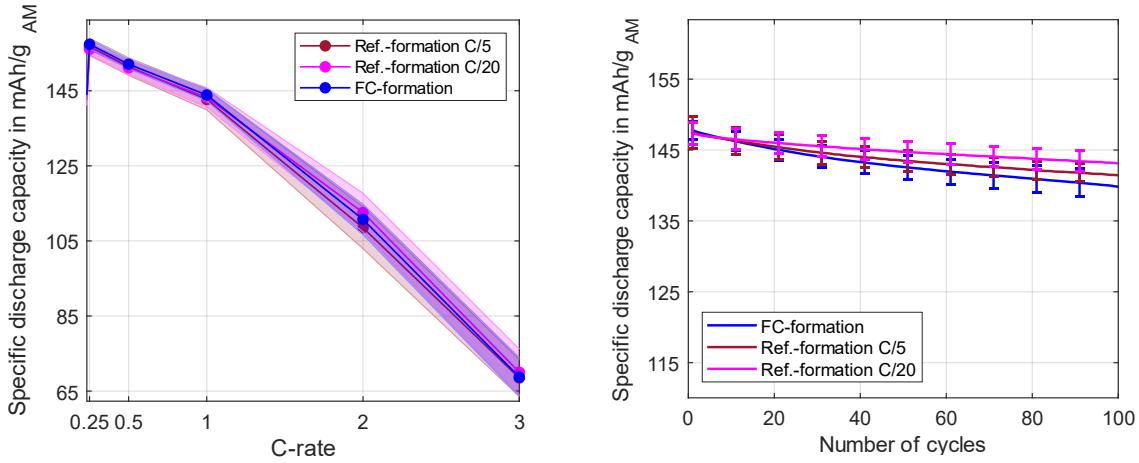


Abbildung 18: C-Ratentest und Zyklisierung von Zellen mit FC-Formierung sowie C/20- und C/5 Referenzformierung bei 20°C und 0 kPa

Aus **Abbildung 18** ist ersichtlich, dass die durch einen C-Ratentest ermittelte Strombelastbarkeit durch eine FC-Formierung nicht negativ beeinflusst wird und sich vergleichbar zu der Referenz verhält. Auch das Alterungsverhalten, das durch eine Zyklisierung untersucht wurde, ist unter Berücksichtigung der Standartabweichungen ebenfalls als vergleichbar zur Referenz anzusehen. Es konnte somit gezeigt werden, dass die zeitoptimierte FC-Formierung zur Anwendung geeignet ist und gegenüber den herkömmlichen Referenzformierung keine Nachteile hinsichtlich Zellqualität aufweist.

Vergleich der Formierungsstrategien aus dem Projekt InForm

Auf Empfehlung des Managerkreises wurde die in dem Projekt FormEL entwickelte FC-Formierungsstrategie mit der in dem Projekt InForm entwickelte Pulsformierung verglichen. Darüber hinaus wurde eine kombinierte Formierungsstrategie entwickelt, die Elemente aus der FC-Formierungsstrategie sowie der Pulsformierung enthält. Als Referenz diente eine C/20-Formierung. Die Spezifika der untersuchten Formierungsstrategien sind **Tabelle 7** zu entnehmen.

Tabelle 7: Vergleich und Kombination der Formierungsstrategien aus dem Projekt InForm

C/20-Referenz (C/20-form.)	FC-Formierung (FC-form.)	Pulsformierung (Pulsform.)	Kombinierte Formierung (Puls+FC)
C/20 Formierung (ohne Entgasung)	▪ Vorformierung: C/5 ▪ Nachformierung: 1C max (variables Stromprofil mit Bedingung $U_{NE} \geq 20$ mV) bis $U_{cell} = 4.2$V ▪ 0.2C CCCV bzw. 4.2V CV bis 100% SOC ($I_{cell} < C/20$)	▪ Ladepuls: C/5.8 ▪ Relaxierung 1.3 s ▪ Bis 4.2 V	▪ Vorformierung: Siehe Pulsformierung ▪ Nachformierung: ▪ Siehe FC-Formierung bis 4.0 V ▪ Siehe Pulsformierung bis 4.2 V

Das Ziel dieser abschnittsweisen gepulsten Formierung besteht perspektivisch darin, das Auftreten von Lithium-Plating zu vermeiden, indem in Spannungsbereichen, die für das Entstehen von Lithium-Plating relevant sind, eine gepulste Formierung angewandt wird.

Die Ergebnisse der Zellspannung in Abhängigkeit der Formierungsdauer der ersten Ladung aller vier Formierungsstrategien zeigt **Abbildung 19**. Die FC-Formierung erzielte mit 3.3 h die geringste Ladezeit. Die Pulsformierung verzeichnete eine Ladezeit von ca. 10.1 h, wobei die kombinierte Formierungsstrategie 11.6 h Ladezeit erzielte. Die Referenzstrategie C/20 wies eine Ladezeit von ca 21 h auf. Die entwickelten Formierungsstrategien realisierten im Vergleich zur Referenz C/20 somit eine zeitliche Reduzierung von mindestens 50 %, wobei in keiner der untersuchten Zellen Lithium-Plating nach der Formierung nachgewiesen werden konnte. Perspektivisch gilt es zu untersuchen, ob gegebenenfalls ein Verzicht auf das Entgasen durch kombinierte Formierungsstrategien und abschnittsweise gepulstes Formieren ermöglicht wird.

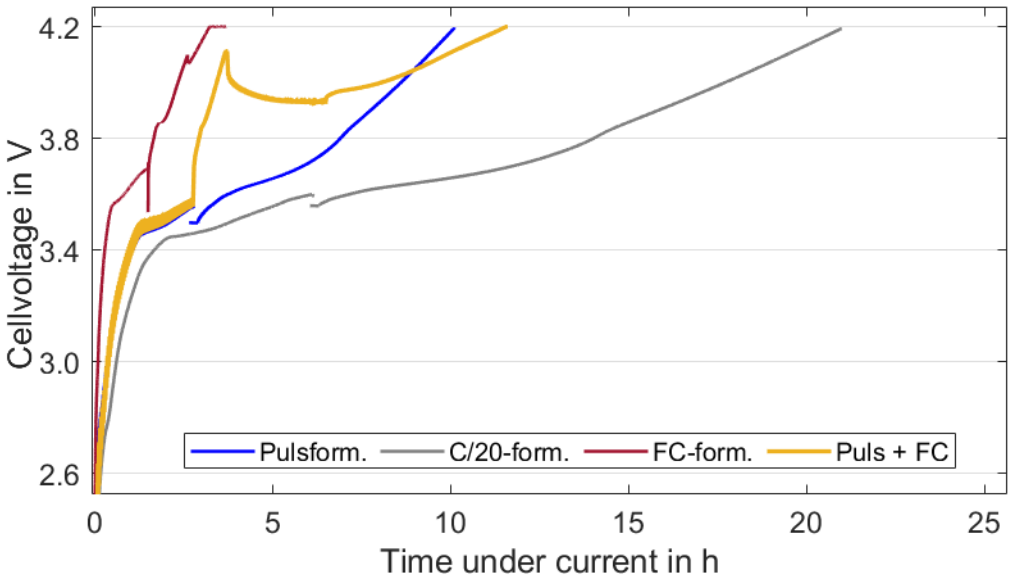


Abbildung 19: Vergleich und Kombination der Formierungsstrategien aus den Projekten FormEL und InForm

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Formierung ist ein komplexer Produktionsprozess bei dem irreversiblen Prozesse zur SEI-Bildung ablaufen. Gleichzeitig verursacht dieser Prozess hohe Produktionskosten im Rahmen der Batteriezellfertigung. Zur Erforschung der Optimierung der Formierung waren daher viele aufwändige Experimente nötig. Insgesamt wurden alle vorab definierten Ziele im Projekt erreicht. Die Projektarbeiten liefern neue wertvolle Erkenntnisse zur Beschleunigung des Formierprozesses, um eine kosteneffizientere Batteriezellproduktion zu ermöglichen.

3. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die erarbeiteten Ergebnisse und Methoden offenbaren erhebliche Kostensenkungspotentiale bei der Massenfertigung von Lithium-Ionen-Batterien. Seitens des elenia wurden im Jahr 2022 bereits drei Paper aus dem Projekt in einem Open Access Journal veröffentlicht. Dadurch können andere Batteriezellhersteller die dort detailliert beschriebenen Methoden übernehmen, um deren Batteriezellfertigung zu beschleunigen.

Die erfolgreiche Skalierung der Methoden von kleinen Laborzellen auf größere Zellen (bis zu 25 Ah) konnte bereits nachgewiesen werden. Der nächste Schritt sind noch größere Batteriezellen im Automotive Format (50 – 150 Ah). Dies soll durch eine Kooperation mit der Forschungsfertigung Batteriezelle (FFB) in Münster erfolgen sobald dort Zellen hergestellt werden können. Diesbezüglich wurde das elenia

FormEL-Projektteam als Formierungsexperten bereits von der FFB im Rahmen einer Technologiestudie interviewt.

Die neuen Erkenntnisse, Methoden und Laboreinrichtungen wurden bereits in die aktuelle Lehre (Vorlesungen und Laborpraktika) der TU Braunschweig integriert. Dadurch werden die Studierenden mit aktuellen Forschungsarbeiten vertraut gemacht und für die Batterieforschung motiviert. Zudem stärkt dies die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

4. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Seit Projektstart (August 2020) sind folgende Veröffentlichungen von anderen Stellen bekannt, welche sich ebenfalls im Themengebiet der Beschleunigung der Formierung von Lithium-Ionen-Batterien beschäftigen:

- "*Current and future lithium-ion battery manufacturing*", Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, Y. Wang, iScience **2021**, 24, 102332
- "*Benefits of Fast Battery Formation in a Model System*", P.M. Attia, S. J.Harris,W. C. Chueh, J. Electrochem. Soc. **2021**, 168, 50543.
- "*Effect of Li plating during formation of lithium ion batteries on their cycling performance and thermal safety*", P. Münster, M. Winter, P. Niehoff, J. Electrochem. Soc. **2022**, 169, 70525.

5. Veröffentlichungen der Ergebnisse

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal	Jahr
1	Drees, R.; Lienesch, F.; Kurrat, M.	Fast Charging Formation of Lithium-Ion Batteries Based on Real-Time Negative Electrode Voltage Control	*Energy Technology,* 2200868	2022
2	Hagemeister, J.; Stock, S.; Linke, M.; Fischer, M.; Drees, R.; Kurrat, M.; Daub, R.	Lean Cell Finalization in Lithium-Ion Battery Production: Determining the Required Electrolyte Wetting Degree to Begin the Formation.	*Energy Technology*, 2200686	2022

3	Schomburg, F.; Drees, R.; Kurrat, M.; Danzer, M.A.; Röder, F.	Characterization of the Solid–Electrolyte Interphase Growth During Cell Formation Based on Differential Voltage Analysis	*Energy Technology*, 2200686	2022
4	Felix Schomburg, Bastian Heidrich, Sarah Wennemar, Robin Drees, Thomas Roth, Michael Kurrat, Heiner Heimes, Andreas Jossen, Martin Winter, Jun Young Cheong and Fridolin Röder	Lithium-ion battery cell formation: Status and future directions towards a knowledge-based process design	*Energy & Environmental Science 207890*	2024

Bachelor- und Masterarbeiten, Dissertationen

Lfd. Nr	Art der Arbeit	Titel	Betreuer	Jahr
1	Masterarbeit	Entwicklung eines elektro-thermischen Batteriemodells zur Ableitung von Schnellladeprofilen	Robin Drees	2020
2	Bachelorarbeit	Untersuchung der alterungsabhängigen Schnellladefähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien mithilfe eines Batteriemodells	Robin Drees	2020
3	Masterarbeit	Elektrochemische Untersuchung und Modellierung von Lithium-Ionen-Batte-rien mittels der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie	Robin Drees	2020

4	Studienarbeit	Elektrochemische Modellierung und Simulation von Lithium-Ionen-Zellen	Robin Drees	2021
5	Masterarbeit	Methodenentwicklung zur effizienten Ermittlung von elektro-thermischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Batterien	Robin Drees	2021
6	Masterarbeit	Modellbasierte Entwicklung und Erprobung verschiedener Schnelladestrategien im Rahmen der Formierung von Lithium-Ionen-Batterien	Robin Drees	2021
7	Dissertation	Model-based Design and Evaluation of Fast-Charging Strategies for Lithium-Ion Battery Formation and Cyclization	Robin Drees	2023