

Abschlussbericht 2019

Verbundvorhaben

Data-Mining in der Produktion von Lithium-Ionen Batteriezellen (DaLion)

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)

Zuwendungsempfänger: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig	Förderkennzeichen: 03ET6089
Titel des Teilvorhabens: Data-Mining in der Produktion von Lithium-Ionen Batteriezellen	
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade	Tel.: +49 531 391-9610 Fax: +49 531 391-9633 Email: a.kwade@tu-braunschweig.de
Laufzeit des Vorhabens: von: 01.12.2015 bis: 31.12.2018	
Berichtszeitraum: von: 01.12.2015 bis: 31.12.2018	Datum: 08.05.2019

Projektbeteiligte Institute der TU Braunschweig:

1. Institut für Partikeltechnik (iPAT)
2. Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF)
3. Institut für Füge- und Schweißtechnik (ifs)
4. Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik (InES)
5. Institut für Hochspannungstechnik und Elektrische Energieanlagen (elenia)
6. Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie (iÖNC)

Unterschrift Projektleiter:

Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade

Inhaltsverzeichnis

1.	WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE UND EREIGNISSE	1
1.1	ELEKTRODENFERTIGUNG	1
1.2	ZELLFERTIGUNG UND ZYKLISIERUNG	2
1.3	DIAGNOSTIK UND SIMULATION.....	3
1.4	DATA-WAREHOUSE.....	3
1.5	INDUSTRIETRANSFER.....	4
2	VERGLEICH DES VORHABENSTANDS MIT DER URSPRÜNGLICHEN (BZW. MIT ZUSTIMMUNG DES ZG GEÄNDERTEN) ARBEITS-, ZEIT, UND KOSTENPLANUNG	5
3	HABEN SICH BEIM ZIEL/ERGEBNIS BZW. LÖSUNGSWEG/VORGEHENSWEISE ÄNDERUNGEN ERGEBEN?.....	10
4	SIND INZWISCHEN VON DRITTER SEITE F + E ERGEBNISSE BEKANTT GEWORDEN, DIE FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DES VORHABENS RELEVANT SIND?.....	11
5	SIND ODER WERDEN ÄNDERUNGEN IN DER ZIELSETZUNG NOTWENDIG?.....	11
6	JÄHRLICHE FORTSCHREIBUNG DES VERWERTUNGSPLANS	11
6.1	ERFINDUNGEN / SCHUTZRECHTE.....	11
6.2	WIRTSCHAFTLICHE ERFOLGSAUSSICHTEN	11
6.3	WISSENSCHAFTLICH/TECHNISCHE ERFOLGSAUSSICHTEN NACH PROJEKTENDE	12
6.4	WISSENSCHAFTLICHE/WIRTSCHAFTLICHE ANSCHLUSSFÄHIGKEITEN	12
7	KURZBESCHREIBUNG WICHTIGSTE WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE	14
7.1	ELEKTRODENFERTIGUNG	14
7.2	ZELLFERTIGUNG UND ZYKLISIERUNG	35
7.3	DIAGNOSTIK UND SIMULATION.....	50
7.4	DATAWAREHOUSE.....	61
7.5	INDUSTRIETRANSFER.....	74
8	AUßENDARSTELLUNG.....	79
8.1	JOURNAL BEITRÄGE	79
8.2	POSTER	80
8.3	VORTRÄGE.....	81
8.4	CONFERENCE PAPER.....	82
9	LITERATUR.....	83

1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und Ereignisse

Zielsetzung in dem Projekt DaLion ist es, die relevanten Produktionsdaten innerhalb der Zellfertigung systematisch und vollständig zu erfassen und mit Hilfe von Data Mining Methoden neues Wissen über die Produktion zu gewinnen. Dazu bedarf es neben der Erfassung von Maschinen-, Prozess- und Analysedaten sowie Daten zur Produktionsumgebung auch dem Aufbau eines Data Warehouse zur Ablage, Verknüpfung und Analyse der Daten. Neben der Datenanalyse werden die statistischen Erhebungen durch prädiktive Simulationen und die Erweiterung der Produktanalytik ergänzt. In diesem Berichtszeitraum liegt der Fokus auf der Untersuchung der drei ausgewählten Produktionsprozesse: Kalandrieren, Laser-Schneiden und Z-Falten. Darüber hinaus werden zusätzliche Auswertemethoden angewendet, um weiteren Kennzahlen zu generieren. Die Schaffung stabiler Analysen und ausführbarer Simulationsmodelle wird weiterentwickelt sowie die Erweiterung der Datenbankgrundstruktur als Grundlage für das Data Warehouse.

1.1 Elektrodenfertigung

- Fertigung von Referenzelektroden in fünf Teilchargen je Anode / Kathode
- Prozess- und Qualitätsmessgrößen in der Elektrodenherstellung (z.B. Beschichtungsgeschwindigkeit, Flächenmasse, Leitruß-Partikelgröße, Porosität, Viskosität, ...) identifiziert und innerhalb der Referenzreihe erfasst
- Weiterführende Kennzahlen für ein entsprechendes Kennzahl-System in der Elektrodenfertigung definiert (für die Prozessschritte Trocken-/Nassmischen, Beschichten/Trocknen und Verdichten, z.B. kontinuierliche Linienlasterfassung beim Kalandrieren)
- Reproduzierbarkeitsstudie mit 60 Zellen in fünf zeitlich unabhängigen Zellbaukampagnen durchgeführt. Wichtige Kriterien, wie die Viskosität, das Flächengewicht, die Haftfestigkeit, die Porosität der Elektroden bleiben nahezu konstant.
- Implementierung einer objektiven Messmethode (Laserscanning Mikroskop) zur Evaluierung der Schnittkantenqualität
- Ermittlung der Referenzparameter für die Laserkonfektionierung und Vereinzelung von 4.500 Elektroden
- Entwicklung eines Messkonzepts zur inline Überwachung des Laserschneidprozesses mittels Infrarot-Temperaturmessung
- Fertigung von 450 m doppelseitig beschichtetem Anodenmaterial in zwei Teilchargen für die Variationsreihen
- Fertigung von 450 m doppelseitig beschichtetem Kathodenmaterial in drei Teilchargen für die Variationsreihen
- Prozess- und Qualitätsmessgrößen in der Elektrodenherstellung (z.B. Ruß-Aufschluss, Viskosität, Porosität) identifiziert und innerhalb der Variationsreihen erfasst

- Wichtige Produktparameter der Trockenmischung, der Suspension und der unkalandrierten Elektroden wie die Pulverleitfähigkeit, die Viskosität, die Ruß-Partikelgrößen-Verteilung, das Flächengewicht, die Porosität der Elektroden bleiben nahezu konstant (siehe Kapitel 7)
- Konfektionierung von 3.000 Elektroden mit den ermittelten Referenzparametern aus der Reprereihe für die Untersuchung der Kalandrier- und Ablagevariation
- Konfektionierung von 1.500 Elektroden mit unterschiedlichen Laserparameterkonfigurationen zur Ermittlung des Einflusses der Schnittgeschwindigkeit, Pulsfolgefrequenz und Linienenergie auf die elektrochemische Performance der Zelle
- Innerhalb der Verdichtungsvariation wurden gezielt vier Beschichtungsdichten durch Variation des Kalanderspalts / der Linienlast eingestellt: 2,6 / 2,8 / 3,15 / 3,5 g cm⁻³
- Weiterführende Kennzahlen für ein entsprechendes Kennzahl-System in der Elektrodenfertigung definiert (für die Prozessschritte Trocken-/Nassmischen, Beschichten/Trocknen und Verdichten, z.B. Flächenmassebestimmung nach der Trocknung)

1.2 Zellfertigung und Zyklisierung

- Alle relevanten Prozess- und Qualitätsmessgrößen (z.B. Separator Bahnspannung, Ablagegenauigkeit der Elektroden) für Zellfertigung und Zellcharakterisierung bestimmt
- Messmethoden zur Erfassung der Größen etabliert bzw. in der Erprobung (z.B. Auswertung der Flächenüberdeckung und des minimalen Kantenabstands abgelegter Elektroden, Röntgen gefertigter Zellen zur Bestimmung der Ablageposition einzelner Elektroden, Zugversuche zur Bestimmung der Siegelqualität, ...)
- Formierungsprozedur (1 Zyklus 1/10 C, 1 Zyklus 1/2 C und 1 weiterer Zyklus 1/10 C (Kapazitätsbestimmung C_{Form}) und Reifedauer (8 Tage) für großformatige BLB2-Zellen implementiert
- Bewertung der Zellen über Kenngrößen wie C_{Form} , Selbstentladung, Innenwiderstand vor und nach Reifung und Coulomb'scher Wirkungsgrad
- Charakterisierung des Langzeitverhaltens der Zellen über mindestens 450 Zyklen mit 1 C vollständig be- und entladen und in regelmäßigen Abständen wiederholende C-Raten- (1/5 C bis 2 C mit je 3 Zyklen) sowie Innenwiderstandstests
- Zusätzliche Bewertungskriterien durch die Kapazitätsabnahme, den Innenwiderstand und den SOH der Zellen in Abhängigkeit von der Zyklenzahl
- Ausgewählte Post-Mortem-Analysen zum besseren Verständnis der Zellgüte durchgeführt
- Implementierung Kennzahlensystem für Messgrößen der Zellproduktion und Messgrößen der Zellcharakterisierung
- Reproduzierbarkeitsstudie mit 60 Zellen in fünf zeitlich unabhängigen Zellbaukampagnen durchgeführt. Die Kapazität der Zellen bleibt in allen 5 Chargen nahezu konstant (3% Abweichung). Schließlich folgen die Variationsreihen

- Verdichtungsvariation in vier Chargen je 7 Zellen (2,6 / 2,8 / 3,15 / 3,5 g cm⁻³) durchgeführt
- Ablagevariation in fünf Chargen à 7 Zellen gefertigt. Veränderung der Kathodenposition im Elektroden-Separator-Verbund bei den unterschiedlichen Reihen. Die Formierung, Langzeitzyklisierung sowie die elektrochemische Charakterisierung der Zellen abgeschlossen und ausgewertet (s. Kapitel 7)
- Laservariation aus fünf Chargen mit insgesamt 42 Zellen. Veränderung der Laserparameter bei der Vereinzelung der Elektroden je Produktionsreihe. Elektrochemische Charakterisierung der Zellchargen ist erfasst (s. Kapitel 7)

1.3 Diagnostik und Simulation

- Ein elektrochemisches Modell wurde implementiert und an Messungen an PAT Cells parametrisiert und validiert.
- Die Unsicherheitenfortpflanzung zwischen Zwischenprodukteigenschaften der Elektroden und der Kapazität der Produktzelle wurde quantifiziert. Die Analyse hebt die Wichtigkeit von Parametern z.B. der Zellfertigung hervor.
- Ein Algorithmus zur simulations-basierten Diagnose und Evaluation der Produktzellen wurde implementiert und auf alle Zellen im DataWarehouse angewendet.
- Der Kalandrierprozess wurde mittels der Diskrete-Elemente-Methode (DEM) untersucht. Das erlangte tiefgehende Verständnis des Prozesses ermöglicht die Identifikation relevanter Prozessparameter.
- Die Methode der Distribution of Relaxation Times (DRT) wurde auf großformatige Zellen angewendet. Dies ermöglichte eine elektrodenaufgelöste Untersuchung der Alterung der Zellen.
- Ein 3D-Mikrostrukturmodell zur Abbildung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurde entwickelt und zur Bestimmung des Kalandrieeinflusses auf die Zellperformance mit dem elektrochemischen Modell gekoppelt.

1.4 Data-Warehouse

- Implementierung der Messtechnik für Energie- und Stoffströme (gesamte Produktionskette)
- Implementierung der Messtechnik für die Prozessparameter (Beschichten, Kalandrieren, Tiefziehen und Siegeln) und Umgebungsbedingungen (Luftfeuchte, Temperatur)
- Implementierung der Messtechnik für die Qualitätsanalytik
- Konzeptionierung und Aufbau von stationären und mobilen Visualisierungskonzepten auf Grundlage vom SCADA System WinCC
- Konzept und Aufbau des Data Warehouse sowie Definition und Implementierung von Datenmigrationsstandards zwischen der automatisierten und der manuellen Datenerfassung

- Erstellung eines Kennzahlensystems zur lebenszyklusorientierten Bewertung von Batteriezellen
- Entwicklung einer Prozesskettensimulation von Batteriezellfertigungsprozessen zur Abbildung von dynamischen Energie- und Stoffströmen sowie prozessübergreifende Auswirkung von Produkt- und Prozessparametern

1.5 Industrietransfer

Durchgeführt wurden sechs Workshops (WS) mit der Industrie – Details siehe Abschnitt 7.4.

- 1. WS: „Auftaktworkshop“ am 14.06.2016 an der TU Braunschweig
Kernfragestellung: „Erwartungen und Nutzen der Industrie“
- 2. WS: Auf Einladung der Fa. Viscom in Hannover am 24.11.2016
Kernfragestellung: „Lassen sich das Wissen und die Erkenntnisse aus der Elektronikproduktion auf die Batterieproduktion übertragen?“
- 3. WS: Auf Einladung des VDMA im Rahmen der Sitzung zum Produktausschuss „elektrische Energiespeichertechnik“ in Frankfurt (Main) am 16.05.2017
Kernfragestellung: „Industrie 4.0 in der Batteriezellproduktion – Datenerfassung und Diagnostik zur Qualitätssicherung“
- 4. WS: Eigene Einladung in den Räumlichkeiten der TU Braunschweig am 20.11.2017
Kernfragestellung: „Methoden des Data-Mining, der Datenanalyse und der Kennzahlbildung für Prozess- und Produktdaten“
- 5. WS: Eigene Einladung in den Räumlichkeiten der TU Braunschweig am 13.09.2018
Kernfragestellung: „Datenerfassung und Datenanalyse für die (Zwischenprodukt)-Eigenschaften in der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien“.
- 6. WS: Eigene Einladung in den Räumlichkeiten der TU Braunschweig im Rahmen der IBPC am 14.11.2018
Thema: Projektabschluss und Präsentation von ausgewählten Ergebnissen
- Insb. die noch nicht „batterieaktive“ Industrie profitiert vom Überblick und nutzt dieses Wissen zur Entwicklung von Geschäftsmodellen; bereits aktive Player nutzen die WS um Themen zu platzieren, die sie selbst aufgrund der fehlenden Batteriezell-Produktionsinfrastruktur nicht beantworten können.
- Workshops fanden sehr gute Resonanz in der Industrie, so dass aus dem Interesse der Industrie heraus die Themenfelder der nächsten Workshops entwickelt wurde und das Projekt DaLion aktiv seitens der Industrie Angebote zur Ausrichtung der WS erhielt
- Die Außendarstellung in Richtung Industrie wurde durch Journal Beiträge, Vorträge und Poster ergänzt (Details siehe Abschnitt 8)

2 Vergleich des Vorhabenstands mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des ZG geänderten) Arbeits-, Zeit, und Kostenplanung

AP Nr.	Start Plan	Start Ist	Ende Plan	Ende Ist	PM geplant im Berichtszeitraum	PM ist im Berichtszeitraum	PM bewilligt bis Projekten de	PM akkumuliert (aktuell)
0	12.2015	12.2015	12.2018	12.2018	7,5	6,9	7,5	6,9
1.1	12.2015	01.2016	05.2016	05.2016	14	14	14	14
1.2	12.2015	02.2016	08.2016	11.2016	5	5	5	5
1.3	12.2015	01.2016	11.2016	11.2016	14	14	14	14
1.4	12.2016	12.2016	05.2017	01.2018	5	5	5	5
1.5	03.2016	03.2016	11.2016	11.2016	5	5	5	5
1.6	12.2015	01.2016	11.2016	01.2017	36,8	36,8	36,8	36,8
1.7	12.2015	01.2016	11.2016	01.2017	17	17	17	17
2.1	03.2016	03.2016	02.2017	02.2017	18	18	18	18
2.2	06.2016	06.2016	02.2017	02.2017	16	16	16	16
2.3	09.2016	09.2016	04.2017	04.2017	3	3	3	3
2.4	03.2017	03.2017	08.2017	08.2017	18	18	18	18
3.1	06.2016	06.2016	05.2017	05.2017	16	16	16	16
3.2	09.2016	09.2016	11.2017	11.2017	25,0	25,0	25	25,0
3.3	06.2017	06.2017	11.2017	11.2017	8	8	8	8
3.4	02.2017	02.2017	07.2018	07.2018	6	6	6	6
4.1	12.2016	12.2016	11.2017	11.2017	14	14	14	14
4.2	06.2017	06.2017	11.2018	12.2018	15	15	15	15
4.3	06.2017	06.2017	11.2018	12.2018	12,2	12,2	12,2	12,2
4.4	05.2017	05.2017	11.2018	12.2018	21	21	21	21
4.5	12.2017	12.2017	11.2018	12.2018	29	29	29	29
5.1	12.2017	12.2017	11.2018	12.2018	9	9	9	9
5.2	12.2017	12.2017	11.2018	12.2018	12	12	12	12
6.1	12.2015	01.2016	11.2018	12.2018	20	20,6	20	20,6
Gesamt					346,5	346,5	346,5	346,5

Erläuterungen zur obigen Tabelle

- Alle Arbeitspakete im Berichtszeitraum 2015-2019 sind rechtzeitig und erfolgreich abgeschlossen worden. Einzige Abweichung von den geplanten PM sind das Arbeitspaket 0 und Arbeitspaket 6.1. Der Organisation für die halbjährlichen Industrieworkshops mit Vor- und Nachbereitung erwies sich als zeitaufwändiger als zu Projektbeginn veranschlagt. Die zusätzlichen PM in Höhe von 0,6PM konnten in Arbeitspaket 0 eingespart werden.
- Aufgrund der Verzögerung des Projektstartes (offizieller Eingang des Zuwendungsbescheids an der TU Braunschweig bei Projektkoordinator am 05.01.2016) wurden die Arbeitspaket 1.1, 1.2, 1.3, 1.6 und 1.7 verzögert gestartet. Aus diesem Grund wurden die Arbeitspakete 1.2, 1.6 und 1.7 ebenfalls verzögert abgeschlossen. Die Arbeitspakete 1.1 und 1.3 konnten rechtzeitig abgeschlossen werden. Die inhaltliche Bearbeitung dieser Arbeitspakete und aller verknüpften Arbeiten wurde durch die Verzögerung nicht beeinträchtigt.
- Das AP 1.4 wurde verzögert abgeschlossen, da dieses AP auf verschiedenen anderen APs aufbaute, z.B. 1.3 und 1.7. Verzögerungen aus diesen APs haben zu Veränderungen im Ablauf der Bearbeitung geführt, nicht aber zu einer Beeinträchtigung des Inhalts des APs 1.4. Der Start der auf AP 1.4 aufbauenden APs 4.5 und 5.2 war dadurch nicht beeinflusst.
- Die Arbeitspaket 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 5.1, 5.2 und 6.1 wurden um einen Monat verzögert abgeschlossen. Grund hierfür ist die kostenneutrale Projektlaufzeitverlängerung auf den 31.12.2018 (geplant 30.11.2018).

Bearbeitete Arbeitspakete des Arbeitsplans

AP	Titel	Kurzbeschreibung	Partner
1.1	Prozess- und Qualitätsmessgrößen in der Elektroden- und Zellherstellung	Identifizierung von Prozess-Parametern und Qualitätsmessgrößen der Einzelprozesse der Elektrodenherstellung (Pulvermischen, Dispergieren, Beschichten, Trocknen, Kalandrieren, Konfektionierung, Packagebildung, Kontaktierung, Befüllen, Einhausung) mit Fokus auf die drei Prozesse Kalandrieren, Konfektionieren, Packagebildung (Z-Falten). Abstimmung der für Qualitätssicherung essentiellen Daten und Definition der notwendigen Daten für „Pflicht-Dokumentation“	iPAT IWF (KD) ifs
1.2	Data-Mining Methoden	Auswahl bzw. Modifikation von (bestehenden) Data-Mining Methoden.	IWF (CH) LE
1.3	Konzeption eines physikalischen Zellmodells mit wahrscheinlichkeitsverteilten Parametern (exemplarisch für Kalandrieren, Schneiden, Z-Falten)	Entwurf und Analyse eines elektrochemischen Standardmodells, in dem ausgewählte Zellparameter, insbesondere Elektrodenparameter, einer Wahrscheinlichkeitsverteilung unterliegen. Begrenzung auf relevante Zellparameter und Verteilungen.	InES iPAT IÖNC
1.4	Sensitivitätsanalyse des Zellmodells	Quantifizierung der Sensitivität des dynamischen Modells auf Streuung der einzelnen Parameter. Reduzierung der Anzahl	InES

		wahrscheinlichkeitsverteilter Parameter zur Reduktion der zu erfassenden Parameter im Data Warehouse.	
1.5	Sensitivitätsanalyse der Messmethoden	Simulation dynamischer und stationärer Messmethoden mit physikalischem Zellmodell mit wahrscheinlichkeitsverteilten Parametern zur Identifikation sensitiver Messbereiche der einzelnen elektrochemischen Messmethoden für die ausgewählten Parameter.	InES
1.6	Messkonzepte für Produkt-, Produktions- und Prozessparameter	Definition relevanter Messmethoden zur Aufklärung der Prozess- und Qualitätsmessgrößen. Bewertung der zu erwartenden Messgenauigkeiten verschiedener Methoden und darauf basierenden Auswahl der Mess- und Auswertemethoden. Erfassung der Energie- und Stoffströme in der BLB sowie Planung der Integration der Sensorik in die Anlagentechnik.	IÖNC InES iPAT IWF (KD) IWF (CH) ifs elenia
1.7	Fertigung von Elektroden und Zellen mit Referenz-Parametern; Reproduzierbarkeitsstudie	Fertigung und Bewertung reproduzierbarer Referenzzellen mit umfassender Erfassung, Auswertung und Dokumentation/Ablage der Prozess- und Qualitätsanalytik. Schaffung Datenbasis als Vergleich für die zukünftig ermittelten Werte und als Probe und Vergleichsmaterial für Qualitätsanalytik.	iPAT IWF (KD) ifs
2.1	Kennzahlensysteme für Prozess- und Qualitätsmessgrößen in der Elektroden- und Zellproduktion	Reduzierung der Qualitätsmessdaten auf in der Datenbank ablegbare Kennzahlen	iPAT IWF (KD) ifs LE
2.2	Kennzahlensysteme für Qualitätsmessgrößen in der Zellcharakterisierung	Standardisierung der Formierungsprozedur und Reifung sowie Entwicklung einer Alterungsroutine zur umfassenden Charakterisierung der Batteriezellen; daraus Ableitung von Kenngrößen zur systematischen Bewertung der Zellen hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Aufdeckung von Produktionseinflüssen	elenia InES IÖNC
2.3	Kennzahlensysteme zur lebenszyklusorientierten Bewertung von Batteriezellen	Entwicklung eines Kennzahlensystems zur ganzheitlichen (technisch, ökonomisch, ökologisch) Bewertung von Batteriezellen unter Einbeziehung der Produktionsprozesskette sowie der Auswirkungen des Lebenszyklus auf Basis der im Data Warehouse verfügbaren Daten	IWF (CH)
2.4	Standards zur Datenmigration	Abstimmung der möglichen Datenformate und Datenübertragung und Dateneingabeszenarien für alle Informationsströme (Berücksichtigung von Industriestandards zur prozessübergreifenden Verfolgung von Produkt- und Komponenteninformationen)	LE iPAT IWF (KD) IWF (CH) ifs elenia InES IÖNC

3.1	Konzeptionierung und Aufbau des Data Warehouse	Entwurf der Architektur und Realisierung des Data Warehouse sowie Festlegung der Anforderungen an erforderliche Hardware (z.B. Rechenleistung, Speicherkapazität etc.) und Software.	LE IWF (CH)
3.2	Implementierung der Messtechnik für Energie- und Stoffströme sowie Prozessparameter und Qualitätsanalytik für die Prozesse Kalandrieren, Konfektionieren, Z-Falten	Messtechnische Erfassung der relevanten Prozessdaten und Ergebnisse der Qualitätsanalytik als Basis zum Aufbau der Datenbank. Erprobung der definierten Methoden und Sensorik und Integration in die Anlagentechnik. Datenübergabe der Online- und Offline-Prozess-Charakterisierung und Qualitätsanalytik in der Elektroden und Zellherstellung sowie Charakterisierung	IWF (CH), IWF (KD) ifs iPAT elenia
3.3	Stationäre und mobile Visualisierungskonzepte (exemplarisch für Kalandrieren, Schneiden, Z-Folding)	Entwicklung und prototypische Implementierung von Systemen zur stationären und mobilen Visualisierung der Messdaten. Leitstandkonzept für die Batteriezellproduktion; Darstellung der relevanten Produktions- und Produktkennzahlen.	IWF (CH) LE
3.4	Entwicklung einer Prozesskettensimulation	Entwicklung einer Prozesskettensimulation (Simulation von allen relevanten Energie- und Stoffströmen über die Prozesskette) als Grundlage und Bezugsobjekt für eine mögliche Kopplung von Partial-Modellen – zunächst noch ohne Berücksichtigung der Technischen Gebäudeausrüstung.	IWF (CH)
4.1	Versuchsplanung, Durchführung von Parameterstudien für die drei gewählten Einzelprozesse	Variation relevanter Kenngrößen von Zellen mit automatisierter Dokumentation unter Nutzung der integrierten Sensorik.	iPAT ifs IWF (KD) elenia
4.2	Durchführung von Variationen in der Elektrodenproduktion und Abgleich mit Referenzdatensatz (exemplarisch für Kalandrieren)	Fertigung von Anoden und Kathoden mit Erfassung, Auswertung und Dokumentation/Ablage der Prozess- und Qualitätsanalytik unter Variation wichtiger Prozessparameter der Elektrodenproduktion	iPAT LE IWF (CH)
4.3	Durchführung von Variationen für Schneiden	Konfektionierung mit Variation eingebrachter Energie über kombinierte Parameter und verschiedener Schneidstrategien. Vergleich mit mechanisch konfektionierten Elektroden.	ifs LE IWF (CH)
4.4	Durchführung von Variationen für die Packagebildung (Z-Falten)	Untersuchung der Packagebildung (Elektroden/Separator) und der assoziierten Handhabungsoperationen und -parameter.	IWF (KD) LE IWF (CH)
4.5	Evaluation der hergestellten Zellen	Analyse der Leistungs- und Alterungseigenschaften bei verschiedenen Zuständen und Umgebungsbedingungen zur modellbasierten Zellcharakterisierung. Daran schließt sich eine Post-Mortem-Analyse zur Untersuchung der Versagens- und Alterungsmechanismen an.	elenia IÖNC InES LE IWF (CH)

		Rückführung aller erhobenen Daten über das Data Warehouse und Kopplung der Datensätze mit den in AS 1.2 erarbeiteten Methoden zur Datenauswertung.	
5.1	Zusammenhänge Prozess-Struktur (exemplarisch für Kalandrieren)	Die Prozess-Struktur-Zusammenhänge werden auf Basis der ermittelten Messdaten analysiert und mit geeigneten Methoden und Modellierungsansätzen beschrieben, inklusive der Abschätzung der Auswirkung der zu erwartenden Messunsicherheiten.	iPAT InES
5.2	Physikalisch-chemische Modellierung und Simulation des Produktes Zelle (exemplarisch für Kalandrieren)	Physiko-chemisch modellbasierte Simulation und Analyse des Produktes Zelle bzgl. Performance und Produktparametern auf Basis der Data-Mining Ergebnisse und der ausgewählten Prozess-Struktur-Zusammenhänge. Vergleich der physiko-chemischen Zellmodellierung mit der Black-Box-Modellierung auf Basis der im Data-Mining identifizierten Ursache-Wirkungs-Prinzipien von Zellperformance und Produktionsparameter.	InES, IÖNC
6	Projektkoordination, Projekttreffen und offene Meilenstein-Workshops	Projektkoordination, Organisation von Projekttreffen und offenen Meilenstein-Workshops mit der Industrie.	BLB

3 Haben sich beim Ziel/Ergebnis bzw. Lösungsweg/Vorgehensweise Änderungen ergeben?

- Das zu Beginn des Projektes etablierte Handhabungskonzept für eine kontinuierliche Elektrodenkonfektionierung war eine mit Druckluft betriebene Gleitrampe, welche die konfektionierten Elektroden in ein Magazin transportierte. Um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit des Schneidprozesses zu erzielen, wurde ein neues Konzept entwickelt und umgesetzt (AP 1.7 // ifs). Derzeit wird die Elektrodenfolie an eine Negativform angedrückt und während des Laserschnitts durch ein Vakuum fixiert. Anschließend werden die Elektroden durch ein Pick-and-Place-System in ein Magazin abgelegt. Die gesteigerte Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Fokuslage konnte durch die Pyrometermessung im Prozess erfasst und bestätigt werden.
- Entgegen der ursprünglichen Planung wird im Rahmen der Zellcharakterisierung (AP 2.2) das Impulsantwortverfahren nicht angewendet und optimiert, da durch den Einsatz der elektrochemischen Impedanzspektroskopie umfassende Daten zur Verfügung stehen. Die Anwendung des Impulsantwortverfahrens ergibt daher für den Projektfortschritt keinen nennenswerten Zusatznutzen.
- Zur Vereinfachung der automatisierten Daten- und Energieverbrauchsaufnahme wird Siemens WinCC (SCADA/MES) eingesetzt (AP 3.1 und 3.2 // IWF (CH))
- Die umfassende impedanzspektroskopische Untersuchung der großformatigen Zellen konnte im bisher geplanten Rahmen logistisch nicht abgebildet werden. Ursache dafür war, dass die zyklisierten Zellen physisch von der Zyklisieranlage getrennt werden müssen, um die Zellen mit Impedanzspektroskopie zu untersuchen. Daraus resultiert einerseits ein erheblicher organisatorischer Aufwand, der bei weiterer Steigerung der Zellproduktion nicht mehr zu gewährleisten ist, andererseits schließt dies auch die Durchführung gekoppelter Alterungs- und Charakterisierungsexperimente aus. Diese beiden Einschränkungen müssen behoben werden, da es für die umfassende Durchführung des Data-Minings unerlässlich ist, dass sämtliche Zellen der nachfolgenden Arbeitspakete impedanzspektroskopisch untersucht werden – darüber hinaus werden von der parallelen Durchführung von Alterung und impedanzspektroskopischer Charakterisierung wichtige Rückschlüsse auf Elektroden- und Zelleigenschaften erwartet. Zur Lösung des Problems wurde ein impedanzspektroskopischer Messplatz aufgebaut, der mit den Einrichtungen zur Alterung der Zellen gekoppelt ist.

4 Sind inzwischen von dritter Seite F + E Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind?

Die Kalandrierung wurde auch im Projekt S-ProTrak untersucht und $2,8 \text{ g cm}^{-3}$ als Zieldichte innerhalb der Referenzreihe für das auch in diesem Projekt verwendete NMC Material festgelegt. Die gewählte Beschichtungsdichte stellt für die Reproduzierbarkeitsreihen sicher, dass einheitliche und reproduzierbare Zellen darstellbar und Varianzen aus den Prozessen eindeutig bewertbar sind. Grund hierfür sind mögliche Limitierungen der Lithium-Ionen Beweglichkeit bei höheren Verdichtungen bzw. zu geringer Porosität der Elektrode. Höhere Elektrodendichten werden in den geplanten Variationsreihen im weiteren Projektverlauf durchgeführt und mit den bislang erhobenen Daten hinsichtlich des Einflusses auf die Kapazität, Schnellladefähigkeit und Lebensdauer abgeglichen.

5 Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

- keine Änderungen der Zielsetzung nötig

6 Jährliche Fortschreibung des Verwertungsplans

6.1 Erfindungen / Schutzrechte

Keine Schutzrechte und Erfindungen angemeldet.

6.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten sind weiterhin als sehr hoch anzusehen. Bezüglich des Verwertungsplans ergeben sich keine Änderungen gegenüber der ursprünglichen Planung im Antrag. Die durchgeführten Industrieworkshops unterstreichen das sehr hohe industrielle Interesse von (potentiellen) Batterieherstellern / OEMs und dem Maschinen- und Anlagenbau an den, in DaLion entwickelten, Technologien, Methoden und Werkzeugen bzw. konkreten Ergebnissen und Erfahrungswerten aus den bisherigen Versuchsreihen. Diese werden als

sehr innovativ wahrgenommen. Die gezielte Aufnahme von Anforderungen im Rahmen dieser Workshops und daraus entstandenen bilateralem Austausch stärken gezielt die späteren Erfolgsaussichten. Die Nutzung von standardisierten Schnittstellen und etablierten Softwareumgebungen erleichtert die spätere Übertragbarkeit in die industrielle Praxis.

Die Evaluation im vierten Industrieworkshop haben gezeigt, dass ein großes Interesse an den Inhalten des Projektes besteht und eine Fortführung stark nachgefragt wird.

Die Etablierung von Modellen zur Vorhersage von Prozess-Struktur-Eigenschafts-Wechselwirkungen wird eine Prädiktion optimaler Prozess- und Strukturparameter ermöglichen und somit die Kosten des Zell- und Prozessdesigns reduzieren.

6.3 Wissenschaftlich/technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Auch bzgl. der wissenschaftlich/technischen Erfolgsaussichten und des Verwertungsplans in diesem Kontext gibt es keine Änderungen im Vergleich zum Antrag. Analog zu dem Punkt 6.2 bestätigen die bisherigen Arbeiten den hohen Innovationsgrad und die wissenschaftliche (wie auch praktische) Relevanz der Projektaktivitäten. Durch die Arbeiten in DaLion wird das Verständnis für die Prozesse in der Batterieproduktion und deren Zusammenarbeit stark erhöht. Die etablierte Dateninfrastruktur unterstützt alle Wissenschaftler an der BLB bei der Aufnahme und Auswertung von Daten. Zusätzlich eröffnen die Projektergebnisse die Nutzung für weitere Projekte mit unterschiedlichem Fokus, z.B. Bilanzierung oder Prädiktion von Produkteigenschaften (HEV, PHEV, low-cost Batterie).

Auch die institutsübergreifende und damit interdisziplinäre Zusammenarbeit ist hierbei ein wichtiger Punkt, der durch DaLion weiter gestärkt wird. Neben industrieller Seite ist das Projektkonsortium in sehr starkem Austausch mit anderen Forschungsinstituten im Batteriekontext, u.a. im Rahmen des BMBF ProZell-Clusters. Erste wissenschaftliche Veröffentlichungen aus DaLion sind derzeit in konkreter Planung und Bearbeitung.

6.4 Wissenschaftliche/wirtschaftliche Anschlussfähigkeiten

Die wissenschaftliche und die wirtschaftliche Anschlussfähigkeit sind in hohem Maße gegeben. Die technologischen Erkenntnisse und entwickelten Methoden und Werkzeuge bilden die Basis für weitere wissenschaftliche Arbeiten. U.a. wird die entstehende Daten-Infrastruktur in der BLB auch über die Laufzeit von DaLion hinaus für andere Projekte zur Verfügung stehen und hat damit eine große Hebelwirkung. Gleichzeitig ist über Nutzung von etablierten Standards bzw. Software und gute Dokumentation die Übertragbarkeit gewährleistet. Wie bereits oben dargestellt ist das Interesse an weiterer Verwendung der DaLion-Erkenntnisse in Industrie und Wissenschaft als sehr hoch einzuschätzen. Von besonderer Bedeutung sind die entwickelten Kennzahlen und Daten zur Belegung der Aussagefähigkeit der Kennzahlen in Bezug auf deren Fähigkeit sensitiv den Einfluss auf relevante, insb. elektrochemische Zelleigenschaften, zu beschreiben.

Weitere Anknüpfungspunkte in dem laufenden Folgeprojekt „DaLion 4.0“ sind die folgenden Themen und Arbeitspakete:

- (1) Etablierung der Quality Gates und der Tracking & Tracing Methoden
- (2) Weiterentwicklung des Data Warehouse
- (3) Anpassung der Elektrodenstrukturen auf BEV- und PHEV-Anwendungen
- (4) Partikelkontaminationsentstehung und -gradient der Produktionskette
- (5) Untersuchung des Laminationsprozesses
- (6) Elektrolytbefüllung + Impedanz, Anbindung an die Datenerfassungsstruktur
- (7) Optimierung des Formierungsprozesses und Erfassung der SEI-Entwicklung
- (8) Entwicklung cyber-physischer Produktionssysteme

Die Anwendungsfelder „Energieoptimierte und kostenoptimierte Batteriezellproduktion“, erweitertes „Qualitätsmanagement, sowie die zielgrößengesteuerte Produktion“ sollen im Vordergrund stehen. Der Fokus soll bei einem Nachfolgeprojekt nicht auf drei ausgewählten Prozessen liegen, sondern sich auf alle eingesetzten Prozesse und Technologien erstrecken.

7 Kurzbeschreibung wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse

7.1 Elektrodenfertigung

Im Sinne der Produktionsoptimierung wurde zunächst die Elektrodenfertigungszeit verringert. Nach einer verbesserten Produktionsplanung wurde die Zeit für die Herstellung von 140 m doppelseitig beschichtetem Kathodenmaterial um 33,6 % verringert. Das entspricht einer Einsparung von 15 Stunden pro Elektrode. Dazu wurden einige Reinigungs-, Vorbereitungs- und Einstellungsprozesse beim Trockenmischen, Dispergieren, Beschichten und Trocknen sowie beim Kalandrieren minimiert, indem die Versuchstage zusammengelegt wurden, um eine längere Elektrode zu beschichten. Das Trockenmischen wurde demnach auf den Vortag des Dispergierens gelegt. Außerdem wurden die zwei, für die genannte Länge der Elektroden, benötigten Trockenmischungen hintereinander hergestellt, so dass eine zwischenzeitliche und Endreinigung sowie doppelte Vorbereitung der Mischanlagen entfiel. Wurde zuvor eine Suspension für beide Beschichtungsseiten verwendet, so wird nun pro Beschichtungsseite eine Suspension genutzt. Dadurch kann während der Beschichtung die zweite Suspension hergestellt und die doppelte Länge der Elektrode am Stück produziert werden. Hierbei wurde insbesondere auf die Konstanz aller Produkt-, Produktions- und Prozessparameter geachtet. Durch die fehlenden Prozessunterbrechungen konnten ebenfalls Reinigungs-, Vorbereitungs- und Einstellungszeiten eingespart werden. Gleiches gilt grundsätzlich auch für das Kalandrieren. Dieser Schritt kann zeitunabhängig und muss nicht direkt im Anschluss stattfinden (siehe Tabelle 7.2).

Mit dem effizienteren Herstellungsprozess wurden in zwei Teilchargen 450 m doppelseitig beschichtetes Anodenmaterial und in drei Teilchargen 450 m doppelseitig beschichtetes Kathodenmaterial hergestellt. Die Elektroden werden für die Durchführung der Parameterstudien in den vordefinierten Prozessen – Kalandrieren, Schneiden und Packagebildung (Z-Falten) – verwendet. Alle wichtigen Prozess- und Produktparameter der Trockenmischung, der Suspension, des Beschichtens, des Trocknens sowie der unkalandrierten und kalandrierten Elektroden wurden wie bei den Produktionsreihen erfasst und gespeichert.

Es wurden Prozess- und Qualitätsmessgrößen festgestellt, priorisiert und die wichtigsten Größen innerhalb der Referenzelektrodenfertigung erfasst. Hierbei ist die Bestimmung der Leitruß-Partikelgrößenverteilung nach der Dispergierung zu nennen. Weiterhin wurden auf der Ebene der Prozessschritte Beschichten und Kalandrieren der Elektroden Messkonzepte für die Produkt- und Produktionsparameter entwickelt.

Es wurde die Fertigung von Referenzelektroden in sieben Teilchargen je Anode und acht Teilchargen je Kathode durchgeführt. Hierbei wurde insbesondere auf die Konstanz aller Versuchsparameter beachtet und die Produktparameter bestimmt. Sowohl die Anoden- als auch die Kathodensuspension wurden mit einem Feststoffgehalt von 55 wt-% hergestellt. Die genauen Zusammensetzungen der Feststoffmischung sind in untenstehender Tabellen 7.1 zu entnehmen.

Tabelle 7.1: Zusammensetzung der Trockenmischungen für Anode & Kathode.

Anode		
		Anteile [wt%]
Binder	PvDF5130	5
Leitfähigkeitsadditiv	SFG6L	2
Leitfähigkeitsruß	C65	2
Aktivmaterial	SMG A4	91
Kathode		
		Anteile [wt%]
Binder	PvDF5130	4
Leitfähigkeitsadditiv	SFG6L	2
Leitfähigkeitsruß	C65	4
Aktivmaterial	HED-NMC111	90

Auf der Pulverebene wurden die Leitruß-Partikelgröße (Englisch: Carbon Black, CB) als wichtiges Qualitätskriterium betrachtet. Aus den beschriebenen Pulvern wurden Suspensionen hergestellt, welche wiederum in ihren Eigenschaften (Partikelgröße und Viskosität) eine hohe Reproduzierbarkeit zeigen, siehe dazu die Abbildung 7.1 Und 7.2, sowie die Tabelle 7.2.

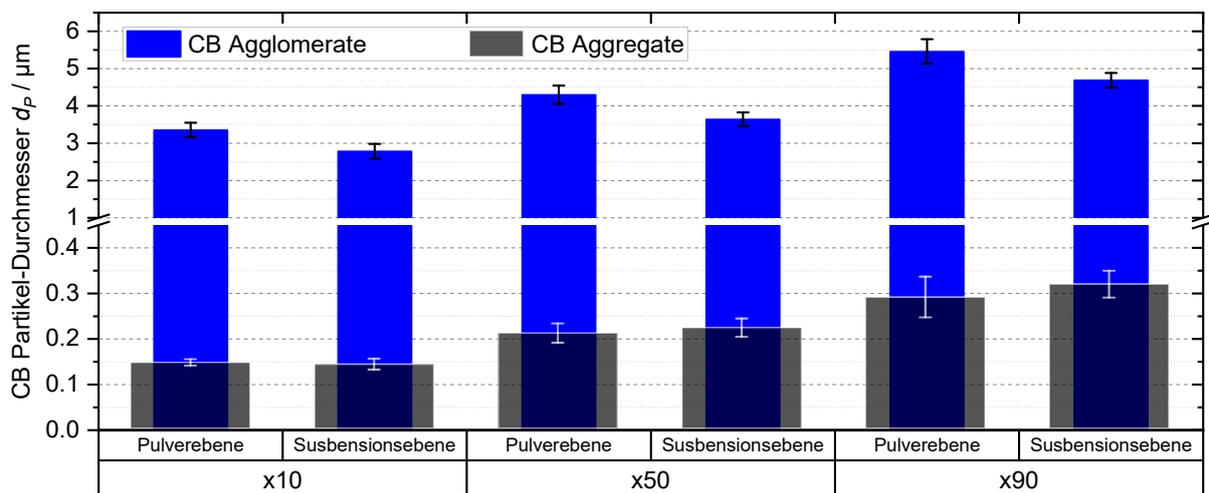


Abbildung 7.1: Vergleich der charakteristischen Partikelgrößen (x10, x50, x90) der 7 Anoden-Produktionsserien für die Leitruß-Aggregate (graue Balken) und die Leitruß-Agglomerate (blaue Balken) nach der Trockenmischung (Pulverebene) und vor der Beschichtung (Suspensionsebene).

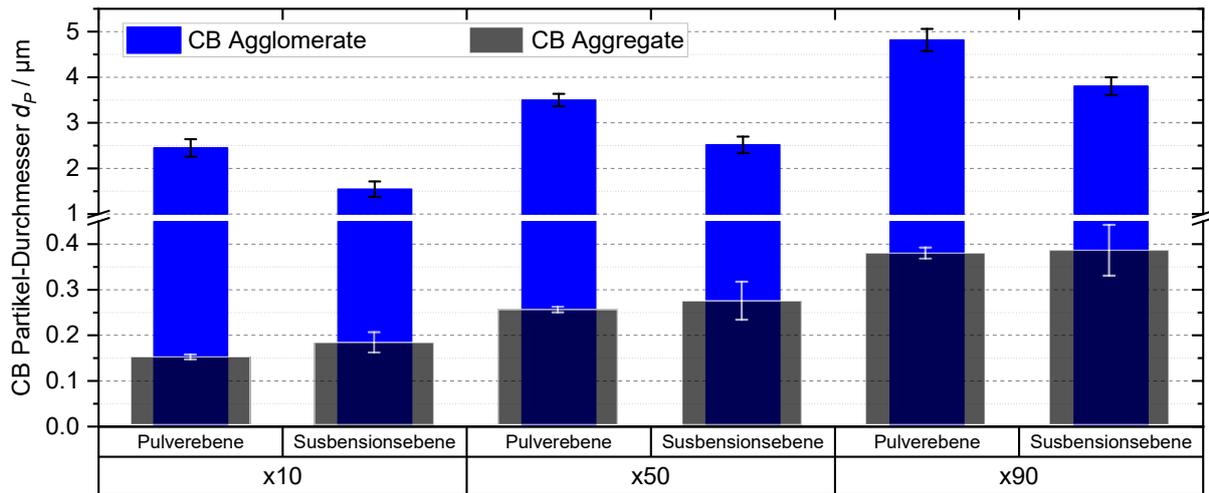


Abbildung 7.2: Vergleich der charakteristischen Partikelgrößen (x_{10} , x_{50} , x_{90}) der 8 Kathoden-Produktionsserien für die Leitruß-Aggregate (graue Balken) und die Leitruß-Agglomerate (blaue Balken) nach der Trockenmischung (Pulverebene) und vor der Beschichtung (Suspensionsebene).

Auf Pulver- und Suspensionsebene wurde anoden- und kathodenseitig die Leitruß-Partikelgrößen charakterisiert und, durch die drei Partikelgrößen-Perzentil-Parameter x_{10} , x_{50} und x_{90} jeweils der Aggregate und der Agglomerate, bestimmt.

Die Anoden-Trockenmischungen wiesen für die Leitruß-Aggregate (feste, über Festkörperbrücken verbundene dichte Partikelcluster) einen engen Partikelgrößen-Bereich von 0,14, 0,21 und 0,29 µm (x_{10} , x_{50} , x_{90}) auf. Die Größen der Leitruß-Agglomerate (größere, auch durch van der Waals Wechselwirkungen verbundene Partikelstrukturen) sind über einen Bereich von 3,35, 4,30 und 5,46 µm verteilt (x_{10} , x_{50} , x_{90}). Interessanterweise wiesen die produzierten Anodensuspensionen über alle Versuchsreihen hinweg Leitruß-Aggregat-Partikelgrößen von 0,14, 0,22, und 0,32 µm auf. Diese Werte liegen, im Rahmen der Standardabweichungen, für die Trockenmischung und die Suspension gleichauf. Die Ruß-Aggregate werden damit durch den Planetenmischer nicht weiter destrukturiert und es findet auch keine weitere Agglomeration statt. Die Partikeldurchmesser der Agglomerate liegen in der Suspension deutlich unter denen der Trockenmischung ($x_{10} = 2,78$ µm, $x_{50} = 4,69$ µm, $x_{90} = 4,69$ µm). Während der Suspendierung wird damit eine Destrukturierung der Ruß-Agglomerate von rund 18 % erzielt, was wesentlich auf die in flüssiger Umgebung deutlich reduzierten van der Waals Haftkräfte zurückzuführen ist.

Kathodenseitig wurden für die Trockenmischung der Ruß-Aggregate Werte von 0,15, 0,25 und 0,38 µm nachgewiesen und liegen damit gleichauf mit den Werten für die Anoden-Trockenmischung. Ein Verhalten, welches dem Umstand Rechnung trägt, dass der eingesetzte Ruß für die Anoden- und die Kathodenmischung gleich sind. Die Werte für die Leitruß-Agglomerate liegen allerdings mit 2,45, 3,50 und 4,82 µm für die Agglomerate unter denen der Anoden-Trockenmischung. Ein Verhalten, welches insofern erklärt werden kann, als dass die sphärischen NCM-Partikel eine deutlich höhere Dichte von 4,75 g cm⁻³ aufweisen als die plättchenförmigen Graphit-Partikel mit einer Dichte von 2,2 g cm⁻³. Bedingt durch die höhere Dichte können während des Trockenmischprozesses die Leitruß-Agglomerate bereits destrukturiert werden. Nach der Suspensionsherstellung werden Partikeldurchmesser von 1,55, 2,52 und 3,80 µm (x_{10} , x_{50} , x_{90}) erfasst. Die Leitruß-Agglomerate werden damit um 41 % destrukturiert, insbesondere auch durch deutlich herabgesetzten van der Waals-Wechselwirkungen.

Insgesamt ist zu sagen, dass die Werte, insbesondere unter Berücksichtigung der bei diesem Material vorherrschenden Rußaggregatgröße von ca. 100 - 600 nm relativ groß sind und somit

noch viel Ruß in größeren Agglomeraten vorliegt (insbesondere auf der Anodenseite). Ein gewisser Anteil größerer Rußagglomerate kann aber durchaus auch förderlich sein, da hierdurch Leitpfade über längere Reichweiten hergestellt werden können. Die Abweichung innerhalb der einzelnen Versuche ist insgesamt als gering zu bezeichnen, sodass eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche auf Ebene der Anoden- und der Suspensionsherstellung gewährleistet ist.

Das Flächengewicht der Elektrode hat direkten Einfluss auf die Kapazität der jeweiligen Elektrode und daher wurde auch hier ein besonderes Augenmerk auf die genaue Analyse gelegt. Über alle Produktionsreihen hinweg ergab sich anodenseitig ein Flächengewicht von $16,73 \pm 0,27 \text{ mg cm}^{-2}$ für eine doppelseitig beschichtete Elektrode, kathodenseitig wurde ein Mittelwert von $33,66 \pm 0,47 \text{ mg cm}^{-2}$ ermittelt. Damit liegen die Standardabweichungen für die Schichthomogenität im Hinblick auf das Flächengewicht für die Anoden- und Kathodenbeschichtungen unter 2 %, was einen sehr guten Wert darstellt. Tabelle 7.3 zeigt die hohe Reproduzierbarkeit der hergestellten Elektroden.

Es wurden weiterführende Kennzahlen für ein entsprechendes Kennzahl-System in der Elektrodenfertigung für den Prozessschritt Beschichten und Trocknen definiert. Aus den erfassten Daten der Flächenmassebestimmung wurden weitere Parameter abgeleitet: die obere und untere Spezifikationsgrenze, sowie der Prozessfähigkeitsindex und der kritische Prozessfähigkeitsindex. Insbesondere die beiden Indizes geben Auskunft darüber inwieweit der betrachtete Prozess (hier: die Flächenmassenbeladung) schwankt und ob ein stabiler und reproduzierbarer Prozess vorliegt.

Die Prozessfähigkeit berechnet sich aus dem Quotienten aus der maximalen Toleranz zwischen den Spezifikationsgrenzen und der Prozessstreuung innerhalb zweiseitigen 99,73 %-Zufallsstrebereiches einer Stichprobe (6 Sigma-Bereich):

$$c_p = \frac{\text{Obere Spezifikationsgrenze} - \text{untere Spezifikationsgrenze}}{6 * \text{Sigma}} = \frac{\text{Toleranz}}{\text{Delta}}$$

Für stabile Prozesse, welche noch nicht evaluiert wurden, wird der Wert für den dimensionslosen Prozessfähigkeitsindex von größer oder gleich 1,67 angenommen. Dieser Wert entspricht einem Ausschussanteil von 0,000287 %.

Der Prozessfähigkeitsindex gibt Auskunft darüber, dass der Mittelwert und dessen Standardabweichung innerhalb der Spezifikationsgrenzen liegen und die Lage des Mittelwertes bzw. des zugehörigen Streubereiches sind unbekannt. Diese Lage kann über den kritischen Prozessfähigkeitsindex C_{pk} bestimmt werden. Es werden bei diesem Ansatz zwei Werte bestimmt: Zum einen in Bezug zur oberen Spezifikationsgrenze und zum anderen der Abstand zu unteren Spezifikationsgrenze. Die jeweiligen Differenzen werden zusätzliche mit der halben prozessstreuung (3 Sigma) in Beziehung gesetzt. Der kleinere Wert dieser zwei Berechnungen ist der Entscheidende. Der kritische Prozessfähigkeitsindex berechnet sich wie folgt:

$$c_{pk,1} = \frac{\text{Mittelwert} - \text{untere Spezifikationsgrenze}}{3 * \text{Sigma}}$$

$$c_{pk,2} = \frac{\text{Obere Spezifikationsgrenze} - \text{Mittelwert}}{3 * \text{Sigma}}$$

In Bezug zum Prozessfähigkeitsindex c_p muss folgende Beziehung gegeben sein:

$$c_p > c_{pk,min} > 1,67$$

Für die Reproduktionsreihen ergeben sich folgende empirisch ermittelten Prozessgrenzen, siehe Tabelle 7.4. Alle Reproduktionsreihen weisen einen minimalen kritischen Prozessfähigkeitsindex von größer 1,67 auf. Der damit verbundene Beschichtungs- und Trocknungsprozess weist damit eine geringe Fehlerquote und eine gute Langzeitstabilität auf.

Bevor die Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen berechnet werden können, sind umfangreiche Vorverarbeitungsschritte notwendig. Zunächst muss der tatsächlich verbaute Elektrodenbereich mathematisch „herausgeschnitten“ werden, d.h. sowohl der Anfang und das Ende der Elektrodenbahn müssen im Datensatz entfernt werden, sowie die Ränder, da die Beschichtungsbreite größer ist, als die eigentliche Elektrode. Die nachfolgende Abbildung 7.3 macht diesen Sachverhalt deutlich. Im Hintergrund ist die technische Zeichnung der Elektrode (hier: Anode) zu sehen, welche quer zur Beschichtungsbahn ausgeschnitten wird.

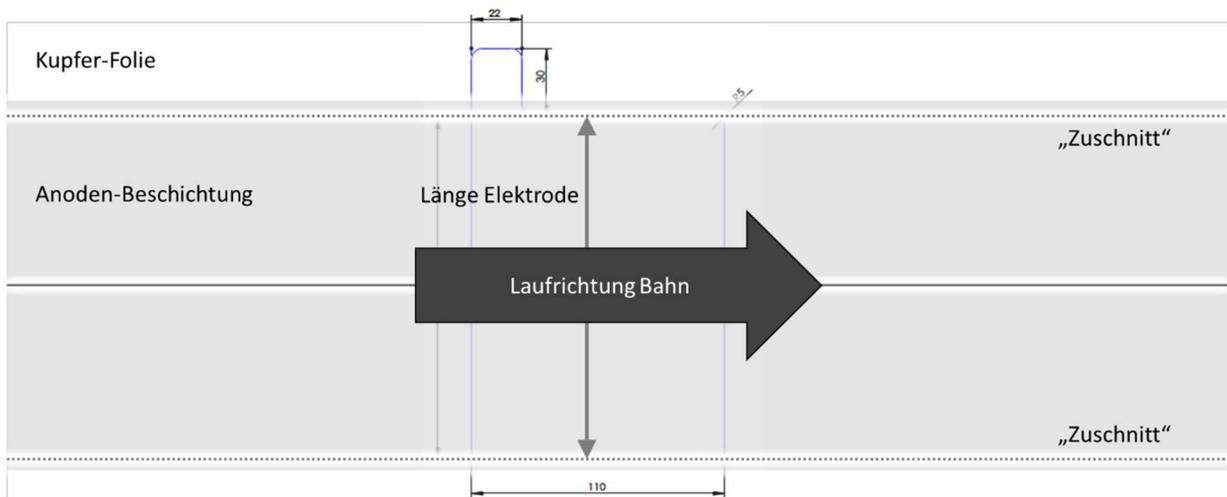


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des Prozessschrittes des „Ausschneidens“ der relevanten Datenpunkte aus dem gesamten Datensatz.

Anschließend werden die extrahierten Daten dem Boxplot-Verfahren unterzogen. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden fehlerhafte Datensätze gelöscht, welche außerhalb eines definierten Bereiches liegen. Diese Flächengewichtsdaten entsprechen Fehlern auf der Beschichtung und werden schlussendlich nicht in den Batteriezellen verbaut. Die Anzahl der auf diese Weise eliminierten Daten und damit der fehlerhaften Beschichtung beläuft sich auf maximal 4 %.

Die untere Grenze wird mittels des 25%-Quartils und die obere Grenze mittels des 75%-Quartils definiert. Diese Grenzen bedeutet, dass 25 % und 75 % aller Werte kleiner oder gleich dieser Grenzen sind. Im Umkehrschluss beinhaltet die „Box“ 50 % aller Messwerte. In Abbildung 7.4 ist beispielhaft eine grafische Darstellung einer Kastengrafik (Englisch Box plot) der Flächenmassenwerte der Anode R1 dargestellt.

2. Bestimmung 75%-Quartil

3. Berechnung Whiskerlänge:
1,5-facher Interquartilsabstand

1. Bestimmung 25%-Quartil

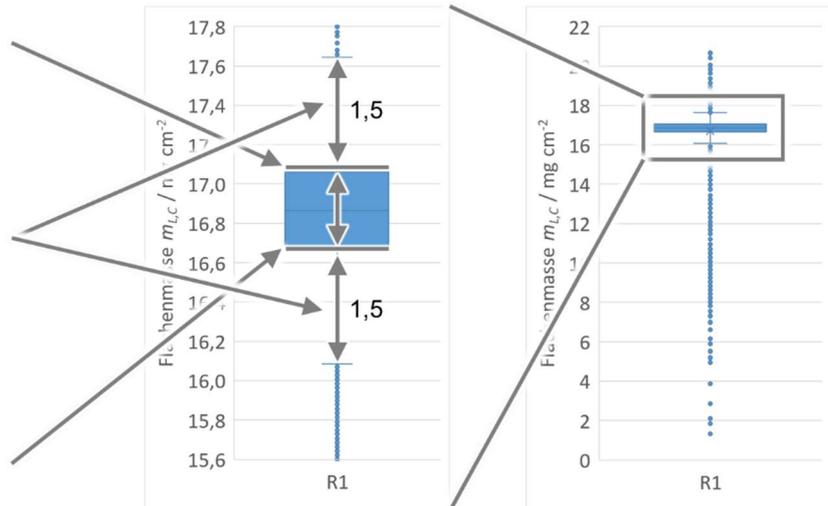


Abbildung 7.4: Kastengrafik aller Werte am Beispiel der Anode R1 mit der Definition der oberen und unteren Grenzen der Kastengrafik.

Um auch so genannte *milde Ausreißer* zu erfassen, werden zwei weitere Grenzen unterhalb und oberhalb der beiden Quartilsgrenzen definiert. Der Abstand dieser zwei *Whisker* (Deutsch: Antennen) beträgt den 1,5-fachen Abstand des Interquartil-Abstandes. Alle Werte außerhalb der Whiskergrenzen werden als *extreme Ausreißer* eliminiert. Abbildung 7.5 macht diesen Sachverhalt grafisch deutlich

4. Messpunkte innerhalb Whisker
→ milde Ausreißer
→ Betrachtung in Messung

3. Berechnung Whiskerlänge:
1,5-facher Interquartilsabstand

5. Messpunkte außerhalb Whisker
→ extreme Ausreißer
→ Entfernung aus Messung

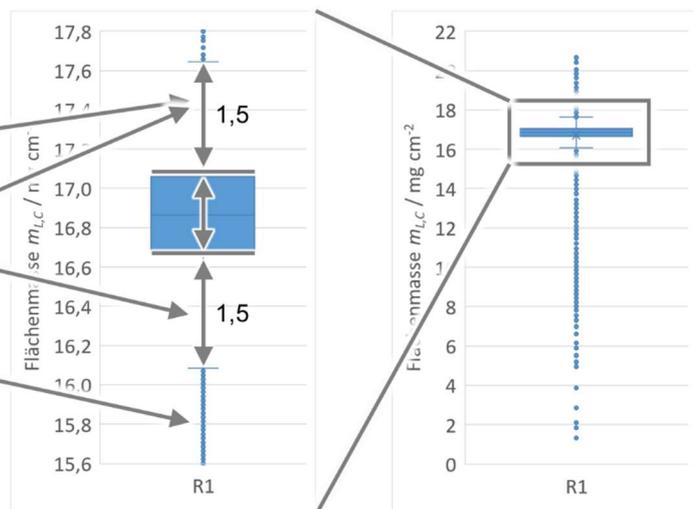


Abbildung 7.5: Kastengrafik aller Werte am Beispiel der Anode R1 mit der Definition der „milden“ und „extremen Ausreißer“.

Im letzten Schritt werden der Mittelwert und die Standardabweichung der vorverarbeiteten Daten berechnet. Werden diese Werte nun der Größe nach aufsteigend sortiert, ergibt sich eine gaußförmige Verteilung und dieser Umstand wird in Abbildung 7.6 dargestellt.

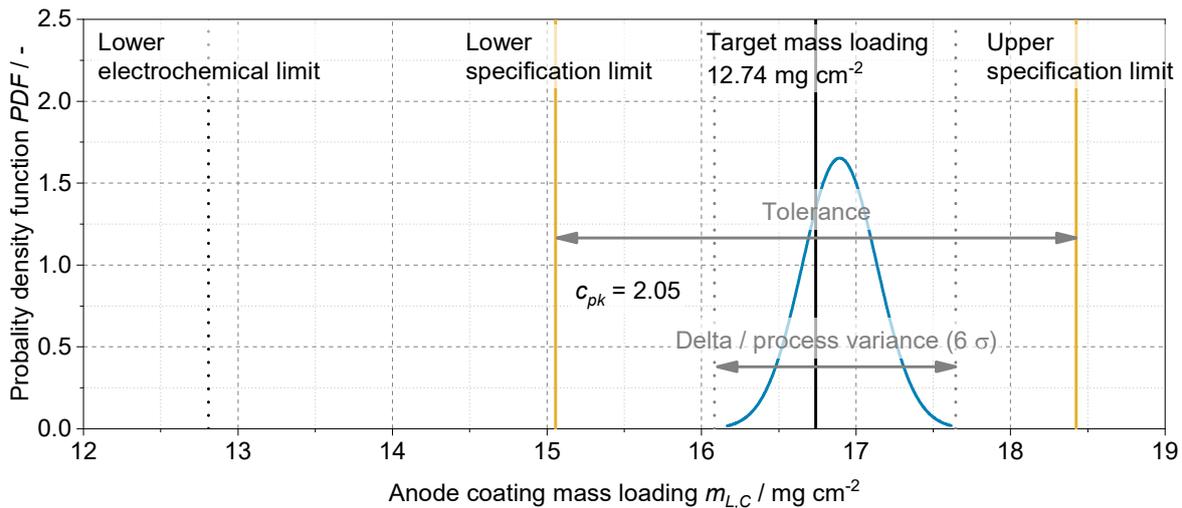


Abbildung 7.6: Grafische Darstellung zur Berechnung des Prozessfähigkeitsindex am Beispiel der Flächenmassen-Messdaten der Anode R1.

Auf der Hochachse wird die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (Englisch: Probability density function PDF) für jeden einzelnen Datenpunkt berechnet, so dass sich die typische Glockenkurve ergibt. Die zugrundeliegende Funktion lautet, mit dem Flächengewichtswert x , dem Mittelwert μ und der Standardabweichung σ .

$$PDF(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)}$$

Die schwarze senkrechte Linie stellt das Zielflächengewicht von $12,74 \text{ mg cm}^{-2}$ dar. Die gelben senkrechten Linien links und rechts des Mittelwerts charakterisieren die obere und untere Spezifikationsgrenze, die auf Basis der Versuchsreihen definiert wurden. Die Spanne zwischen den beiden Grenzen wird als Prozesstoleranz bezeichnet und beträgt hier $3,37 \text{ mg cm}^{-2}$ bzw. $20,13 \%$. Die graue gepunktete senkrechte Linie stellt das untere elektrochemische Limit dar. Wird dieser Flächengewichtswert auf der Anode unterschritten vermag das Anodenmaterial nicht mehr die Lithium-Ionen zu interkalieren, bei der gewählten Kathodenmaterialmasse. Das Wachstum von Lithiumdendriten ist die Folge und damit verbunden ist die Gefahr des Separatordurchstoßes und damit eines Kurzschlusses.

Die genannten Vorverarbeitungs- und Berechnungsschritte werden für alle Datensätze der Produktionsreihen jeweils für die Anoden- und die Kathoden-Beschichtungen durchgeführt, siehe dazu Tabelle 7.5 und die Abbildungen 7.7 und 7.8.

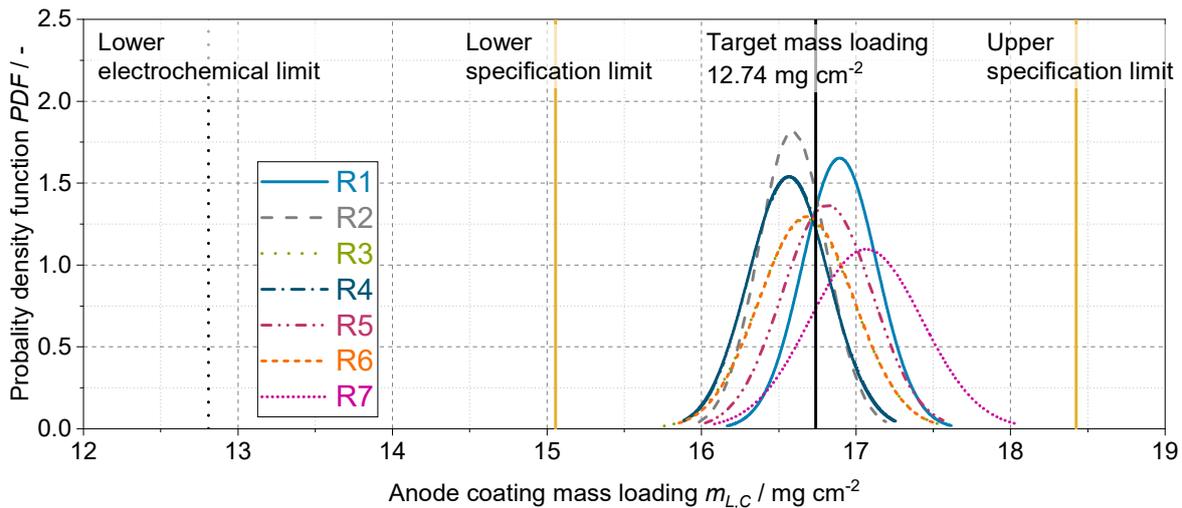


Abbildung 7.7: Grafische Darstellung zur Berechnung des Prozessfähigkeitsindex der Flächenmassen-Messdaten der 7 Anoden-Produktionsreihen.

Die Mittelwerte aller sieben Produktionsreihen liegen im Bereich von $\pm 0,27 \text{ mg cm}^{-2}$ (relativ: 1,60 %) um das Zielflächengewicht. Zudem weisen die Prozessvarianzen einen geringen Streubereich auf und es wird eine gute Prozessfähigkeit mit einem kritischen Prozessfähigkeitsindex $c_{pk} > 1,67$ erreicht. Damit liegt ein langzeitstabiler Prozess vor.

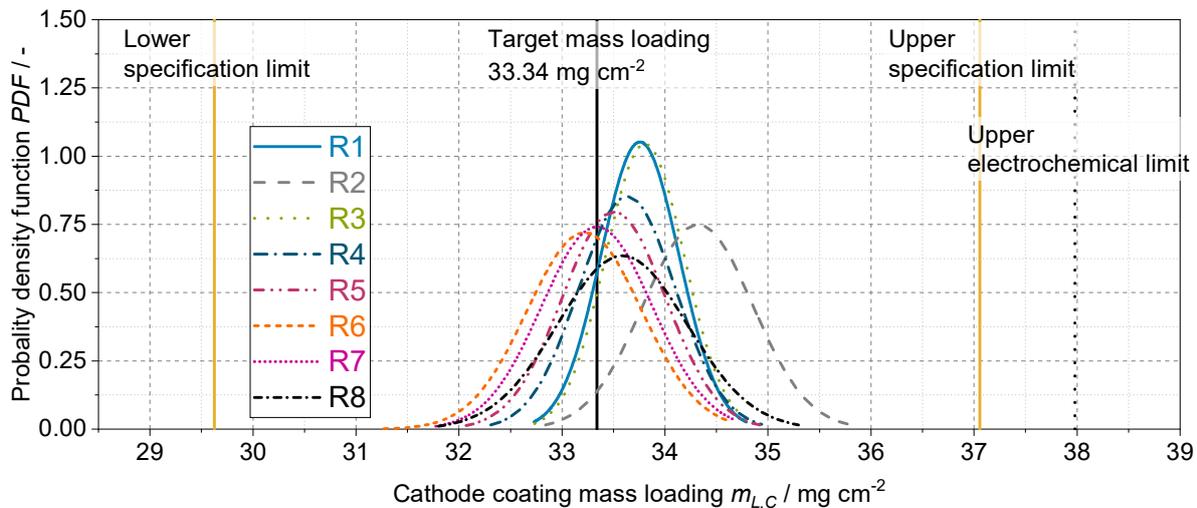


Abbildung 7.8: Grafische Darstellung zur Berechnung des Prozessfähigkeitsindex der Flächenmassen-Messdaten der 8 Kathoden-Produktionsreihen.

In Abbildung 7.8 werden die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der acht Kathoden-Produktionschargen graphisch erfasst. Der Streubereich des Mittelwerts um das Zielflächengewicht von $33,34 \text{ mg cm}^{-2}$ liegt bei $\pm 0,47 \text{ mg cm}^{-2}$ (relativ: 1,39 %). Auch die maximale Prozessvarianz, der 6 Sigma-Bereich, liegt innerhalb der Spezifikationsgrenzen, so dass auch hier ein kritischen Prozessfähigkeitsindex $c_{pk} > 1,67$ erreicht wird und ein langzeitstabiler Prozess vorliegt.

Weitere wichtige Analysegrößen an den Elektroden sind die elektrische Durchgangsfähigkeit, die Porosität, sowie die Haftfestigkeit. Die entsprechenden Messwerte sind in der Tabelle 7.4 zusammenfassend dargestellt. Der Kalandrierprozess, welcher sowohl mechanische, als auch die elektrischen Eigenschaften der Elektroden

maßgeblich beeinflusst, ergibt über alle Produktionsreihen hinweg anodenseitig eine Elektrodendicke von $111,27 \pm 1,52 \mu\text{m}$ (ohne Kupfer-Substrat mit einer Schichtdicke von $10 \mu\text{m}$) und es wird damit eine Dichte von $1,5 \text{ g cm}^{-3} \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$ erreicht. Auf der Kathodenseite wird eine Schichtdicke von $120,08 \pm 0,91 \mu\text{m}$ (ohne Aluminium-Substrat mit einer Schichtdicke von $20 \mu\text{m}$) erzielt und einer Dichte von $2,8 \text{ g cm}^{-3} \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$ entspricht. Die Standardabweichungen liegen bei unter 2 %, was wiederum für einen konstanten Prozess spricht.

Auffällig ist der steigende spezifische elektrische Widerstand für die Anoden während der Kalandrierung. Dieser Effekt kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Kompaktierung vorhandene Leitpfade zwischen den Graphit-Aktivmaterial-Partikeln aufgebrochen werden und nach der Umordnung nicht in gleichem Maße wieder hergestellt werden. Dieses Verhalten ergibt sich durch die hohe Leitfähigkeit der Graphitpartikel gegenüber dem Binder-Ruß-Leitfähigkeitsnetzwerk. In Anbetracht des sehr geringen Widerstandwertes gegenüber den Kathodenwerten ist der Anstieg vernachlässigbar klein. Der elektrische Widerstand der unkalandrierten Kathoden liegt um den Faktor 85 höher als der Widerstand der Anoden. Mittels Kathodenverdichtung kann der elektrische Widerstand von $780,99 \pm 90,42 \Omega \text{ cm}$ auf $212,65 \pm 52,67 \Omega \text{ cm}$ gesenkt werden, was auf die Verbesserung der Leitfähigkeit des Binder-Ruß-Netzwerkes zurückzuführen ist.

Die Porosität ist ein wichtiger Wert für das Diffusionsvermögen der Lithium-Ionen während der Nutzung der Batteriezelle. Ist die Porosität zu groß wird zum einem zu viel Elektrolyt verbraucht und wirkt sich damit negativ auf die Produktionskosten aus. Auf der anderen Seite sind die Diffusionspfade zu lang und damit die Hochstromfähigkeit der Batteriezelle begrenzt. Die Porosität gibt das Verhältnis von dichtem Material zu den darin gelagerten Poren an und es wurden in dieser Studie zwei Wege herangezogen, um diesen Wert zu bestimmen. Die Porosität ist rechnerisch über die Feststoffdichte, die Beschichtungshöhe und das Flächengewicht zugänglich. Über folgende Formel kann die Porosität ε_B berechnet werden, mit dem Flächengewicht $m_{L,B}$, der Elektrodenschichtdicke h_E , der Substratschichtdicke h_S und der Feststoffdichte der festen Elektrodenkomponenten $\rho_{\text{Elektrode}}$.

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{m_{L,B}}{(h_E - h_S) * \rho_{\text{Elektrode}}}$$

Die Feststoffdichte der festen Elektrodenkomponenten $\rho_{\text{Elektrode}}$ ist über folgende Formel zugänglich, mit dem Massenanteil jeder einzelnen Komponenten x_{Komp} und der Feststoffdichte jeder einzelnen Komponente ρ_{Komp} .

$$\rho_{\text{Elektrode}} = \frac{1}{\sum \frac{x_{\text{Komp}}}{\rho_{\text{Komp}}}}$$

Für die Anoden ergibt sich eine Feststoffdichte von $2,217 \text{ g cm}^{-3}$ und für die Kathoden ergibt sich ein Wert von $4,104 \text{ g cm}^{-3}$.

Somit ist festzuhalten, dass die wichtigen Prozessschritte Dispergieren, Beschichten und Kalandrieren eine gute bis sehr gute Reproduzierbarkeit innerhalb der Referenzreihe aufweisen und somit Veränderungen in der Elektrochemie innerhalb der Referenzchargen mit geringer Wahrscheinlichkeit auf diese Prozessschritte zurückzuführen sind.

Variation der Kalandrierdichte

Aus den Vorversuchen einer einseitigen Kathodenbeschichtung wurden vier verschiedene Kalandrierstufen als sinnvoll definiert – leicht, normal, stark und maximal. Innerhalb einer Parametervariation der Verdichtung wurden je 30 m folgende Beschichtungsdichten erstellt: 2,62 / 2,82 / 3,15 / 3,49 g cm⁻³.

Es wurde die Aufnahme der Linienlast während des Kalandriervorgangs als Messgröße und Kennzahl etabliert. Deren Nutzung als Qualitätsgütekriterium der Kalandrierung sowie deren Aussagefähigkeit in Bezug zur Reproduzierbarkeit einzelner Zelleigenschaften (Kapazität, Leistungsverhalten) wurde verfolgt. Die Dichte einer Elektrode, insbesondere von Kathoden, ist ein wichtiges Elektrodenmerkmal, da Kathoden mehr kompaktierbar sind als Anoden und die wichtigste Lithiumquelle in Lithium-Ionen-Batterien. Je mehr Kathodenmaterial in ein definiertes Volumen eingebracht werden kann, z.B. eine Batteriezelle, desto mehr elektrochemische Energie kann gespeichert werden. Kathodenaktive Materialien weisen im Vergleich zu den Anodenmaterialien eine schlechte elektrische Leitfähigkeit auf. Daher müssen elektrisch leitende Additive wie Graphit und Ruß mit den NCM-Partikeln verbunden werden. Diese Kontaktierung kann durch Kalandrieren verbessert werden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird, wie in Abbildung 7.9 dargestellt. Die Berechnung der Dichte wird unter Berücksichtigung des Flächengewichts und der Schichtdicke der Beschichtung berechnet, wie bereits oben dargestellt. Die erfasste Walzkraft F_N wird durch die Beschichtungsbreite w_B , hier 185 mm, dividiert, um die Linienlast q_L (Englisch: Lineload) zu erfassen. Nach Meyer et al. ist dieser Parameter unerlässlich, um den Kalandrierschritt [4] zu charakterisieren. In Abbildung 7.9 sind die aufgebrauchte Linienlast und die erreichten Beschichtungsdichten dargestellt.

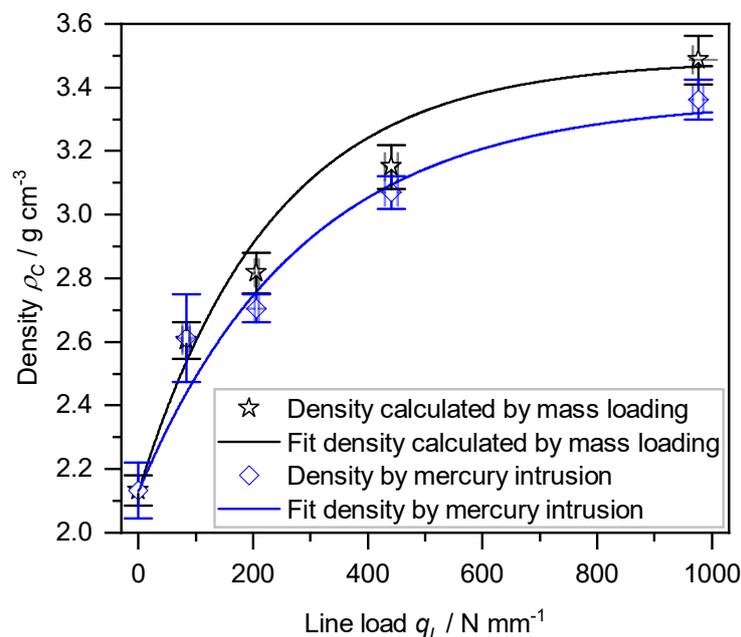


Abbildung 7.9: Die aufgebrauchte Kalandrierlinienlast und die erreichten Kathodenbeschichtungsdichten werden innerhalb der Sternsymbole (berechnet über das Flächengewicht) und die Diamantsymbole (abgeleitet aus der Quecksilber-Porositätsmessungen) gezeigt. Standardabweichungen von q_L und ρ_C sind in der Grafik dargestellt. Die schwarzen und blauen durchgezogenen Linien zeigen die Approximationen der e-Funktion nach der Gleichung von Meyer et al [4].

Entsprechend den Erkenntnissen von Meyer et al. zeigt die Grafik eine erwartete Form. Die ersten beiden Verdichtungsdichten sind mit geringen Linienlasten von $83,09 \pm 6,54$ N mm⁻¹

bzw. $2.005,82 \pm 3,32 \text{ N mm}^{-1}$ zu erreichen. Die weitere Verdichtung weist einen deutlich höheren Widerstand auf, da die Linienlast stark ansteigt und die erzielten Dichten langsam zunehmen. Die Linienlast nähert sich asymptotisch einem Schwellenwert der maximalen Verdichtung, wobei dichte Materie ohne Porosität erreicht wird. Dieses Verhalten hängt stark vom Verdichtungswiderstand ab, den Meyer et al. im Sinne der Definition [4] gefunden hat. Die Verdichtung von NCM-Kathoden folgt einer Exponentialfunktion nach folgender Gleichung mit ρ_B als Porosität der Beschichtung, $\rho_{B,0}$ als Anfangsporosität der Beschichtung, $\rho_{B,max}$ ist die maximale Porosität der Beschichtung, q_L ist die aufgebrauchte Linienlast und γ_B ist der gesuchte Verdichtungswiderstand der Beschichtung.

$$\rho_B = \rho_{B,max} - \left(\rho_{B,max} - \rho_{B,0} \cdot e^{\left(\frac{-q_L}{\gamma_B}\right)} \right)$$

Ein Verdichtungswiderstand von $233 \text{ N mm}^{-1} \pm 46 \text{ N mm}^{-1}$ und $288 \text{ N mm}^{-1} \pm 77 \text{ N mm}^{-1}$ wird gemäß der Porositätsberechnung mittels Flächengewicht bzw. über die Porosität durch Quecksilberintrusion berechnet. Nach den Erkenntnissen von Meyer et al. Passt dieser Wert zu seinen eigenen Arbeiten. Die Differenz der beiden Verdichtungswiderstände ergibt sich daraus, dass die Dichteberechnung über das Flächengewicht höhere Dichtewerte aufweist als die Dichteberechnung mittels Quecksilberintrusion. Die Porositätsberechnung und damit die Dichteberechnung über Quecksilberintrusion überschätzt diese Parameter, da mehr Porenvolumen gemessen wird, als in Realität vorhanden sind. Dieses Verhalten liegt in der Messmethode der Quecksilber-Intrusion begründet, da jedes intrudierte Volumen einer Porengröße zugeordnet wird. Wird nun eine Pore intrudiert, welche sich wieder erweitert, ähnlich nach dem Durchgang in eine große Höhle, wird dieses Volumen fälschlicherweise als neues Porenvolumen registriert, obwohl die Pore noch immer die Gleiche ist.

Wesentlich höhere Beschichtungsdichten sind kaum zu erreichen, da sich die aufgebrauchten Kräfte der maximalen Linienlast der Anlage von 1.500 N mm^{-1} [4] nähern. Die Anpassung der Fitkurve an die Porositäten durch Quecksilberintrusion (blaue Linie) schätzt die Messpunkte (blaue Diamanten) in guter Übereinstimmung ab. Für die, mittels Flächengewicht berechneten Porositäten, passt die Passform gut zu niedrigen und hohen Dichten ($2,13, 2,62$ und $3,49 \text{ g cm}^{-3}$), aber die mittleren Dichten ($2,82$ und $3,15 \text{ g cm}^{-3}$) liegen unterhalb der Passform. Die Autoren gehen nach den Erkenntnissen von Meyer davon aus, dass nicht-sphärische Partikel, wie Graphit, aufgrund der rauen Kanten, ineinander verhaken und damit geringen Porositäten entgegenstehen. Hohe Linienlasten über 800 N mm^{-1} sind in der Lage, diese Widerstände zu überwinden und niedrige Porositäten und hohe Beschichtungsdichten von weniger als 20 % bzw. mehr als $3,3 \text{ g cm}^{-3}$ zu erreichen.

Fünf verschiedene Beschichtungsdichten wurden innerhalb des Projekts betrachtet und die erste Beschichtungsdichte von $2,15 \text{ g cm}^{-3}$ gehört nach dem Beschichten und Trocknen zu der unkalandrierten Kathode. Für alle fünf Beschichtungsdichten wurden Quecksilberintrusionsexperimente durchgeführt und ausgewertet. Im Detail wurde das spezifische inkrementelle Porenvolumen jeder Probe nach der Methode von Froböse et al. [5] berechnet. Die Abbildung 7.10 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

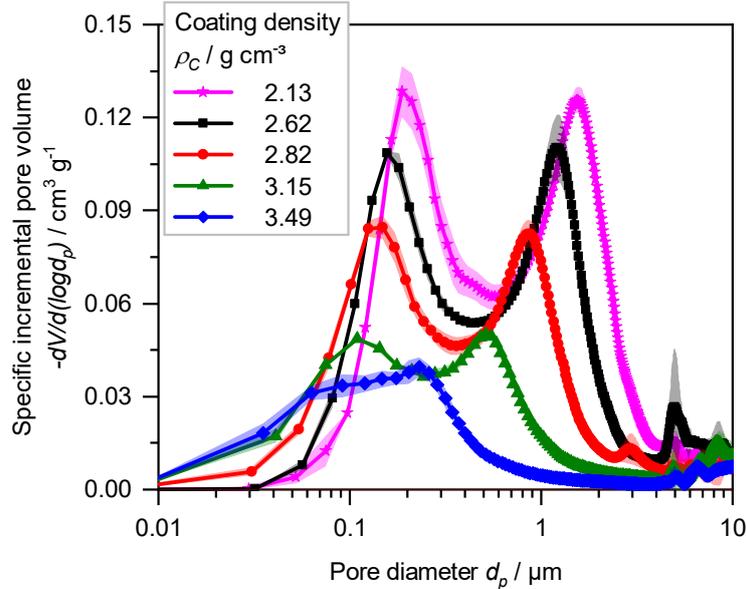


Abbildung 7.10: Porenradienverteilung von allen fünf Kathoden in Abhängigkeit ihrer Zieldichte.

Die Porenradienverteilung aller untersuchten Kathoden zeigt ein bimodales Verhalten, obwohl diese beiden Maxima bei der höchsten Dichte von $3,49 \text{ g cm}^{-3}$ kaum noch zu erkennen sind. Bockholt et al. untersuchte zwei Schwellenwerte: Für die nicht kalandrierte Probe gehören Poren mit einem Durchmesser kleiner als $d_p < 400 \text{ nm}$ zu den Hohlräumen der Rußagglomerate. Die Hohlräume von Durchmessern größer als $d_p > 1,1 \mu\text{m}$ liegen zwischen den kugelförmigen NCM-aktiven Materialien. Dieser Zwischenraum ist durch die Ruß-Bindematrix begrenzt. Mit zunehmendem Kalandriergrad steigt die Beschichtungsdichte und das Porenvolumen wird verkleinert. Darüber hinaus werden die Maxima der Porendurchmesser zu kleineren Werten verschoben. Das bedeutet, dass die Porendurchmesser kleiner sind und die Partikel näher zusammenrücken.

Das Maximum der größeren Poren zwischen den Aktivenmaterialpartikeln wird stärker zu kleineren Porendurchmesser verschoben, als die Poren innerhalb der Ruß-Binder-Matrix. Haselrieder et al zeigte in seiner Arbeit, dass kleine Rußagglomerate im unkalandrierten Zustand näher zueinander gepackt sind als die NCM-Partikel [4]. Diese Tatsache führt zu einer höheren Verdichtungsbeständigkeit der Rußagglomerat-Bindemittelmatrix als die kugelförmigen NCM-Partikel.

Neben der mechanischen und elektrischen Charakterisierung wurde eine optische Untersuchung der Kathoden mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Insbesondere die Querschnitte der unkalandrierten und kalandrierten Beschichtungen sind von Interesse. In den Abbildungen 7.11 bis 7.15 sind die REM-Bilder der unkalandrierten Kathode und der vier Kalandrierstufen dargestellt.

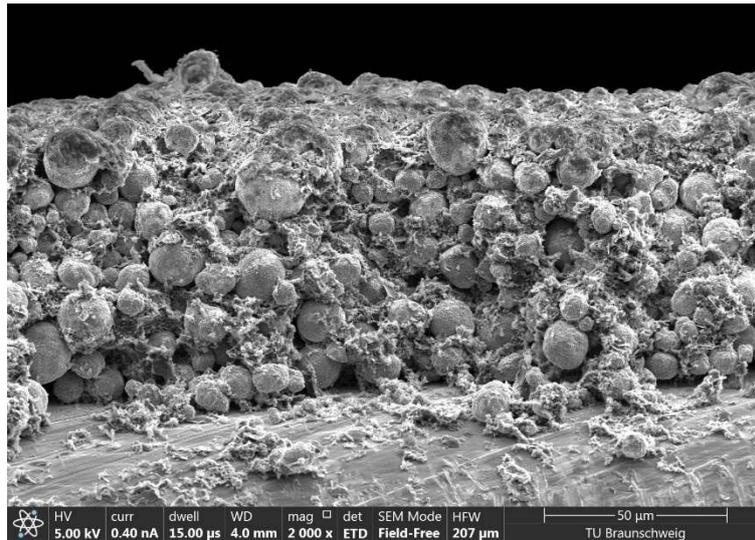


Abbildung 7.11: REM Bild des Querschnitts der unkalandrierten Kathode bei einer Beschichtungsdichte von $2,15 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Vergrößerung von 2.000.

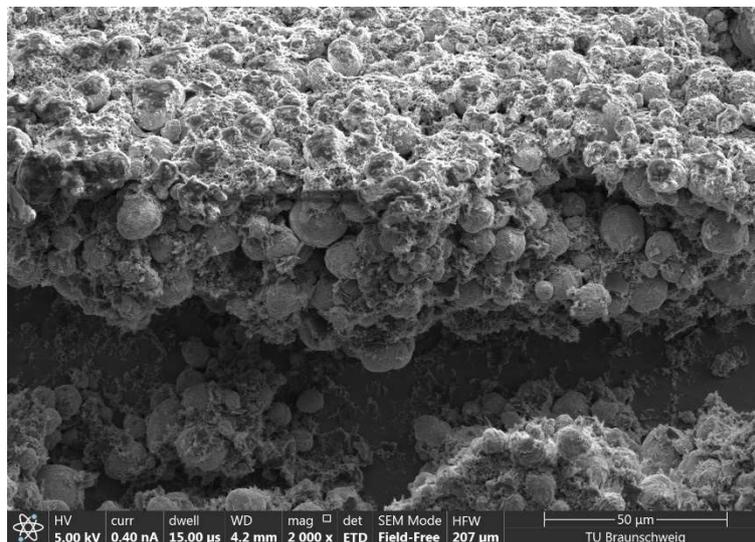


Abbildung 7.12: REM Bild des Querschnitts der kalandrierten Kathode bei einer Beschichtungsdichte von $2,62 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Vergrößerung von 2.000.

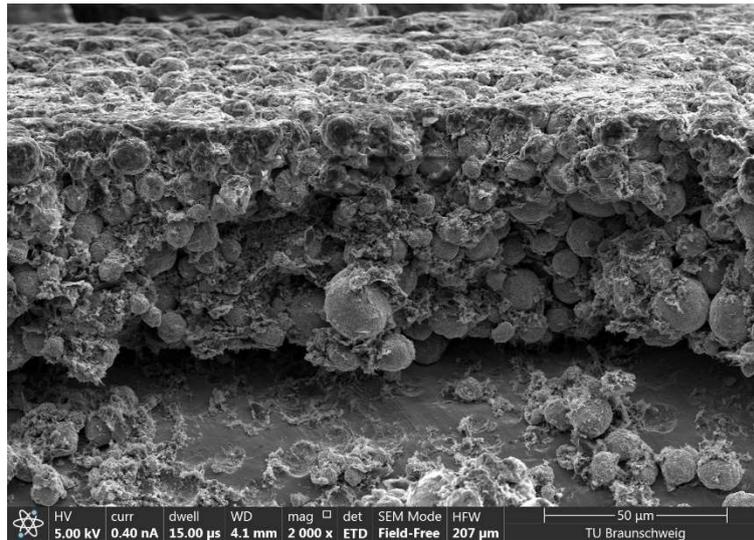


Abbildung 7.13: REM Bild des Querschnitts der kalandrierten Kathode bei einer Beschichtungsdichte von $2,82 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Vergrößerung von 2.000.

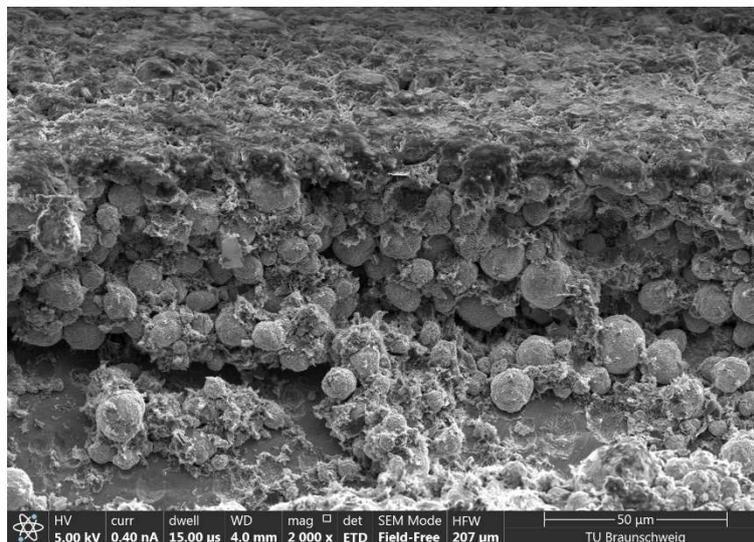


Abbildung 7.14: REM Bild des Querschnitts der kalandrierten Kathode bei einer Beschichtungsdichte von $3,15 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Vergrößerung von 2.000.

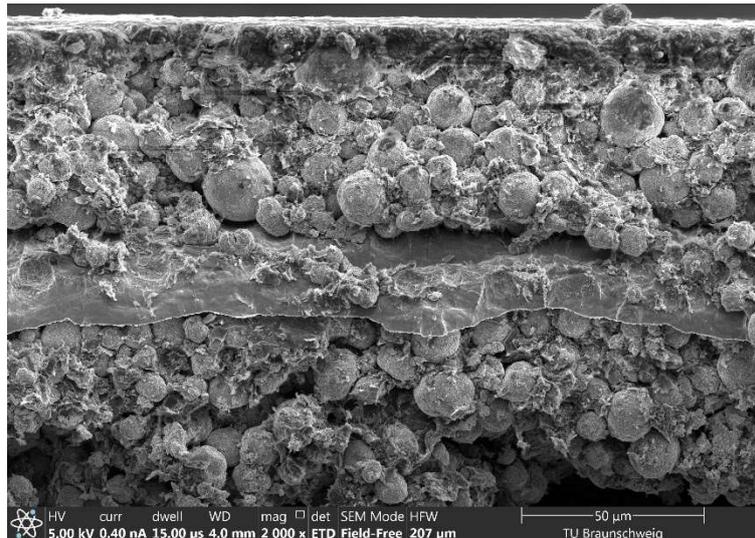


Abbildung 7.15: REM Bild des Querschnitts der kalandrierten Kathode bei einer Beschichtungsdichte von $3,49 \text{ g cm}^{-3}$ und einer Vergrößerung von 2.000.

Die kugelförmigen NCM-Partikel, sowie ihr umgebendes Netzwerk, bestehend aus dem PVDF-Binder, Ruß und Graphit, sind klar erkennbar. Der größte und wichtigste Unterschied zwischen den Kalandriergraden ist die Oberfläche. Bei der unkalandrierten Elektrode ist die Oberfläche uneben und wird bei zunehmender Kompaktierung glatter. Bei den Beschichtungsdichten von mehr als $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ werden die kugelförmigen NCM-Partikel plastisch verformt und eng aneinandergeschoben. Dies zeigt sich an der ebenen Oberfläche in den Abbildungen 7.12 bis 7.15. Im Gegensatz zur unkalandrierten Elektrodenoberfläche (Abbildung 7.11), bei der einzelne Partikel hervorsteht, zeigt die Oberfläche der Elektrodenbeschichtung mit dem höchsten Kalandriergrad keine versiegelte Oberfläche, sondern Spalten und Poren zwischen den einzelnen abgeflachten aktiven Materialpartikeln. In den Abbildungen 7.11 bis 7.14 sind im unteren Teil des Bildes der Aluminiumkollektor und einige verbleibende fadenförmige BVDF-Polymere sichtbar. Diese Binderpolymere sind in der Mitte von Abbildung 7.15 ebenfalls auf der Aluminiumfolie zu sehen.

Die folgende Abbildung 7.16 zeigt einen Vergleich der Porositätsergebnisse der Quecksilberintrusionsversuche mit der berechneten Porosität als Funktion der berechneten Beschichtungsdichte. Auch der direkte Zusammenhang zwischen Dichte und Porosität einschließlich der oberen und unteren Standardabweichung wird gezeigt.

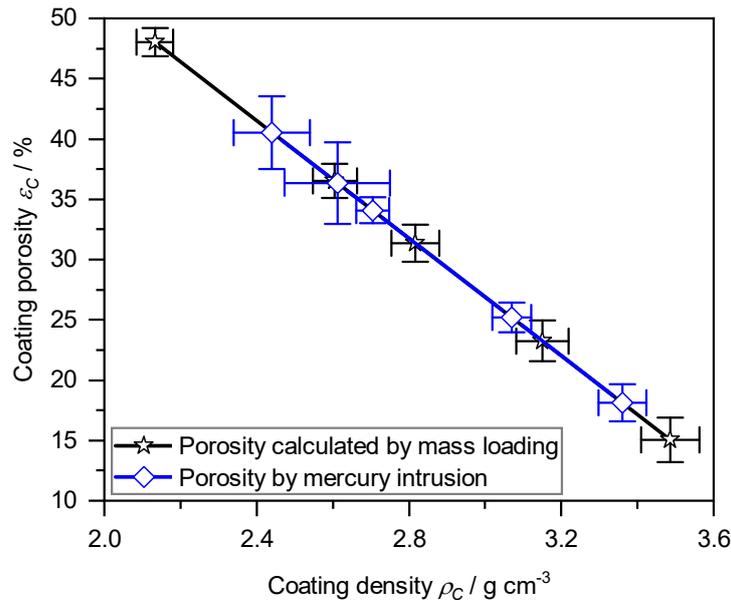


Abbildung 7.16: Erzielte Porosität der unkalandrierten und der vier kalandrierten Kathoden mit zunehmendem Verdichtungsgrad.

Wie erwartet, verringert die steigende Dichte die Beschichtungsdichte der Kathoden. Die Porosität durch Quecksilberintrusion wurde nach der Methode von Froböse et al. [4] berechnet. Der ganz linke Messpunkt bei $2,15 \text{ g cm}^{-3}$ (berechnet nach Flächengewicht) bzw. $2,44 \text{ g cm}^{-3}$ (berechnet nach Quecksilber-Intrusion) entspricht der unkalandrierten Kathode nach dem Beschichten und Trocknen. Die berechnete Porosität an dieser Stelle überschätzt die Porosität, da nicht alle Poren durch Quecksilber infiltriert werden können, noch kein durchgängiges Porenetzwerk vorliegen. Nach Zugabe von Elektrolyt sind diese Poren durch Benetzung der NCM-Partikel zugänglich. Werden die Kathoden kalandriert, dreht sich dieses Verhalten um und die Quecksilber-Intrusion überschätzt die Porosität, da Poren mehrfach ausgewertet werden, wenn sich diese erweitern. Diese Messungen lassen sich auf den so genannten *Flaschenhals-Effekt* zurückführen. Zudem werden Poren durch die Kalandrierung verschlossen, v.a. an der Oberfläche. Für leichte Kalandrierdichten von $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ wird eine gute Übereinstimmung erreicht und für höhere Beschichtungsdichten wird eine höhere Porosität / niedrigere Dichte gemessen als nach der Berechnung dem Flächengewicht vorhanden ist. Unabhängig von der Herangehensweise zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Porosität und Beschichtungsdichte.

Der Wert für die Standardabweichung der Beschichtungsdichte ist mit der Standardabweichung der Elektrodenschichtdickenwerte verbunden. Bezüglich der hohen Standardabweichungen der ersten beiden Beschichtungsdichten, berechnet durch Quecksilberintrusion, zeigten Schilcher et al. in ihren Arbeiten an LMO-Kathoden, dass die Porosität zufällig variiert [7]. Giesecke ging davon aus, dass Standardabweichungen von 1 % prinzipiell möglich sind, aber Effekte wie unterschiedliche Eingangsporengrößen (Quecksilberintrusion misst nicht die tatsächliche "Porengröße") oder elastische Strukturverformungen beeinflussen die Messung. Im praktischen Einsatz werden Standardabweichungen von ca. 2 – 5 % beobachtet [8].

Weitere Eigenschaften der Kathodencharakterisierung sind die Haftfestigkeit und die elektrische Leitfähigkeit. Die Auswirkungen der verschiedenen Kompaktierungsgrade auf diese Eigenschaften sind in Abbildung 7.17 dargestellt.

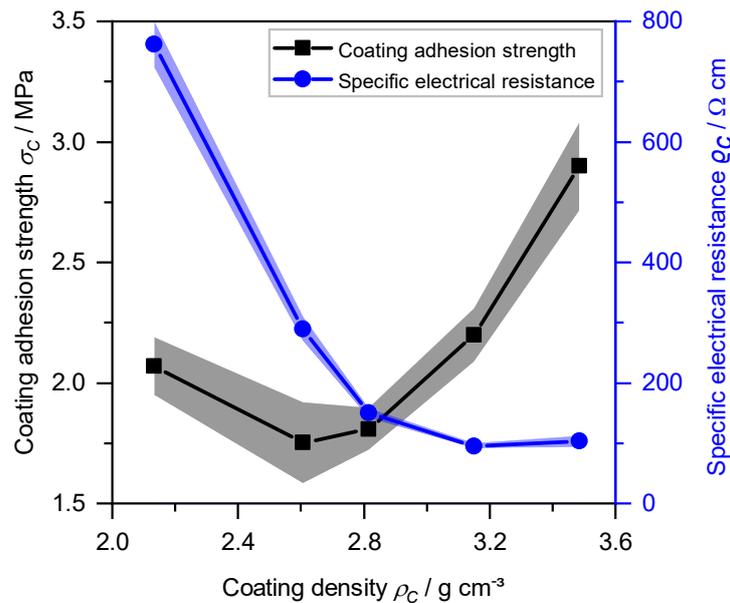


Abbildung 7.17: Haftfestigkeit (linke schwarze Y-Achse) und spezifischer elektrischer Widerstand (rechte blaue Y-Achse) in Abhängigkeit der 5 verschiedenen Kathodendichtegrade.

Mit zunehmender Beschichtungsdichte, die mit einer sinkenden Porosität einhergeht, steigt die Haftfestigkeit und der elektrische Widerstand sinkt und damit steigt die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode.

Die Haftfestigkeit durchläuft bei dem ersten Kalandriergrad von 2,61 g cm⁻³ ein Minimum. Dieses Verhalten ist damit verbunden, dass der Prozess des Kalandrierens in erster Linie Bindungen des Ruß-Binder-Netzwerks zerstört: Das Elastizitätsmodul (70 GPa) der Aluminiumfolie ist viel höher als das Elastizitätsmodul des PVDF-Binders (< 1 GPa). Beim Aufbringen der Linienlast als äußere Kraft ist das PVDF-Bindemittel in der Elektrode nicht so elastisch verformbar wie das Aluminium und verformt sich daher weitgehend plastisch. Bei Erhöhung der Verdichtungsintensität baut sich die Ruß-Bindematrix wieder auf und die Haftfestigkeit steigt wieder an. Zusätzlich werden die NCM-Partikel in die Aluminiumfolie gedrückt und verzahnen sich dort.

Der elektrische Widerstand ist bei einer Beschichtungsdichte von 3,14 g cm⁻³ am geringsten. Während des Kalandrierschrittes wird der Zwischenraum zwischen den NCM-Partikeln und innerhalb des Ruß-Binder-Verbundes reduziert. Dadurch werden die gesamten Leitadditive (Ruß und Graphit) näher einander gebracht und kommen, falls nicht bereits geschehen, in Kontakt. So steht das gesamte aktive Material in elektrischem Kontakt und es wird ein breites Netzwerk für die Elektronenbewegung aufgebaut, Ein Prozess bekannt als *Perkolation*. Je intensiver die Verdichtung, desto näher kommen die Partikel und desto geringer ist der elektrische Widerstand bzw. desto höher ist die elektrische Leitfähigkeit. Bei zu hohem Kalandriergrad wird insbesondere das Ruß-Binder-Netzwerk unterbrochen und der elektrische Widerstand steigt wieder leicht an.

Tabelle 7.2: a. Zeiterfassung doppelseitig Kathodenherstellung: a. zeitunabhängige Prozesskette, b. Optimierte, aber zeitabhängige Prozesskette.

a. Zeitunabhängige Prozesskette - Kathodenherstellung

ID	Prozessschritt	Tag	Dauern [h]	Tag x	Tag y	Tag x	Tag xx	Tag yx	Tag zx
1	Vorbereitung des Planetenmischers	x	1	■					
2	1 Pulvermischung Trockenmischen	x	0,6	■					
3	Reinigung des Planetenmischers	x	4	■					
4	Vorbereitung des Planetenmischers	y	1		■				
5	1 Suspension Dispergieren	y	1,5		■				
6	Reinigung des Planetenmischers	y	4		■				
7	Vorbereitung der Analytikgeräte	y	0,5		■				
8	1 Suspension Analysieren	y	5		■				
9	Reinigung der Analytikgeräte	y	0,5		■				
10	Vorbereitung der Beschichtungsanlage	y	1		■				
11	1 Suspension Beschichten und Trocknen 65 m	y	0,6		■				
12	Reinigung der Beschichtungsanlage	y	0,5		■				
13	Vorbereitung des Kalenders	z	1			■			
14	1 Beschichtung 65 m Kalandrieren	z	0,6			■			
15	Reinigung des Kalenders	z	0,5			■			
16	Vorbereitung des Planetenmischers	xx	1				■		
17	1 Pulvermischung Trockenmischen	xx	0,6				■		
18	Reinigung des Planetenmischers	xx	4				■		
19	Vorbereitung des Planetenmischers	yx	1					■	
20	1 Suspension Dispergieren	yx	1,5					■	
21	Reinigung des Planetenmischers	yx	4					■	
22	Vorbereitung der Analytikgeräte	yx	0,5					■	
23	1 Suspension Analysieren	yx	5					■	
24	Reinigung der Analytikgeräte	yx	0,5					■	
25	Vorbereitung der Beschichtungsanlage	yx	1					■	
26	1 Suspension Beschichten und Trocknen 65 m	yx	0,6					■	
27	Reinigung der Beschichtungsanlage	yx	0,5					■	
28	Vorbereitung des Kalenders	zx	1						■
29	1 Beschichtung 65 m Kalandrieren	zx	0,6						■
30	Reinigung des Kalenders	zx	0,5						■
			Summe [h]	44,60					

b - Optimierte, aber zeitabhängige Prozesskette - Kathodenherstellung

ID	Prozessschritt	Tag	Dauern [h]	Tag x	Tag x+1	Tag y
1	Vorbereitung des Planetenmischers	x	1	■		
2	2 Pulvermischung Trockenmischen	x	1,5	■		
3	Reinigung des Planetenmischers					
4	Vorbereitung des Planetenmischers vor jede Suspension	x+1	1,5		■	
5	2 Suspensionen Dispergieren	x+1	4		■	
6	Reinigung des Planetenmischers	x+1	4		■	
7	Vorbereitung der Analytikgeräte	x+1	0,5		■	
8	1 Suspension Analysieren	x+1	9,6		■	
9	Reinigung der Analytikgeräte	x+1	0,5		■	
10	Vorbereitung der Beschichtungsanlage	x+1	1,5		■	
11	1 Suspension Beschichten und Trocknen 140 m	x+1	2		■	
12	Reinigung der Beschichtungsanlage	x+1	0,5		■	
13	Vorbereitung des Kalenders	y	1			■
14	1 Beschichtung 65 m Kalandrieren	y	1,5			■
15	Reinigung des Kalenders	y	0,5			■
			Summe [h]	29,60		

Legende:

- - eine Stunde
- - undefinierter Zeitintervall
- x, y, z, xx, xy, xz - 6 unabhängige Tage
- x, x+1 - zwei nacheinander folgende Tage

Tabelle 7.3: Qualitätsgrößen auf der Pulver- und Suspensionsebene.

Pulverebene

Elektrode	Produktionsreihe	Ruß-Aggregate			Ruß-Agglomerate			spez. Widerstand ρ_p bei 100 N Druckkraft
		Partikelgröße Ruß x ₁₀	Partikelgröße Ruß x ₅₀	Partikelgröße Ruß x ₉₀	Partikelgröße Ruß x ₁₀	Partikelgröße Ruß x ₅₀	Partikelgröße Ruß x ₉₀	
		µm	µm	µm	µm	µm	µm	Ω*cm
Anode	R1	0,16	0,25	0,35	3,00	3,85	4,91	0,23
	R2	0,15	0,17	0,19	3,61	4,56	5,70	
	R3	0,14	0,21	0,29	3,19	4,09	5,11	
	R4	0,13	0,19	0,26	3,51	4,50	5,71	
	R5	0,14	0,21	0,29	3,40	4,30	5,49	
	R6 A	0,15	0,22	0,31	3,48	4,54	5,83	
	R6 B	0,15	0,22	0,31	3,32	4,29	5,54	
	R7 A	0,14	0,21	0,29	3,48	4,47	5,71	
	R7 B	0,15	0,22	0,32	3,18	4,10	5,14	
	Gesamt	0,14	0,21	0,29	3,35	4,30	5,46	
	Stabw absolut	0,01	0,02	0,04	0,20	0,25	0,33	
	Stabw relativ / %	4,81	10,20	15,49	5,86	5,73	6,02	

Kathode	R1	0,15	0,26	0,39	2,40	3,63	5,18	15,86
	R2	0,15	0,26	0,39	2,26	3,32	4,60	15,08
	R3	0,16	0,26	0,36	2,97	3,68	4,96	13,49
	R4	0,15	0,25	0,38	2,42	3,43	4,60	13,89
	R5	0,15	0,26	0,39	2,25	3,30	4,57	9,09
	R6 A	0,15	0,25	0,37	2,50	3,58	4,92	9,42
	R6 B	0,14	0,25	0,37	2,47	3,56	4,89	9,42
	R7 A	0,15	0,25	0,37	2,50	3,63	5,02	9,14
	R7 B	0,15	0,25	0,38	2,41	3,53	4,91	9,02
	R8 A	0,15	0,26	0,39	2,34	3,50	4,95	
	R8 B	0,14	0,24	0,36	2,42	3,33	4,37	
	Gesamt	0,15	0,25	0,38	2,45	3,50	4,82	11,60
	Stabw absolut	0,01	0,01	0,01	0,19	0,14	0,24	2,91
	Stabw relativ / %	3,54	2,41	3,22	7,82	3,89	5,04	25,06

Suspensionsebene

Ruß-Aggregate			Ruß-Agglomerate			Viskosität η bei 10 s ⁻¹	Feststoffgehalt
Partikelgröße Ruß x ₁₀	Partikelgröße Ruß x ₅₀	Partikelgröße Ruß x ₉₀	Partikelgröße Ruß x ₁₀	Partikelgröße Ruß x ₅₀	Partikelgröße Ruß x ₉₀		
µm	µm	µm	µm	µm	µm	Pa*s	wt%
0,16	0,26	0,38	2,40	3,28	4,36	41,33	53,97
0,13	0,21	0,31	2,67	3,62	4,78	49,09	54,29
0,13	0,20	0,29	2,90	3,74	4,79	45,60	53,80
0,13	0,21	0,29	2,97	3,81	4,89	45,19	54,00
0,13	0,20	0,29	3,06	3,91	4,94	45,32	53,95
0,15	0,23	0,33	2,74	3,57	4,54	44,62	54,35
0,15	0,24	0,33	2,78	3,64	4,69	43,97	54,26
0,15	0,23	0,33	2,89	3,71	4,74	47,79	54,66
0,13	0,21	0,30	2,66	3,49	4,46	45,68	54,26
0,14	0,22	0,32	2,78	3,64	4,69	45,40	54,17
0,01	0,02	0,03	0,20	0,18	0,20	2,20	0,26
8,53	9,11	9,28	7,12	5,04	4,17	4,85	0,49

0,17	0,24	0,33	1,19	2,03	3,26	10,58	54,57
0,20	0,32	0,44	1,62	2,62	3,94	9,97	54,55
0,17	0,24	0,33	1,44	2,46	3,86	10,31	54,79
0,18	0,30	0,42	1,79	2,71	3,86	9,12	54,77
0,18	0,25	0,34	1,36	2,44	3,85	9,35	54,77
0,15	0,24	0,35	1,71	2,62	3,80	9,58	54,68
0,23	0,35	0,48	1,63	2,62	3,87	9,66	54,57
0,17	0,25	0,35	1,53	2,51	3,85	9,02	54,94
0,16	0,24	0,35	1,57	2,60	4,03	9,47	54,86
0,20	0,33	0,45	1,67	2,59	3,77	9,50	54,68
0,17	0,25	0,38	1,50	2,49	3,76	10,83	54,44
0,18	0,27	0,38	1,55	2,52	3,80	9,76	54,69
0,02	0,04	0,06	0,17	0,18	0,20	0,59	0,15
12,29	15,28	14,59	10,95	7,24	5,15	6,05	0,28

Tabelle 7.4: Qualitätsgrößen auf der Beschichtungsebene.

Beschichtungsebene unkalandriert							Beschichtungsebene kalandriert						
Elektrode	Produktionsreihe	Schichtdicke Beschichtung h_B	Dichte Beschichtung δ_B	Porosität Beschichtung ϵ_B	spez. Elektrischer Widerstand ϱ_B	Haftfestigkeit Beschichtung σ_B	Schichtdicke Beschichtung h_B	Dichte Beschichtung δ_B	Porosität Beschichtung nach Flächengewicht $\epsilon_{B,FG}$	Porosität Beschichtung nach Quecksilber Intrusion $\epsilon_{B,Hg}$	Kalandriergrad Beschichtung Π_B	spez. elektrischer Widerstand ϱ_B	Haftfestigkeit Beschichtung σ_B
		μm	g cm^{-3}	%	$\Omega \cdot \text{cm}$	MPa	μm	g cm^{-3}	%	%	%	$\Omega \cdot \text{cm}$	MPa
Anode	R1	192,33	0,88	60,40	8,27	0,92	112,28	1,50	32,25	34,90	41,51	16,99	0,50
	R2	193,04	0,86	61,23	7,55	0,97	109,40	1,52	31,69	32,70	43,43	11,75	0,72
	R3	197,02	0,85	61,82	8,85	0,85	111,15	1,50	32,41	32,09	43,68	20,49	0,61
	R4	197,53	0,85	62,18	8,97	0,76	112,89	1,47	33,92	31,21	42,89	14,63	0,57
	R5	194,42	0,86	60,92	8,76	0,88	110,72	1,52	31,46	32,07	43,10	14,03	0,66
	R6	191,14	0,87	60,13	10,51	0,98	109,43	1,54	30,46	33,63	42,39	15,36	0,65
	R7	195,90	0,85	61,59	11,02	0,91	113,01	1,48	33,51	34,31	42,82	20,73	0,65
	Gesamt	194,48	0,86	61,18	9,13	0,89	111,27	1,50	32,24	32,99	42,83	16,28	0,62
	Stabw absolut	2,44	0,01	0,75	1,22	0,08	1,52	0,03	1,19	1,33	0,72	3,35	0,07
	Stabw relativ / %	1,25	1,24	1,22	13,39	8,48	1,37	1,76	3,70	4,04	1,67	20,56	11,41
Kathode	R1	165,37	2,04	50,27	809,92	1,75	119,80	2,82	31,35	29,69	27,79	253,23	1,65
	R2	171,98	1,99	51,39	954,69	1,55	120,79	2,84	30,79	30,48	30,01	204,92	1,68
	R3	164,74	2,05	50,00	852,17	1,73	120,50	2,81	31,64	32,84	26,83	286,26	1,42
	R4	165,82	2,03	50,58	737,88	1,66	120,62	2,79	32,06	30,67	27,25	195,34	1,43
	R5	162,31	2,06	49,71	659,71	1,83	120,91	2,77	32,48	32,49	25,69	275,60	1,45
	R6	155,97	2,16	47,26	727,66	2,15	119,13	2,83	30,95	35,65	23,90	160,59	1,92
	R7	156,31	2,13	48,03	762,16	2,07	118,37	2,82	31,37	34,09	24,26	149,98	1,81
	R8	158,92	2,09	49,07	743,76	2,11	120,52	2,76	32,84	32,24	24,30	175,30	1,84
	Gesamt	162,68	2,07	49,54	780,99	1,86	120,08	2,80	31,69	32,27	26,25	212,65	1,65
	Stabw absolut	5,45	0,06	1,36	90,42	0,22	0,91	0,03	0,72	1,98	2,12	52,67	0,20
Stabw relativ / %	3,35	2,70	2,75	11,58	12,09	0,75	1,06	2,28	6,15	8,07	24,77	12,16	

Tabelle 7.5: Prozessfähigkeit auf der Beschichtungsebene in Bezug auf das Flächengewicht.

Beschichtungsebene (doppelseitig)										
Elektrode	Produktionsreihe	Mittelwert Flächengewicht $m_{L,B}$	Stabw Flächengewicht	Ziel Flächengewicht	untere Spezifikationsgrenze USG zum Ziel Flächengewicht	obere Spezifikationsgrenze OSG zum Ziel Flächengewicht	Delta (Prozessstreuung) 6 Sigma	Toleranz (Bereich zwischen OSG und USG)	Prozessfähigkeitsindex c_p	kritisches Prozessfähigkeitsindex c_{pk}
		mg cm ⁻²	mg cm ⁻²	mg cm ⁻²	mg cm ⁻²	mg cm ⁻²	mg cm ⁻²	mg cm ⁻²	-	-
Anode	R1	16,89	0,25	16,74	15,06	18,43	1,50	3,37	2,25	2,06
	R2	16,59	0,22				1,34		2,52	2,30
	R3	16,68	0,32				1,92		1,76	1,69
	R4	16,56	0,27				1,61		2,09	1,87
	R5	16,85	0,26				1,57		2,15	2,01
	R6	16,89	0,24				1,45		2,33	2,11
	R7	16,68	0,31				1,85		1,82	1,76
	Gesamt	16,73	0,27							
Kathode	R1	33,75	0,38	33,34	29,63	37,06	2,26	7,43	3,28	2,92
	R2	34,31	0,53				3,19		2,33	1,72
	R3	33,81	0,38				2,28		3,26	2,85
	R4	33,63	0,47				2,79		2,66	2,45
	R5	33,50	0,51				3,03		2,45	2,34
	R6	33,76	0,38				2,28		3,27	2,90
	R7	33,34	0,54				3,23		2,30	2,30
	R8	33,22	0,55				3,33		2,23	2,16
Gesamt	33,66	0,47								

7.2 Zellfertigung und Zyklisierung

Im Rahmen des AP 1.7 wurden Zellen mit Referenzparametern hergestellt. Anhand dieser Reproduzierbarkeitsstudie wurden alle relevanten Prozess- und Qualitätsmessgrößen aufgenommen. Die Zellstapel wurden im Trockenraum bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 0,1 % mit Hilfe eines Z-Faltprozesses gefertigt. Jeder Stapel bestand aus 15 Anoden und 15 Kathoden sowie einer 4,25 m langen Bahn eines 28 µm dicken, keramischen Separator, der zwischen den einzelnen Elektroden platziert ist. Anschließend fand die Einhausung und die Elektrolytbefüllung der Zellen unter Argon-Atmosphäre statt. Jede Pouchzelle wurde mit 65 ml Elektrolyt (EC:DMC:MEC (1:1:1), 1M LiPF₆, 2% VC, 3% CHB) befüllt und anschließend vollständig verschlossen.

Um die Reproduzierbarkeit des Zellbauprozesses eindeutig nachzuweisen, wurden 60 Zellen mit identischen Prozessparametern in fünf zeitlich voneinander unabhängig gefertigten Teilchargen (RR01 – RR05) produziert. Innerhalb der Produktionsreihen gab es lediglich zwei defekte Zellen, womit die Ausschussrate bei knapp 3 % liegt. In dem Schritt der Kapazitätsbestimmung, direkt im Anschluss an die Formierung, hatten die Zellen eine durchschnittliche Maximalkapazität (gemessen bei 1/10 C) von ca. 9,01 Ah mit einer Standardabweichung von 2,65 % auf. Bezogen auf die Gesamtzellmasse entspricht das einer spezifischen Energiedichte von ca. 119 Wh kg⁻¹. Die durchschnittliche Kapazität der Zellen bei der Arbeits-C-Rate 1 C lag zu Beginn der Lebensdauerermessung bei 8,41 Ah mit einer Abweichung von 2,93 %. Während der Langzeituntersuchung zeigte sich, dass die Zellen nach 450 Zyklen noch eine Restkapazität von durchschnittlich 7,62 Ah mit einer Abweichung von 5,01 % aufwiesen. Das entspricht einem State of Health (SOH) von ca. 91 %. Abbildung 7.12 zeigt die gemessene Entladekapazität der Chargen über die Zyklenanzahl.

Auffällig ist, dass die 3. Teilcharge eine deutliche Abweichung zu den anderen Produktionsreihen zeigt. Post-Mortem-Untersuchungen nach Abschluss der Standardzyklisierung zeigten den Grund für die schlechtere Performance. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Erkennung von Auffälligkeiten, die auf produktionsbedingte Einflüsse zurückzuführen sind sowie der entsprechenden Ableitung von Optimierungsmaßnahmen. Für die 3. Teilcharge wurde dadurch eine zuvor nicht bemerkte Ungenauigkeit der Kathodenablage festgestellt. Die Rekonstruktion der Vorgänge führte zu der Erkenntnis, dass ein Greifer des Z-Falters bei Kollision mit einem festen Anlagenbestandteil um wenige Grad aus seiner ursprünglichen Position verschoben wurde. Nach Korrektur der Greiferposition konnten für die Teilchargen 4 und 5 wieder ähnliche Werte wie für die ersten beiden erzielt werden. Der Ursache für die Kollisionen des Greifers wurde identifiziert und für folgende Zellbauchargen sichergestellt, sodass eine erneute Kollision ausgeschlossen ist. Auf Grund dessen zeigt die Abb. 7.18 die Standardabweichung ohne die 3. Teilcharge.

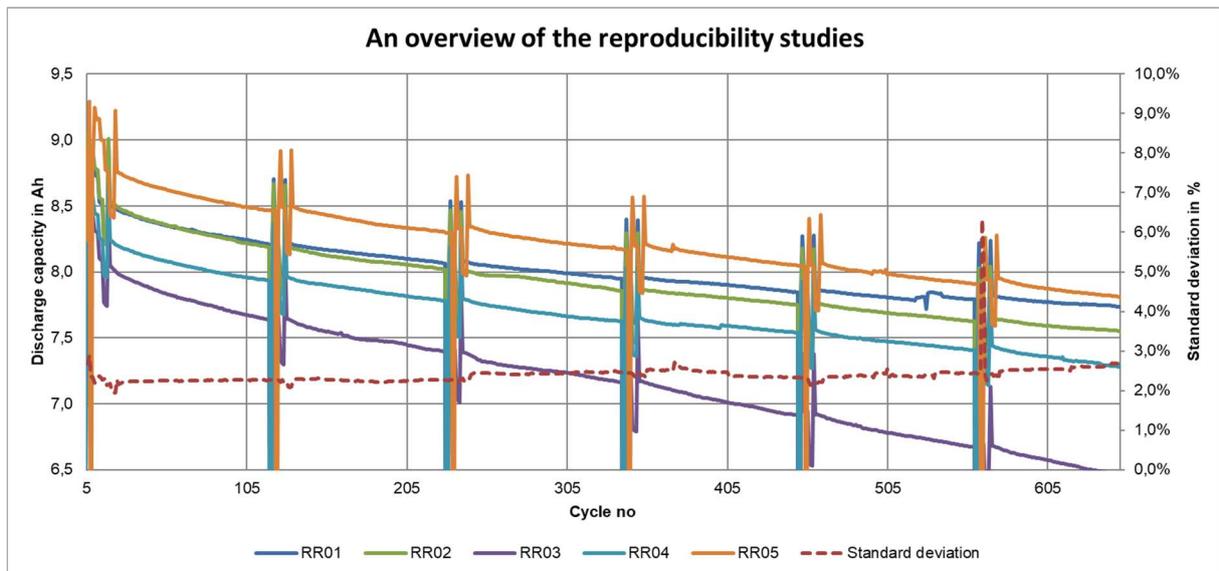


Abbildung 7.18: Langzeitperformance der Referenzzellen bis 700 Zyklen.

An einige Zellen, hauptsächlich der ersten Repr-Reihe, wurden Langzeitmessungen durchgeführt, um das Alterungsverhalten der Zellen über die 700 Zyklen hinaus zu bewerten. Nach 2000 Zyklen zeigten die Zellen eine durchschnittliche Restkapazität von 6,73 Ah mit einer Abweichung von 1,45 % auf. Der SOH lag dabei bei ca. 80 %. Abbildung 7.19 zeigt den State of Health der Zellen und die entsprechende Standardabweichung über die Zyklenzahl. Anhand dieser Ergebnisse wird die Reproduzierbarkeit der Zellen als gegeben angesehen.

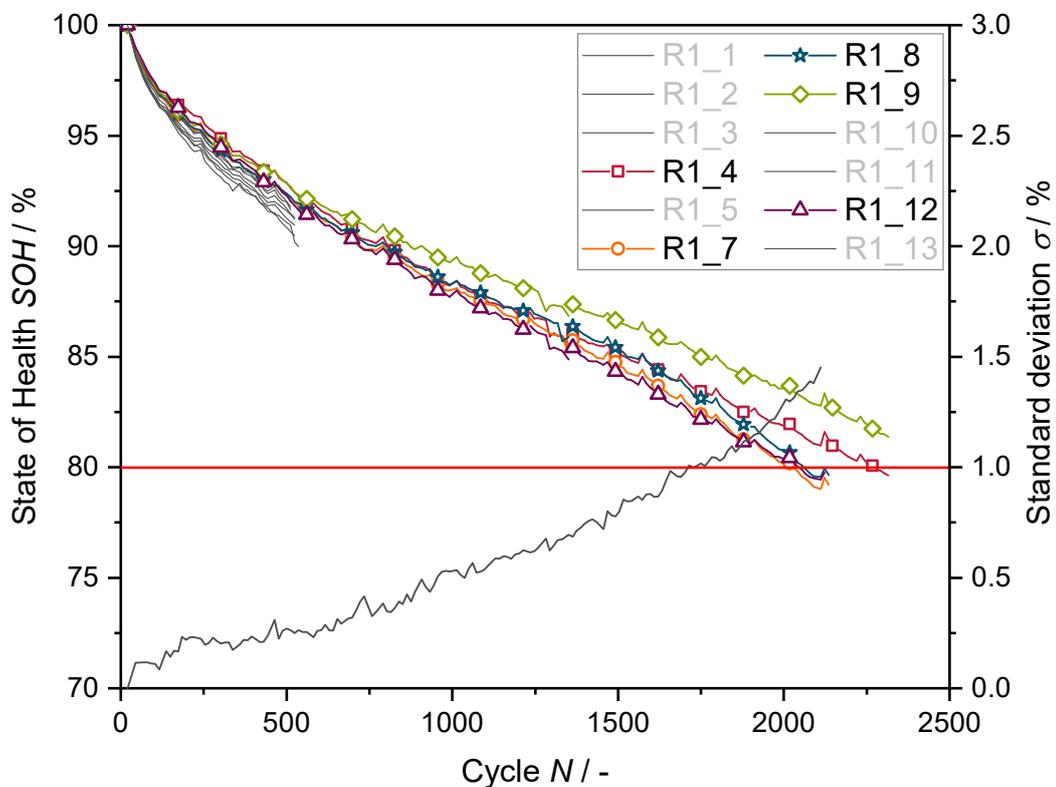


Abbildung 7.19: Performance von Langzeituntersuchungen an Zellen der ersten Teilcharge. [3]

Durchführung von Variationen in der Elektrodenproduktion (Kalandrieren)

Im Rahmen des AP 4.1 & AP 4.2 wurde mit der Versuchsplanung und Durchführung der drei ausgewählten Prozessparameter begonnen. Es wurden Zellen mit unterschiedlichen Kalandrierdichten, Ablagepositionen der Kathoden im Z-Faltprozess und Laserschnittparametern in der Konfektionierung hergestellt. Um die Reproduzierbarkeit des Zellbauprozesses zu sichern, wurde zu jeder Variation eine Charge á 7 Zellen mit Referenzparametern gebaut. Wie bereits in den Zellbaukampagnen für die Reproduktionsreihen wurden in den Kampagnen der Variationsreihen alle Zellstapel im Trockenraum bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 0,1 % mit Hilfe eines Z-Faltprozesses hergestellt. Jeder Stapel bestand aus 15 Anoden und 15 Kathoden sowie einer 4,25 m langen Bahn eines 28 µm dicken, keramischen Separator, der zwischen den einzelnen Elektroden platziert war. Die Zellstapel wurden zwischen zwei tiefgezogenen Pouchfolien eingehaust. Die anschließende Elektrolytbefüllung der Zellen fand unter Argon-Atmosphäre statt, um eine Reaktion des Elektrolyten mit Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Jede Pouchzelle wurde mit 65 ml Elektrolyt (EC:DMC:MEC (1:1:1), 1M LiPF₆, 2% VC, 3% CHB) befüllt und anschließend vollständig verschlossen. Alle hergestellten Zellen wurden nach einer eintägigen Ruhephase, in der die vollständige Benetzung des Separators und der Elektroden mit Elektrolyt stattfand, formiert und zyklisiert.

In den Variationen der Kalandrierdichte gab es lediglich eine defekte Zelle, weshalb die Ausschussrate deutlich unter 1 % liegt. Auf Grund einer Havarie an einer der BLB2-Zellen benachbarten Zelle, musste die Prozedur der zuerst gebauten 7 Zellen (2,6 g cm⁻³) wegen Reinigungen des Diagnostikraums pausiert werden. In Folge der unterbrochenen Dauerbelastung der Zellen durch die Zyklisierung, konnten sich diese erholen. Auf Grund dessen und den nicht auszuschließenden Beschädigungen der Zellen durch den Havarie-Fall ist ungewiss, ob die erste Charge noch direkt mit den drei folgenden Chargen verglichen werden kann. Abbildung 7.20 zeigt die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Kalandrierdichten 2,8 bis 3,5 g cm⁻³.

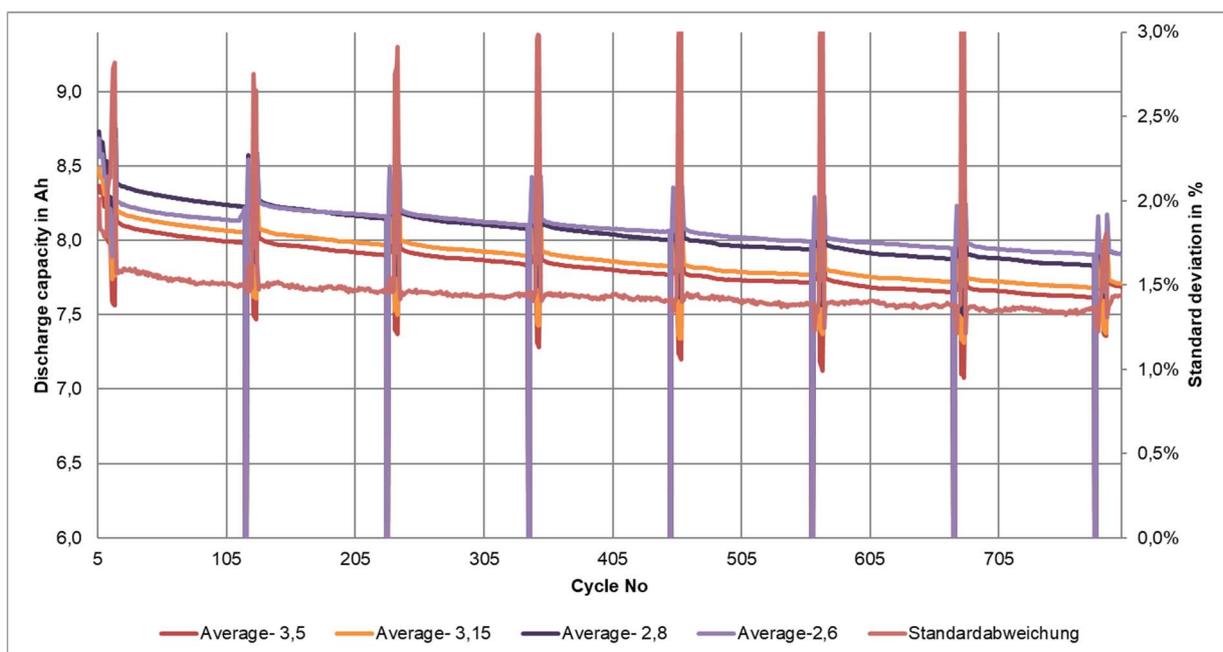


Abbildung 7.20: Langzeitperformance der Verdichtungsvariationen.

In dem Schritt der Kapazitätsbestimmung, direkt im Anschluss an die Formierung wiesen die Zellen mit einer Kalandrierdichte von $2,8 \text{ g cm}^{-3}$ eine durchschnittliche Maximalkapazität (gemessen bei $1/10 \text{ C}$) von $8,73 \pm 0,05 \text{ Ah}$ auf. Die höheren Verdichtungen hatten nach der Formierung noch eine Kapazität von $8,48 \pm 0,11 \text{ Ah}$ ($3,15 \text{ g cm}^{-3}$) und $8,42 \pm 0,07 \text{ Ah}$ ($3,5 \text{ g cm}^{-3}$). Das entspricht, bezogen auf die Gesamtzellmasse, einer spezifischen Energiedichte von ca. 115 Wh kg ($2,8 \text{ g cm}^{-3}$), ca. 112 Wh kg ($3,15 \text{ g cm}^{-3}$) und ca. 111 Wh kg ($3,5 \text{ g cm}^{-3}$). Zu Beginn der Lebensdauer lag die durchschnittliche Kapazität der Zellen mit einer Dichte von $2,8 \text{ g cm}^{-3}$ bei der Arbeits-C-Rate von 1 C bei $8,39 \text{ Ah}$ und einer relativen Standardabweichung von $0,40 \%$. Bei einer Verdichtung von $3,15 \text{ g cm}^{-3}$ lag die mittlere Kapazität der Charge bei $8,21 \text{ Ah}$ mit einer relativen Standardabweichung von $1,04 \%$. Die durchschnittliche Zellkapazität bei einer Kalandrierungsdichte von $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ lag bei $8,13 \text{ Ah}$ und einer relativen Standardabweichung von $1,04 \%$. Die Reproduzierbarkeit der Verdichtungsvariationen untereinander wird anhand dieser Ergebnisse als gegeben betrachtet. Die Langzeituntersuchungen der Zellen zeigen, dass alle Zellen nach 800 Zyklen noch einen SOH von ca. 94% aufweisen. Die Zellen mit einer Verdichtung von $2,8 \text{ g cm}^{-3}$ zeigten eine durchschnittliche Restkapazität von $7,91 \text{ Ah}$. Die $3,15 \text{ g cm}^{-3}$ - Charge wies eine mittlere Kapazität von $7,71 \text{ Ah}$ und die $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ kalandrierten Zellen von $7,69 \text{ Ah}$ auf. Anhand der Ergebnisse zeigt sich eine gute Langzeitperformance aller Zellen – unabhängig von der Kalandrierdichte (siehe Abbildung 7.12). Auch nach über 1.000 Zyklen hatten die Zellen noch immer einen SOH von ca. 93% .

Nichtsdestotrotz zeigt die Zellcharge mit einer Dichte von $2,8 \text{ g cm}^{-3}$ die höchste mittlere Maximalkapazität mit der geringsten Standardabweichung und zugleich auch die beste Langzeitperformance. Diese Kalandrierdichte entspricht zugleich dem Referenzparameter in diesem Prozess.

Durchführung von Variationen in der Package Bildung (Z-Faltprozess)

Zur Untersuchung des Einflusses von Ablagefehlern von Elektroden auf die elektrochemische Performanz von Batteriezellen wurden im Rahmen von AP 4.1 & 4.4 insgesamt 40 Zellen in fünf Variationen und sieben Chargen (eine von den Variationen ist Referenzkonfiguration) gebaut, bei denen die Kathoden im Elektrode-Separator-Verbund unterschiedlich positioniert sind. Jede Variation besteht dabei zur statistischen Absicherung der Ergebnisse aus mindestens sieben Zellen. Die erste Variation ist die Konfigurationen bei der die Flächenschwerpunkte der Kathoden und Anoden mittig übereinanderliegen (siehe Abbildung 7.15 (a) Reference). Für die zweite Variation wurden die Kathoden so positioniert, dass die Kathode an einem Rand deckungsgleich mit den Anoden abschließt (siehe Abbildung 7.15 (b) Edge on edge). Bei der dritten, vierten und fünften Variation wurden die Kathoden so positioniert, dass die Elektroden nicht sich mehr vollständig überdecken. Dabei wurden in der dritten Variation die Kathoden nur in eine Achse verschoben (siehe Abbildung 7.15 (c) Single-axial error). Bei den letzten beiden Variationen wurden die Kathoden in zwei Achsen verschoben (siehe Abbildung 7.15 (d) Small biaxial error (e) large biaxial error).

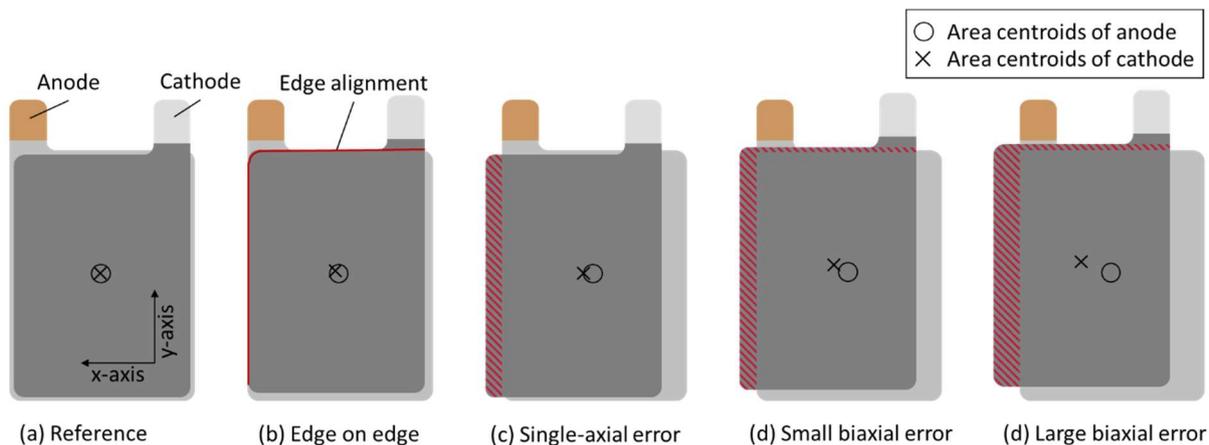


Abbildung 7.21: Überdeckungszustände zwischen Anode und Kathode.

Der Unterschied zwischen Variation vier und fünf liegt in der Größe der nicht-überdeckten Fläche. Aus Tabelle 7.6 können die Anzahl der Zellen, die mittlere x- und y-Verschiebung, der mittlere Verdrehwinkel sowie die mittlere Flächenüberdeckung inklusive der jeweiligen Standardabweichungen für alle fünf Variationen entnommen werden. Die Ablageposition und -orientierung aller Elektroden wurde von einem in den Z-Faltprozess integriertes Kamerasystem erfasst (AP 3.2). Die Funktionsfähigkeit des Kamerasystems wurde bereits an der Reproduzierbarkeitsstudie (AP 1.7) erprobt und wird auch in Rahmen der drei Variationsreihen (AP 4.2, 4.3 & 4.4) eingesetzt.

Tabelle 7.6: Ablagekonfigurationen der fünf Varianten

	No. of cells	x_{mean} SD in mm	y_{mean} SD in mm	Angle SD in °	Area overlap SD in %
Reference	7	0,88 0,18	0,71 0,17	-0,63 0,08	100 0,00
Edge on edge	12	2,98 0,09	2,50 0,22	-0,55 0,05	99,43 0,12
Single axial error	5	4,73 0,17	0,0 0,07	-0,47 0,02	98,46 0,12
Small biaxial error	9	3,70 0,04	3,81 0,04	-0,55 0,02	97,91 0,08
Large biaxial error	7	4,84 0,03	5,53 0,04	-0,52 0,01	95,54 0,04

Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Zellen aus den fünf Ablagevariationsreihen ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Die Mittelwerte und zugehörigen relativen Standardabweichungen der gemessenen Entladekapazität der Reihen ist über der Anzahl der Lade-/Entladezyklen aufgetragen. Die Auswertung der Standardabweichungen zeigt, dass diese bei den Zellen mit klein- und großen biaxialen Fehlerkonfigurationen mit denen der Referenzkonfiguration vergleichbar sind. Zu Beginn der Zyklisierung schwankt die Entladekapazität der Zellen in der single-axial-error-Konfiguration etwa doppelt so stark wie

die Entladekapazität der Zellen der Small- und Large-biaxial-error-Konfigurationen. Die Zellen der Edge-on-edge-Konfiguration haben die mit Abstand größte Standardabweichung. Die maximale erreichbare Entladekapazität nach der Formierung lag bei allen 40 Zellen zwischen 7,94 Ah und 8,66 Ah. Im Durchschnitt betragen die Entladekapazitäten (und Standardabweichungen) der fünf Konfigurationen: Referenzkonfiguration 8,46 Ah (0,05 Ah), Edge-on-edge-Konfiguration 8,50 Ah (0,09 Ah), Single-axial-error-Konfiguration 8,22 Ah (0,12 Ah), Small-biaxial-error-Konfigurationen 8,30 Ah (0,09 Ah) und Large-biaxial-error-Konfigurationen 8,00 Ah (0,05 Ah). Nach dem ersten Zyklus zeigte nur die Large-biaxial-error-Konfigurationen eine statistisch signifikante Differenz zur Referenzkonfiguration (getestetes Signifikanzniveau 5 %). Laut t-Test sind die Unterschiede der Entladekapazität nach der Formierung aller anderen Konfigurationen statistisch nicht signifikant.

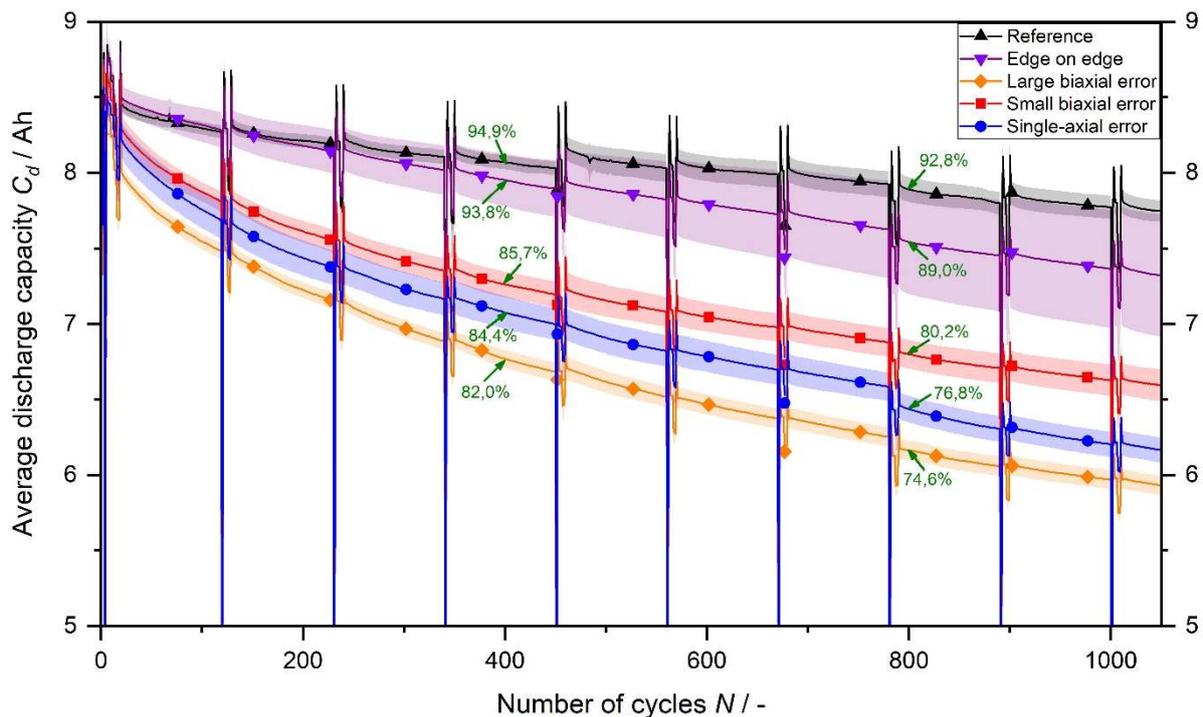


Abbildung 7.22: Kapazitätsverhalten von vier Ablagevariationen

Während sich die Zellen der fünf Konfigurationen zu Beginn des Zyklusprozesses nicht stark unterschieden, gab es mit zunehmender Anzahl der Zyklen einen deutlichen Unterschied in den Entladekapazitäten. Zellen mit der Referenzkonfiguration wiesen einen verbleibenden mittleren State of Health (SOH) von 94,9 % nach 400 vollen Lade- und Entladezyklen und einen SOH von 92,8 % nach 800 Zyklen auf. Ein SOH von 80 % würde bei linearer Alterung bei etwa 2400 Zyklen erreicht werden. Zellen mit Edge-on-Edge-Konfiguration erreichten nach 400 Zyklen einen SOH von 93,8 % und nach 800 Zyklen 89 %, obwohl sie direkt nach der Formierung eine höhere durchschnittliche Entladekapazität aufwiesen. Aufgrund der großen Standardabweichung ist der Unterschied zwischen Referenz und Edge-on-edge Konfiguration statistisch nicht signifikant (getestetes Signifikanzniveau 5 %).

Die drei verbleibenden Konfigurationen zeigten deutlich größere negative Gradienten, insbesondere in den ersten 400 Zyklen. Nach 400 Zyklen betrug der mittlere SOH für die Small-biaxiale-error-Konfiguration 85,7 % und der SOH für die Large-biaxiale-error-Konfiguration 82,0 %. Diese beiden Konfigurationen erreichten bereits nach 815 und 504 Zyklen einen SOH von 80 %. Der SOH von Zellen der Single-axial-error-Konfiguration

betrug 84,4 % nach 400 Zyklen und 76,8 % nach 800 Zyklen. Statistisch unterschieden sich die Entladekapazitäten aller drei Konfigurationen nach 400 und nach 800 Zyklen deutlich voneinander. Nur die Single-axial-error-Konfiguration und die Small-biaxiale-error-Konfiguration unterschieden sich nach 400 Zyklen nicht signifikant (getestetes Signifikanzniveau 5 %). Die Unterschiede in der Entladekapazität zwischen allen fünf Konfigurationen wurden durch die nicht überlappenden Bereiche verursacht, die nicht aktiv an der Zellreaktion beteiligt sind. Darüber hinaus wurde ein Trend zum schnell fortschreitenden Altern von Zellen mit erhöhter Nicht-Überlappung beobachtet.

Durchführung von Variationen für Schneiden

Durch die Implementierung einer objektiven Messmethode (kombinierte Messung mittels Lichtmikroskop und Laserscanningmikroskop) zur Evaluierung der Schnittkantenbeschaffenheit konnten wiederkehrende geometrische Merkmale in unterschiedlich starken Ausprägungen identifiziert und festgelegt werden (AS 1.1). Die Merkmale zur Beschreibung der Schnittkanteneigenschaften sind in dem Schlibbild in Abbildung 7.17 an einer Laser-geschnittenen Kathode dargestellt.

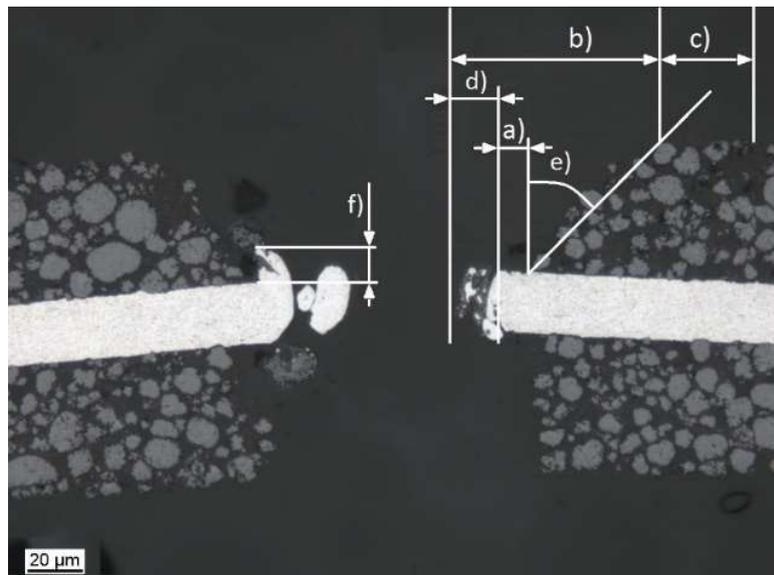


Abbildung 7.23: Merkmale zur Beschreibung der Schnittkanteneigenschaften

Die in Abbildung 7.23 gekennzeichneten Bereiche werden definiert als a) Ablation, b) Fasenbreite, c) Wärmeinflusszone, d) Schmelzbildung, e) Fasenwinkel und f) Schmelzüberhöhung. Diese dargestellten Merkmale können bis auf die Wärmeinflusszone durch topographische Laserscanningmikroskop-Aufnahmen ermittelt werden. Zur Bestimmung der Wärmeinflusszone wird zunächst der gesamte beeinflusste Bereich über Lichtmikroskop-Aufnahmen ermittelt. Von diesem Bereich wird anschließend zur Ermittlung der Wärmeinflusszone die Fasenbreite subtrahiert. Anhand der entwickelten Messmethode zur Beurteilung der Schnittkantenmerkmale wurden im Rahmen des Arbeitsschrittes 4.1 in einer Parameterstudie die Prozessparameter determiniert, welche die Merkmale der Schnittkante wesentlich beeinflussen. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die maßgeblichen primären Prozessparameter die Schnittgeschwindigkeit, die Pulsfolgefrequenz

sowie die Pulsdauer sind und der sekundäre Prozessparameter die Linienenergie ist. Hierbei konnten folgende Abhängigkeiten bestimmt werden:

- Eine Steigerung der **Repetitionsrate (PRF)** führt zu einer Verringerung der Fasenbreite.
- Mit steigender **Scangeschwindigkeit bzw. Schnittgeschwindigkeit (Vc)** nimmt die Fasenbreite ab.
- Bei kürzeren **Pulsdauern (τ)** nimmt die Schmelzüberhöhung zu.
- Bei geringer Scangeschwindigkeit mit konstanter **Linienenergie (Le)** verringert sich die Fasenbreite und die Schnittkante wird homogener.

Neben diesen Prozessparametern wird das Schnittergebnis auch durch die mittlere Leistung, die Fokusslage sowie die Position im Arbeitsfeld beeinflusst. Die Untersuchungen hierzu haben folgendes ergeben:

- Eine Verminderung der **mittleren Leistung** ist nachteilig für die Prozessgeschwindigkeit, da für einen effektiven Schnitt eine minimale **Linienenergie** notwendig ist und somit eine geringere Schnittgeschwindigkeit benötigt wird.
- **Fokusslagen** außerhalb der Ebene der Elektrodenfolie führen zu einer Verbreiterung der Fasenbreite sowie zu einer unvollständigen Separation der Kollektorfolie.
- Aufgrund der Verwendung eines Remote-Scanner-Systems trifft der Laserstrahl in Abhängigkeit der **Position im Arbeitsfeld** in unterschiedlichen Winkeln in die Elektrodenfolie ein. Um diesen Einflussfaktor zu relativieren wurden alle Elektroden an der gleichen Position konfektioniert.

Im Rahmen der Erforschung des Einflusses der Schnittkantenmerkmale bzw. der Laserparameter auf die elektrochemische Performance wurden die Parameter Schnittgeschwindigkeit, Pulsfolgefrequenz, Pulsdauer und Linienenergie untersucht. Aufgrund der endlichen Anzahl möglicher Zellen zur Bewertung des Einflusses der Parameter wurde die Durchführung der Versuche mit Hilfe einer statistischen Versuchsplanung (DoE) konzipiert. Der Versuchsumfang wurde nach Absprache mit den beteiligten Projektpartnern auf 5 Versuchsreihen und einer Referenzreihe mit jeweils 7 Zellen a 15 Kompartiments limitiert.

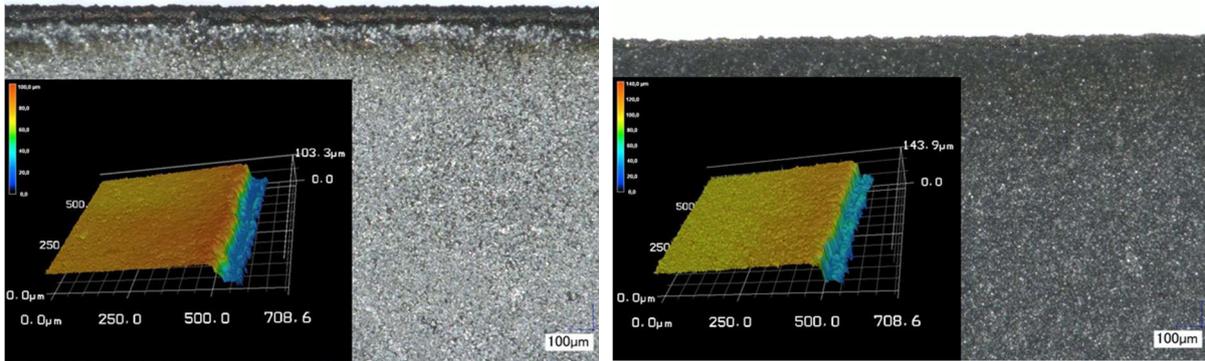
In einer ersten Eingrenzung wird daher zunächst untersucht, ob die Schnittkante auf der Anodenseite oder der Kathodenseite einen größeren Einfluss auf die Elektrochemie und somit die Performance der Zelle ausübt. In weiteren Versuchen wird nur die Schnittkante der Elektrode untersucht, welche die Performance am stärksten beeinflusst. Für die ersten Versuche werden daher Zellen mit Anoden bzw. Kathoden mit einer ausgeprägten Fasenbreite (Tabelle 7.7: V1 und V2) mit Referenzkathode bzw. -anode (Tabelle 7.7: V0) gebaut. Zur Erzeugung einer ausgeprägten Fasenbreite wurde mit einer geringen Pulsfolgefrequenz (70 kHz) sowie einer geringen Schnittgeschwindigkeit (50 mm/s) geschnitten. Die Bewertung der elektrochemischen Performance ergab, dass die Schnittkante der Kathode den größeren Einfluss ausübt. Daher wurde anschließend der Einfluss der Schnittkantenmerkmale und der

Prozesskonfigurationen an der Kathode untersucht. Die hieraus abgeleiteten Parameterkonfigurationen sind in der Tabelle 7.7 dargestellt.

Tabelle 7.7: Parametervariationen zur Bestimmung des Einflusses der Schnittkantenmerkmale auf die elektrochemische Performance.

Zellkonfiguration	Parameter	V0	V1	V2	V3	V4	V5
Anode	Vc	300 mm/s	50 mm/s	300 mm/s	300 mm/s	300 mm/s	300 mm/s
	PRF	70 kHz	70 kHz	70 kHz	70 kHz	70 kHz	70 kHz
	T	240 ns	240 ns	240 ns	240 ns	240 ns	240 ns
	Le	0,24 j/mm	1,46 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm
Kathode	Vc	300 mm/s	300 mm/s	50 mm/s	300 mm/s	100 mm/s	300 mm/s
	PRF	70 kHz	70 kHz	70 kHz	490 kHz	490 kHz	490 kHz
	T	240 ns	240 ns	240 ns	240 ns	240 ns	20 ns
	Le	0,24 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm	0,24 j/mm

Im Folgenden wird der Einfluss der in Tabelle 7.7 dargestellten Parameter auf die Schnittkantenmerkmale anhand von Licht- und Laserscanningmikroskop-Aufnahmen dargestellt. Die Konfigurationen mit den Referenzparametern V0 für die Anode und Kathode wurde jeweils für alle konfektionierten Elektroden im DaLion Projekt eingesetzt. Diese Parameterkonfiguration zeichnet sich dadurch aus, dass sie sehr prozesssicher hinsichtlich möglicher Schwankungen in der Fokusslage, sowie in der Schichtdicke ist. Die aufgeführten Merkmale in Abbildung 7.17 sind sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anoden Seite wiederzufinden. Dies hat den Vorteil, dass durch eine gezielte Parametervariation der Einfluss der einzelnen Merkmale auf die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle untersucht werden kann. An den Lichtmikroskop-Aufnahmen der Konfiguration V0 (Abbildung 7.18) kann die Wärmeeinflusszone bereits ohne Filter identifiziert werden. Die Ausbildung der Fasenbreite sowie Schmelzbildung und Schmelzüberhöhungen können in den Laserscanningmikroskop-Aufnahmen in Abbildung 7.24 beobachtet werden.

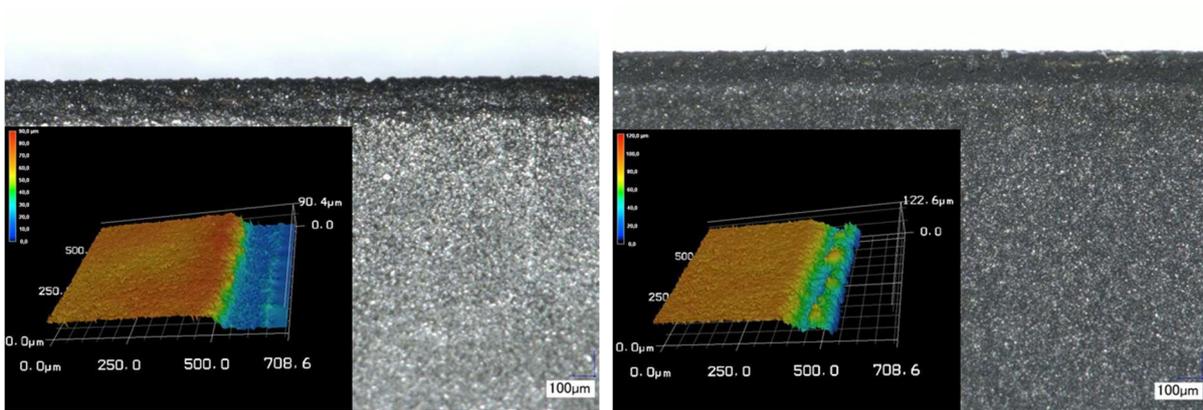


V0 Anode (02-3)
Referenzanode

V0 Kathode (02-3)
Referenzkathode

Abbildung 7.24: Referenzelektroden für die DaLion Zellproduktion

Die folgende Abbildung 7.25 zeigt eine Anode (V1) und eine Kathode (V2) mit einer besonders großen Fasenbreite. Die Analyse der Mikroskop-Aufnahmen zeigt, dass der beeinflusste Bereich der Schnittkante nur aus einer Fasenbreite und nicht aus einer Wärmeeinflusszone besteht. Die Ursache dieser zunächst widersprüchlich erscheinenden Ergebnisse ist durch die Gaußverteilung der Laserstrahlintensität zu erklären. Aufgrund des photothermischen Materialabtrags muss eine bestimmte Energie pro Flächeninkrement eingetragen werden, um eine Ablation der Beschichtung und die Überführung des Kollektors in den schmelzflüssigen Zustand sicherzustellen. Des Weiteren ist der notwendige Energieeintrag zum Abtragen der Beschichtung geringer als zum Abtragen des Kollektors. Der Energieeintrag pro Flächeninkrement ist abhängig von der zeitlichen Laser-Material-Wechselwirkung respektive der Intensität des Laserstrahls und der Schnittgeschwindigkeit. Aufgrund der Gaußschen-Intensitätsverteilung steigt der Energieeintrag am Rand des Laserspots mit steigender Schnittgeschwindigkeit über die minimale Energie, die nötig ist, um die Beschichtung abzutragen, jedoch nicht den Kollektor in den schmelzflüssigen Zustand zu überführen. Daraus resultieren eine breitere Fasenbreite sowie eine geringere Wärmeeinflusszone, da das zuvor nur thermisch belastete Aktivmaterial durch den höheren Energieeintrag vollständig abgetragen wird.

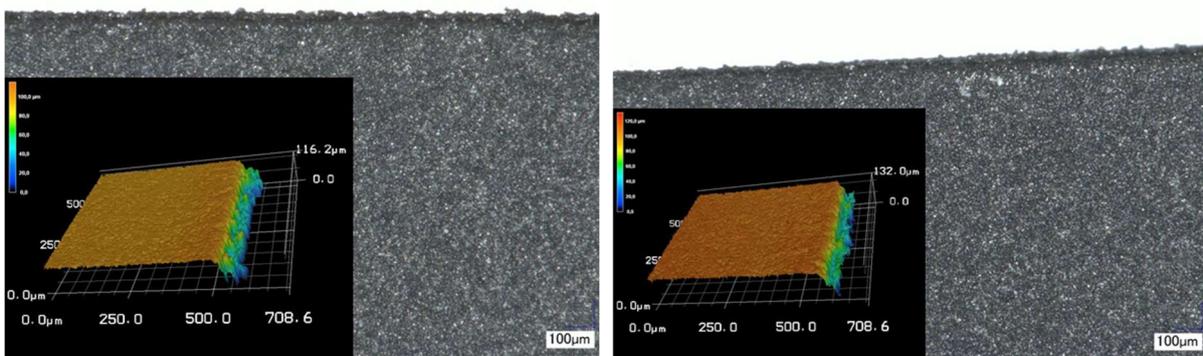


Anode V1: Anode mit ausgeprägter Fasenbreite

Kathode V2: Kathode mit ausgeprägter Fasenbreite

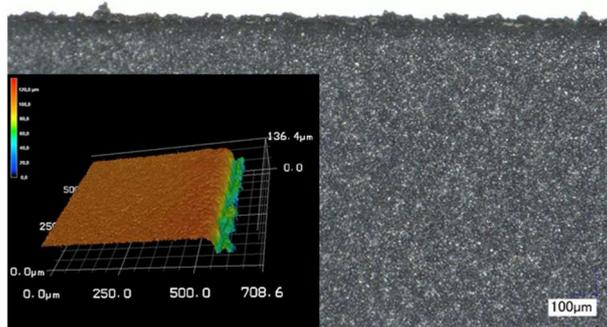
Abbildung 7.25: Bestimmung der relevanten Schnittkante

Aufgrund des größeren Einflusses der Kathodenschnittkante auf die elektrochemische Performance wurden drei weitere Laserparameter untersucht. Durch eine gezielte Anpassung der Parameter wurden auf Seite der Kathode Schnittkanten mit einer Fasenbreite von 70 μm bis 80 μm ohne eine Wärmeeinflusszone erzielt. Die elektrochemisch erforschten Schnittkanten sind in Abbildung 7.26 dargestellt.



Kathode V3: Untersuchung des Einflusses der Pulsfolgefrequenz

Kathode V4: Untersuchung des Einflusses der Linienenergie



Kathode V5: Untersuchung des Einflusses der Pulsdauer

Abbildung 7.26: Ermittlung des Einflusses der Schnittkantenmerkmale und Prozesskonfigurationen auf die elektrochemische Performance

Durch die Erhöhung der Pulsfolgefrequenz auf 490 kHz bei konstanter mittlerer Leistung und Pulslänge wurde die Energie pro Puls um den Faktor 7 verringert (V3). Aufgrund der geringeren Energie pro Puls und der aus der konstanten Pulslänge resultierenden geringeren Pulsspitzenleistungen konnte durch die Gaußsche-Intensitätsverteilung ein vorteilhafter Abtrag erzielt werden. Dieses Abtragsverhalten zeigte sich auch bei reduzierter Leistung sowie Schnittgeschwindigkeit bei konstanter Linienenergie als vorteilhaft (V4). Eine Reduzierung der Pulslänge führte bei gleichen Parametern, wie bei V3, zu ähnlichen Ergebnissen. Es zeigt sich jedoch eine geringfügig höhere Schmelzüberhöhung und größere Inhomogenität der Schnittkante.

Ziel der Versuchsreihen V3 bis V5 ist die Bewertung des Einflusses der Wärmeeinflusszone sowie der Prozesskonfiguration hinsichtlich der Linienenergie und Pulslänge bzw. Pulsspitzenleistung. Der Vergleich der als wesentlich erachteten Merkmale aller elektrochemisch untersuchten Elektroden zeigt, dass der gesamte beeinflusste Bereich bestehend aus Wärmeeinflusszone und Fasenbreite für den Referenzparameter V0 sowohl für die Anode (190 µm) als auch für die Kathode (290 µm) am größten ist. Die größte Fasenbreite mit nahezu identischer Ausprägung zeigen die Parameter V1 für die Anode (160 µm) und V2 für die Kathode (160 µm). Die weiterführenden Untersuchungen mit den Parametern V3 bis V5 zeigen auf der Kathodenseite den geringsten beeinflussten Bereich mit einer mittleren Fasenbreite von 70 µm bis 80 µm.

Die Erforschung des Einflusses der dargestellten Schnittkantenmerkmale auf die elektrochemische Performance wurde mittels der in DaLion als Standard definierte Zyklisierungsroutine durchgeführt. Das Ergebnis der Diagnose der elektrochemischen Performance ist in Form von normierten Zyklisierungskurven in Abbildung 7.22 dargestellt. Die Zyklisierungsergebnisse zeigen, dass im Vergleich zur Referenz (V0) die Kathodenschnittkante (V2) einen wesentlich größeren Einfluss auf die Zyklenstabilität ausübt als die Anode (V1). Hierbei liegt der Mittelwert der SOH mit der Anode (V1) nach 350 Zyklen auf dem Mittelwert (96 %) der Referenzzellen (V0) bei ähnlich großer Standardabweichung. Die Zellen mit der Kathode (V2) liegen mit 97 % über diesem Wert und weisen somit eine deutlich höhere Zyklenstabilität auf. Alle Versuche zur Bestimmung des Einflusses der Fasenbreite (V3-V5) auf der Kathodenseite zeigen, dass mit geringer Fasenbreite keine Verbesserung der Zyklenstabilität erreichbar ist. Da die Zellen V2 bis V5 eine höhere Zyklenstabilität aufweisen als die Referenzzellen V0 kann die Aussage getroffen werden, dass die Wärmeeinflusszone auf der Kathodenseite einen größeren Einfluss auf die

elektrochemische Stabilität der Zelle ausübt als die Fasenbreite. Das Weiterverlaufen der Zyklisierungskurven der Zellen V3 und V5 nach 350 Zyklen nahezu identisch. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Pulsdauer bzw. Pulsspitzenleistung als Prozessparameter keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemische Performance ausübt. Die Zellen mit Kathoden, die bei konstanter Linienenergie mit reduzierter Geschwindigkeit geschnitten wurden (V4), zeigen nach 350 Zyklen eine höhere Zyklusstabilität als die V3 und V5 Zellen auf. Trotz der optimierten Prozessführung liegt die Zyklusstabilität der Zellen V4 unter der von V2.

Da sowohl die Zellen V3 bis V5 einen höheren Kapazitätsabfall zeigen als die Zellen aus der Reihe V2, obwohl diese eine geringe Fasenbreite und keine Wärmeeinflusszone aufweisen, ist dies ein Indiz dafür, dass neben den bisher bekannten und analysierten Produktmerkmalen ein weiteres, bisher nicht erfasstes Merkmal die elektrochemische Performance beeinflusst.

Neben den physikalischen Merkmalen der Schnittkante konnte festgestellt werden, dass die verschiedenen Parameter zu einem unterschiedlich stark ausgeprägten Funkenflug führen. Dieser Funkenflug könnte zu einer Kontamination der Elektrode führen und somit die elektrochemische Performance beeinträchtigen.

Bei erhöhter Pulsfolgefrequenz zeigen die Untersuchungen, dass die Wegstrecke des Funkenflugs sich um das 2,5-fache erhöht. Eine Reduzierung der Schnittgeschwindigkeit bei konstanter Linienenergie (V4) zeigt eine starke Reduzierung des Funkenflugs. Das Profil des Funkenflugs ähnelt stark dem Funkenflugprofil bei geringer Pulsfolgefrequenz sowie Verfahrensgeschwindigkeit (V2). Da bei der Variation V2 mit einer geringeren Pulsfolgefrequenz geschnitten wurde als bei der Variation V4, könnte dies zu einer geringeren Kontamination der Elektrode führen und somit die Beeinträchtigung der Performance erklären.

Die Veränderung des Funkenflugs kann möglicherweise zu einer Veränderung des Kontaminationsgrades der Elektroden führen und somit neben der Schnittkantenqualität die elektrochemische Performance nachteilig beeinflussen. Die Kontaminationen der Elektrode konnten durch REM-EDX-Aufnahmen analysiert werden. Auf allen untersuchten Elektroden konnten Kontaminationsprodukte in Form von Schmelzspritzern identifiziert werden. Die Referenzkathode weist hierbei die stärkste Kontamination durch Schmelzspritzer auf. Die geringsten Kontaminationen treten bei den Parametervariationen V2 und V4 auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine geringere Ausbildung des Funkenflugs zu einer geringeren Kontamination der Elektrodenoberfläche im Bereich der Schnittkante führt. Aufgrund der Ergebnisse der elektrochemischen Diagnose und der Analyse der Schnittkanten ist davon auszugehen, dass die Kontaminationen auf der Elektrodenoberfläche einen größeren Einfluss auf die elektrochemische Performance ausüben als die Fasenbreite.

Die Untersuchung zur elektrochemischen Performance zeigt, dass der Einfluss der Kontaminationen auf der Kathodenoberfläche einen größeren Einfluss als die Ausprägungen der untersuchten Schnittkantenmerkmale auf der Kathodenseite hat.

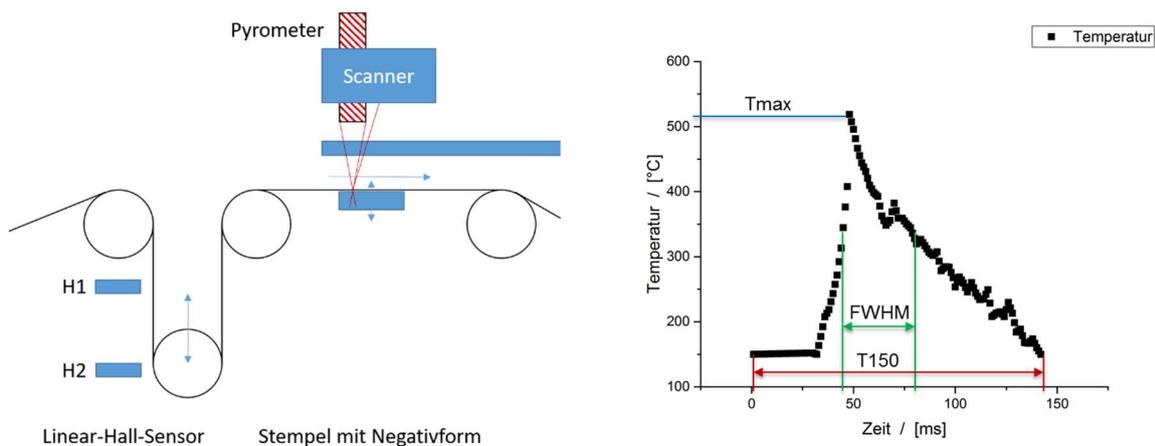
Im Projektzeitraum konnte nicht geklärt werden wie die Konzentrationen und Zusammensetzungen sowie die Morphologie der Kontaminationen die elektrochemische Performance im Detail beeinflussen.

Prozessüberwachung

Die in-line Prozessüberwachung anhand der Messung der Infrarotstrahlung im Trennbereich konnte erfolgreich umgesetzt werden. Durch das in Abbildung 7.31 (links) dargestellte Messkonzept kann die Laser-Material-Wechselwirkung hinsichtlich der Fokusslage des Materials sowie der Prozessparameter Schnittgeschwindigkeit und Pulsfolgefrequenz

überwacht werden. Das Weiter ermöglicht dieses Konzept, aufgrund der unterschiedlichen Emissionskoeffizienten, die Überwachung der Lage zwischen der am Kollektor liegenden Schnittkante im Bereich der Beschichtung oder dem Kollektor. Im Folgenden sind die erfassten Pyrometerkennzahlen erläutert und in Abbildung 7.31 (rechts) bildlich dargestellt.

- Aus den beim Prozess entstehenden Temperatursignalen konnten die Kennzahlen Halbwertsbreite ($FWHM$ [ms]), maximale Temperatur (T_{max} [°C]) sowie die Zeit über 150 °C (T_{150} [ms]) abgeleitet werden. Die Kennzahlen sind in der Abbildung X.9 dargestellt und können mit Hilfe eines auf Origin basierenden Auswertetools ermittelt werden.



Aufbau des Pyrometrische-Messkonzeptes

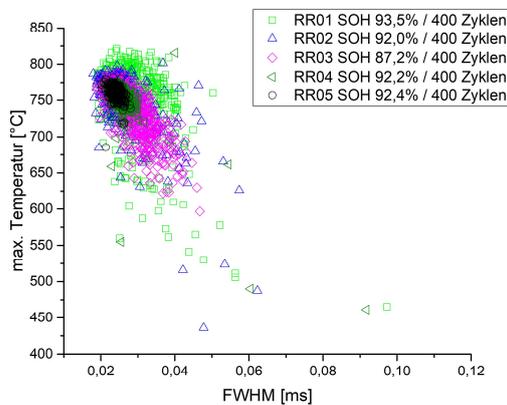
Identifizierte Pyrometerkennzahlen

Abbildung 7.31: Messkonzept und Pyrometerkennzahlen zur Bewertung der Prozessqualität

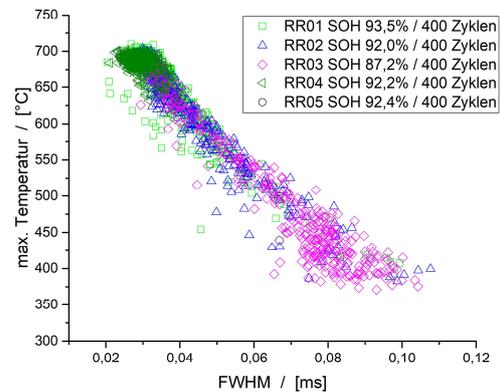
- Liegt die Elektrodenfolie in der Fokusebene des Lasers wird eine maximale Temperatur erreicht (T_{max} [°C]). Liegt die Folie außerhalb des Fokus kann der Fehler festgestellt werden. Hierbei sinkt die Temperatur in negativer Richtung schneller ab als in positiver Richtung, sodass in einem kontinuierlichen Betrieb die Verschiebungsrichtung erkannt werden kann.
- Mit steigender Zeit über 150 °C (T_{150} [ms]) verschiebt sich die Elektrodenfolie aus der Fokusebene aufgrund der größer werdenden Messfläche des Pyrometers. Diese Kennzahl zeigt den gleichen Zusammenhang wie die Halbwertsbreite ($FWHM$ [ms]) an.
- Eine Verschiebung der Elektroden in der Fokuslage des Lasers führt daher zu einer Verbreiterung des Peakverlaufs. Diese Veränderungen können durch die genannten Kennzahlen dargestellt werden und ermöglichen eine Bewertung der Qualität des Prozesses. Trägt man die maximale Temperatur über die $FWHM$ für alle Elektroden einer Charge auf, ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen (Abbildung 7.32).

Dieses Messkonzept konnte bereits für die Reproduzierbarkeitsreihe implementiert werden. Mittels des Messsystems konnte die verbesserte Fokuslage des neuen Handhabungskonzeptes bestätigt werden, welches zwischen den Chargen 3 und 4 verändert

wurde (Abbildung 7.32). Die Chargen der Reproduzierbarkeitsreihe 1 bis 3, die mit dem alten Handhabungskonzept vereinzelt wurden, zeigen trotz konstanter Anlagenparameter sowohl für die Anode als auch Kathode eine starke Streuung. Hierbei zeigt die Streuung der Pyrometerkennzahlen für die Kathode ein lineares Verhalten, welches durch die schwankende Fokusslage zu erklären ist. Die Pyrometerkennzahlen für die Charge 4 und 5 zeigen, dass das optimierte Handhabungskonzept eine definierte Fixierung der Elektroden in der Fokusebene des Laserstrahls und somit eine erhöhte Reproduzierbarkeit des Schneidergebnisses ermöglicht. Eine Abhängigkeit zwischen den Schwankungen der Kennzahlen und des State of Health (SOH) der Zellen kann außerdem festgestellt werden. Bei stark schwankenden Kennzahlen sinkt der SOH der Zellen schneller als bei konstanten Kennzahlen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass diese Schwankungen mit einer Verschiebung der Elektroden aus dem Fokus des Lasers und damit auch mit veränderten geometrischen Eigenschaften der Schnittkanten und Kontamination der Elektrodenoberfläche einhergehen. Insbesondere die Reproduzierbarkeitsreihe 3 weist eine sehr starke Streuung der Pyrometerkennzahlen auf und besitzt ebenfalls den geringsten SOH nach 400 Zyklen.



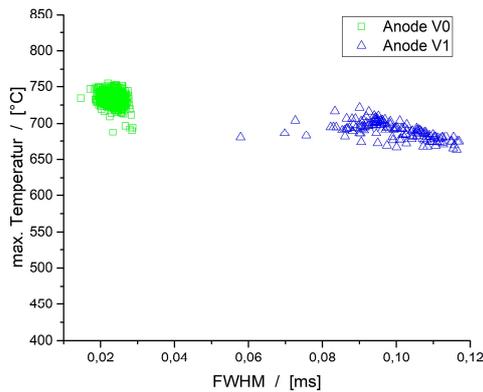
Pyrometerkennzahlen für die Anode der Langzeit-Reproduzierbarkeitsreihe



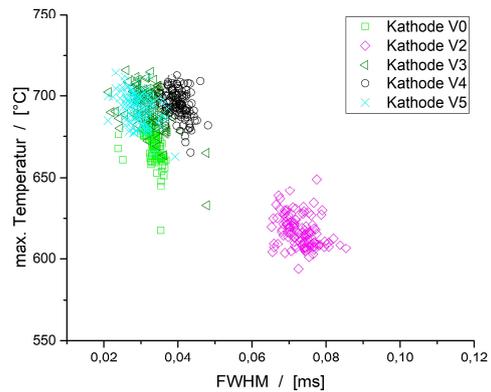
Pyrometerkennzahlen für die Kathode der Langzeit-Reproduzierbarkeitsreihe

Abbildung 7.32: Pyrometerkennzahlen der Reproduzierbarkeitsreihe

Anhand dieser Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass das Laserschneiden von Elektroden hinsichtlich der Fokusslage mittels des entwickelten Messkonzeptes überwacht werden kann. Des Weiteren konnte anhand der Untersuchungen zur Laservariation die Prozessüberwachung hinsichtlich der Laserschneidparameter bewertet werden. Die Pyrometerkennzahlen der Laservariation sind für die Anode und Kathode in der folgenden Abbildung 7.33 dargestellt.



Pyrometerkennzahlen für die Anode der Laservariationsreihe



Pyrometerkennzahlen für die Kathode der Laservariationsreihe

Abbildung 7.33: Pyrometerkennzahlen der Laservariation

Die geringere Verfahrensgeschwindigkeit führt zu einer Verringerung der *FWHM* und *Tmax* (siehe V2). Die geringere Verfahrensgeschwindigkeit mit kleiner Faserbreite (V4) führt nur zu einer Verringerung der *FWHM*.

7.3 Diagnostik und Simulation

Im ersten Projektjahr wurde aufbauen auf dem etablierten pseudo-2-dimensionalen (P2D) Doyle-Newman-Modell das Standard-Modell für das Projekt definiert (AP 1.3) und an Experimenten im 3-Elektroden-Setup (PAT-Cells von EL-Cell) parametrisiert und validiert. Eine Sensitivitätsanalyse der Messmethode (AP 1.5) hat aufgezeigt welche intrinsischen Parameter, wie z.B. Diffusionskoeffizienten, simulationsbasiert bestimmen lassen.

Im zweiten Projektjahr wurde unter Verwendung dieses Modells eine Sensitivitätsanalyse des Zellmodells (AP 1.4) durchgeführt, die darauf abzielt, zu quantifizieren in welchem Maße Prozessschwankungen in der Produktion einen Einfluss auf die Performance der Produkt-Batterie haben. Zudem wurde eine erste simulationsbasierte Diagnose der Zellen aus der Messreihe zur Überprüfung der Prozesssicherheit durchgeführt. Zusätzlich wurde der Kalandrierprozess mittels der Diskrete-Elemente-Methode (DEM) untersucht, um ein tiefgehendes Verständnis des Prozesses zu entwickeln und darüber hinaus einen besseren Überblick des Einflusses der Prozessparameter erzielen zu können. Zudem wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen an Laborzellen mit 3-Elektroden-Setup (PAT-Cells von EL-Cell) sowie an großformatigen Zellen durchgeführt. Zur Auswertung der resultierenden Spektren wurde die Methode der Distribution of Relaxation Times (DRT) eingesetzt. Auf diese Weise konnten detaillierte Informationen über den Alterungsprozess der Zellen gewonnen werden. Hervorhebenswert ist dabei, dass die Degeneration der Elektroden im Verlauf der Alterung auf diese Weise separat voneinander betrachtet werden konnte und somit der Detaillierungsgrad der Alterungsuntersuchung erheblich gesteigert werden konnte.

Im dritten Projektjahr wurde der Einfluss des Kalandrierens auf die elektrochemische Zellperformance simulativ und mit Experimenten an PAT Cells untersucht. Dazu wurde ein 3D-

Mikrostrukturmodell entwickelt und mit dem parametrisierten P2D-Modell aus AP 1.3 gekoppelt, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen quantifizieren zu können (AP 5). Zudem wurde die simulationsbasierte Diagnose unter Verwendung der Ergebnisse aus APs 1.4 und 1.5 standardisiert und für alle hergestellten großformatigen Zellen durchgeführt (AP 4.5). Die Ergebnisse wurden in das DataWarehouse übertragen und erweitern die Datengrundlage des DataMinings.

Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse über die Interpretation von Impedanzspektren großformatiger Zellen wurde eingesetzt um die Variationsstudie „Ablage“ (siehe Abb. 7.15) diagnostisch zu unterstützen. Auf diese Weise konnten die Ursache der beschleunigten Zellaalterung fehlerhaft assemblierter Zellen aufgeklärt werden.

Modellierung des Kalandrierprozesses mittels Diskrete-Elemente-Methode (DEM)

Im Rahmen des Unterarbeitspakets 7.3 wurde der Kalandrierprozess mittels der Diskrete-Elemente-Methode (DEM) modelliert. Bei dieser Methode wird das Verhalten einer Elektrode in Abhängigkeit aller Kontaktereignisse zwischen den Aktivmaterialpartikeln basierend auf dem zweiten Newtonschen Bewegungsgesetz beschrieben. Ziel des Arbeitspaketes ist es ein tiefgehendes Verständnis des Kalandrierprozesses in Abhängigkeit der Prozessparameter und den partikulären Schichtstrukturen zu entwickeln und darüber hinaus das mechanische Verhalten innerhalb der Elektroden während und im Anschluss an den Kalandrierprozess beschreiben zu können.

Zu diesem Zweck wurden zunächst vier Kathoden mit unterschiedlichen Kalandriergraden aus einer definierten Formulierung hergestellt. Die vier Elektroden wurden hinsichtlich der eingesetzten Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials, ihrer Porosität und Schichtdicke charakterisiert. Die Erstellung und Charakterisierung repräsentativer, partikulärer Elektroden ist eine wesentliche Voraussetzung für eine anschließende, realitätsnahe Simulation des Kalandrierprozesses sowie der strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Elektroden. Aus diesem Grund wurden neue Post-Processing Tools in Python entwickelt, um die vorgenannten strukturellen Parameter der experimentellen Elektrodenstrukturen in der DEM-Simulation abbilden zu können.

In der Simulation wurde für die Beschreibung der wirkenden Kräfte während des Kontaktes zwischen zwei Partikeln ein elasto-plastisches Kontaktmodell implementiert, welches das plastische Verhalten von Aktivmaterialpartikeln unter hohen Belastungen in geeigneter Weise abbilden kann. Um den Einfluss der leitfähigen Polymerbinderadditives auf die auftretenden Spannungen innerhalb des Zellverbundes berücksichtigen zu können, wurde zudem ein viskoplastisches Brückenmodell implementiert, welches die Haftung der Partikel untereinander beschreibt und in der Lage ist Kräfte und Momente in normaler und tangentialer Richtung zu übertragen. Um möglichst realitätsnahe Ergebnisse zu erzielen, war es notwendig, die Simulationen mit Hilfe zusätzlicher Experimente zu parametrisieren. An dieser Stelle wurden insbesondere Nanoindentationsmessungen für die Einstellung mechanischer Partikeleigenschaften. Auf Grundlage der DEM-Simulationsumgebung und der kalibrierten DEM-Modelle konnte der Kalandrierprozess simuliert und die vier Kathoden abgebildet werden.

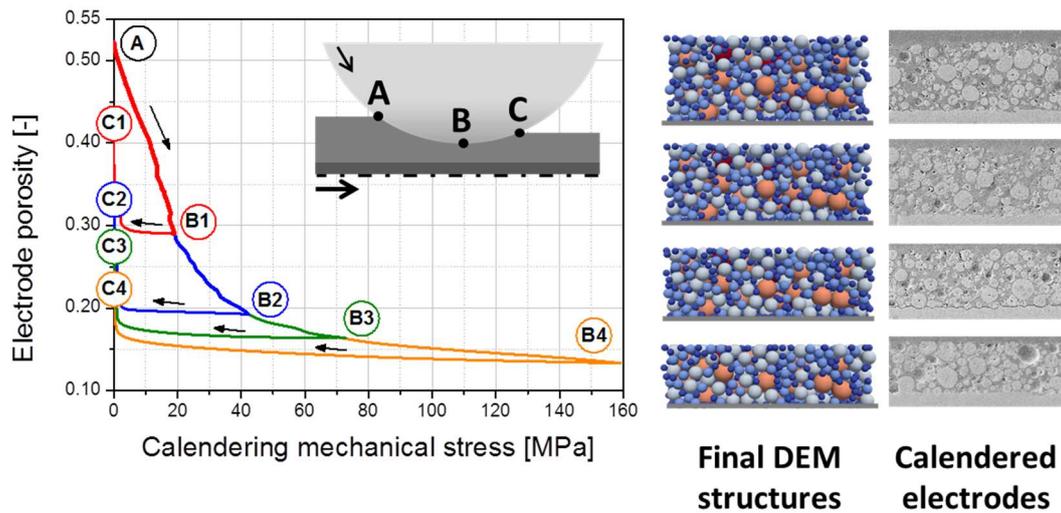


Abb. 7.34: Verlauf der Porosität der vier simulierten Elektroden entlang des Kalandrierprozesses.

In Abbildung 7.34 wird der Verlauf der Porosität entlang des Kalandrierprozesses für die vier simulierten Elektroden gezeigt. Während des Kalandrierprozesses nehmen die Dicke sowie die Porosität der Elektrodenschicht ab, sodass die Komprimierung der Schicht und die Zunahme der Partikelkontakte zu einem Anstieg der mechanischen Spannung innerhalb der gesamten Struktur führen. Die Porosität der kalandrierten sowie der simulierten Elektroden ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sich das elastische Kontaktmodell nach Hertz aufgrund der plastischen Verformung der Aktivmaterialpartikel nicht eignet. Dafür gibt das elasto-plastische Kontaktmodell die reale Elektrodenstruktur sehr gut wieder. Zudem kann die finale Porosität nach der Kalandrierung ebenfalls mit dem elasto-plastischen Kontaktmodell abgebildet werden, wohingegen auch hier das Hertz Kontaktmodell versagt. Dadurch wird eine Simulationsumgebung mittels DEM bereitgestellt, die in der Lage ist, den Zusammenhang zwischen Prozess- und Strukturparametern, sowie den resultierenden Belastungen, detailliert untersuchen zu können.

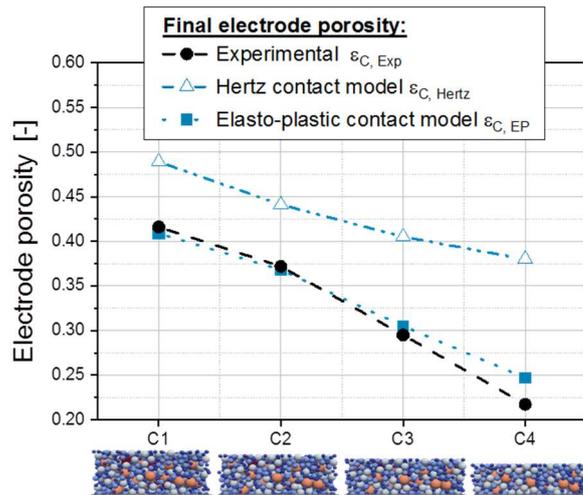


Abb. 7.35: Finale Porosität der vier simulierten Elektroden: experimentell bestimmt, mit dem Hertz Kontaktmodell simuliert und mit dem elasto-plastischen Kontaktmodell simuliert.

Elektrochemisches Modell und Sensitivitätsanalyse der Messmethode

Das pseudo-2-dimensionale (P2D-) Doyle-Newman-Modell entspricht dem Stand der Wissenschaft und kann auf eine Vielzahl an Batterietypen und Aktivmaterialien angepasst werden. Dieses physikalische Zellmodell wurde auf die Referenzzelle aus der Repro-Reihe angepasst und mit in der Zellproduktion und Analyse gemessenen Werten parametrisiert (AP 1.3). Dazu wurde die Ruhespannung der beiden Aktivmaterialien über den Ladezustand der Zelle an einem 3-Elektroden-Aufbau gemessen, sowie C-Raten-Tests an Laborzellen durchgeführt. Aus den durchgeführten Experimenten können weitere Modellparameter simulationsbasiert bestimmt werden, die durch Experimente nur eingeschränkt bestimmt werden können.

Parallel zu dem P2D-Modell wurde ein Ein-Partikel-Modell konzeptioniert und parametrisiert. Dieses kann, anders als das P2D-Modell, das Verhalten der SEI beschreiben und ermöglicht somit die Simulation von Impedanzspektren mit einem physikalisch-basiert Modell. Simulationen, sowie Messungen wurden bei verschiedenen Ladezuständen durchgeführt.

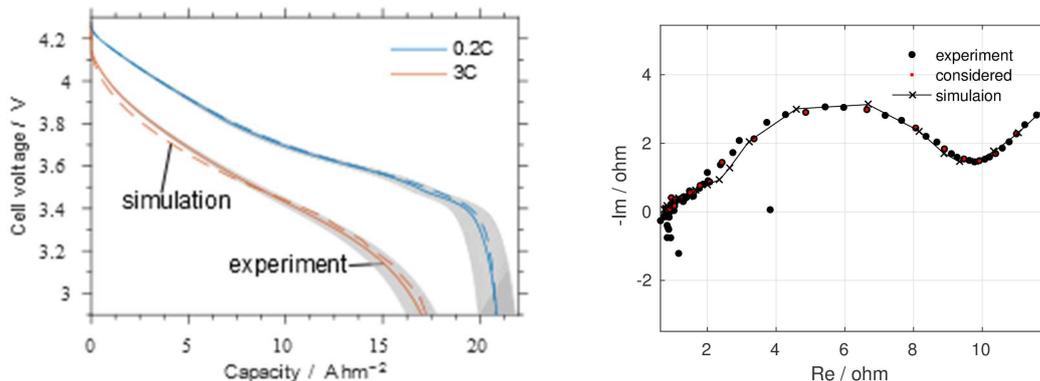


Abbildung 7.36: Links: Simulierte und experimentell bestimmte Entladekurven bei 0.2C und 3C mit dem Konfidenzintervall von Produktionsschwankungen realer Zellen (P2D-Modell). Rechts: Gemessene und simulierte Impedanz einer PAT-Zelle bei 3,7 V (SP-Modell).

In Abbildung 7.36 sind Simulationsergebnisse, sowie Messergebnisse für einen C-Raten-Test exemplarisch bei 0,2 C und 3 C und für ein Impedanzspektrum abgebildet. Bei den Entladekurven ist grau hinterlegt, die Standardabweichung von ca. 5 % gezeigt, die im Zellbau auftreten kann. Bei hohen Stromstärken treten leichte Abweichungen zwischen Simulation (gestrichelte Linie) und Experiment (durchgezogene Linie) auf. Im Allgemeinen ist die Abweichung aber geringer als die Schwankung zwischen verschiedenen im Experiment untersuchten Zellen. Im Impedanzspektrum kann das Model die zwei sichtbaren Halbkreisbögen, sowie den Diffusionsast bei geringen Frequenzen wiedergeben. Die Simulation kann an dieser Stelle die Zuordnung der Halbkreisbögen und die im Weiteren durchgeführte Sensitivitätsanalyse unterstützen.

Es wurde eine Simulationsstudie durchgeführt, um Einflüsse von verschiedenen zellinternen Parametern in Zellcharakterisierungsmessungen (C-Ratentest, EIS) sichtbar zu machen und um Messungen in nicht-sensitiven Bereichen zu vermeiden und dadurch Zeit und Kosten einzusparen. Diese Sensitivitätsanalyse der Messmethode (AP 1.4) legt den Grundstein für die simulationsbasierten Evaluierungen der hergestellten Zellen in AP 4.5.

Zur Abbildung wahrscheinlichkeitsverteilter Parameter wird im Weiteren das statistische Sample-basierte Verfahren der Point-Estimate-Method verwendet. Dieses Ermöglicht die zeitgleiche Berücksichtigung einer Verteilung von verschiedenen Parametern.

Unsicherheitenanalyse der Produktparameter

Für die Unsicherheitenanalyse der Produktparameter wurde eine Point-Estimate-Method (PEM) verwendet. Diese Methode generiert deterministisch Parametersätze, an denen das Batteriemodell evaluiert wird. Gegenüber zufallsbasiert generierten Parametersätzen für Monte-Carlo-Simulation ist diese Methode signifikant weniger rechenintensiv, da relativ wenig Parametersätze ausreichen, die Unsicherheit der Batterieperformance abzuschätzen. Ein weiterer Vorteil der PEM ist, dass sie globale Sensitivität und Wechselwirkungen zwischen Parametern quantifizieren kann.

Untersucht wurden Parameter, die in der Produktion beeinflusst werden. Manche von ihnen werden in der Produktion erfasst, z.B. Schichtdicke, manche sind zunächst aber unbekannt, oder werden nur einmal pro Messreihe bestimmt, z.B. Partikelgröße. Im ersten Schritt wurden alle Parameter gleichbehandelt und die Sensitivität der Produkt-Batterie auf sie untersucht. Im nächsten Schritt wurden untersucht, inwieweit das Zusammenspiel der gemessenen Schwankungen von Zwischenprodukteigenschaften, z.B. Schichtdicke oder Porosität, ausreicht, die Schwankung der Produkteigenschaften zu erklären.

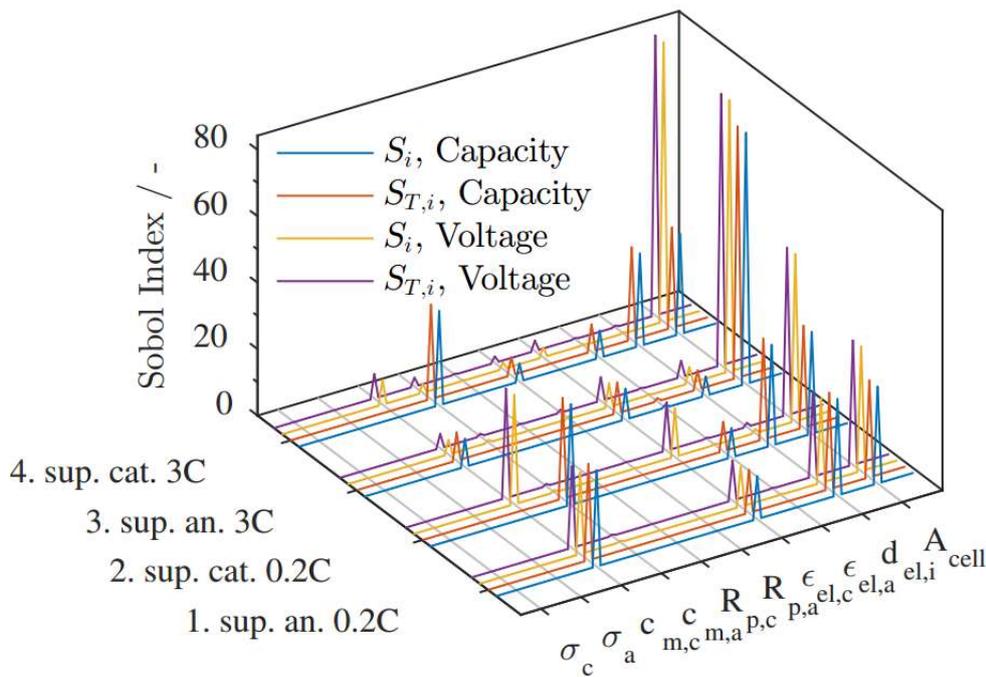


Abbildung 7.37: Sobol-Indizes des Zellmodells für 10 Parameter und 4 Betriebsszenarios. Der Sobol-Index ist ein Maß für die Sensitivität und der Totale Sobol-Index ein Maß für Wechselwirkungen zwischen Parametern

In Abbildung 7.37 sind Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zusammengefasst. Untersuchte Parameter sind die effektive Leitfähigkeit der Kathode σ_c und der Anode σ_a , die spezifische Kapazität der Kathoden-Aktivmaterialien $c_{m,c}$, sowie der Anoden-Aktivmaterialien $c_{m,a}$, die Partikelgrößen der Kathoden-Aktivmaterialien $R_{p,c}$ und der Anoden-Aktivmaterialien $R_{p,a}$, die Kathoden-Porosität $\epsilon_{el,c}$ und der Anoden-Porosität $\epsilon_{el,a}$, der elektrische Innenwiderstand der Zelle $d_{el,i}$ und die Zellfläche A_{cell} . Variiert wurde sowohl der Entladestrom (0,2 C und 3 C), als auch das Balancing der Zelle (sup. an = superior anode bzw. sup. cat. = superior cathode), um möglichst allgemeingültige Ergebnisse zu erzielen. Die Höhe eines Peaks quantifiziert die Sensitivität der Kapazität der Zelle, bzw. der Spannung bei 50 % SOC gegenüber einer bestimmten Parameterschwankung bei einem entsprechenden Betriebsszenario. Zu beobachten ist, dass die Parameter der Kathode i.A. einen größeren Einfluss auf das Zellverhalten haben als die der Anode. Dies ist u.a. auf ihre steilere Ruhespannungskurve zurückzuführen. Zudem ist zu sehen, dass die Anzahl der relevanten Parameter mit der angelegten Stromstärke ansteigt.

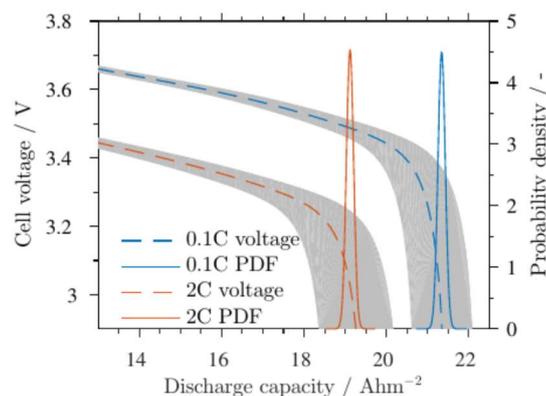


Abbildung 7.38: Schwankung der Entladekapazität bei 0.1C und 2C, experimentelle Daten (grau) und PEM-Simulationen

In Abbildung 7.38 werden Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Die graue Fläche zeigt die Schwankung der Kapazität, plus-minus eine Standardabweichung, in den Experimenten zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Die gestrichelte Linie zeigt die simulierte Entladekurve des in AP. 1.3 definierten Standardmodells. Es ist ersichtlich, dass das Standardmodell das Entladeverhalten einer durchschnittlichen Zelle gut wiedergibt. Die beiden Glockenkurven zeigen die simulierten Normalverteilungen der Entladekapazität bei 0,1 C und bei 2 C, die das Modell, Standardmodell und PEM, vorhersagt, wenn davon ausgegangen wird, dass nur Schichtdicke, Flächengewicht und Porosität, wie im Experiment bestimmt, schwanken. Diese Parameter wurden gewählt, da sie detailliert in der Produktion erfasst werden. Es ist zu sehen, dass die prognostizierte Schwankung signifikant geringer ist, als die experimentell gemessene. Dafür gibt es zwei alternative Erklärungen. Einerseits kann die Schwankung der Kapazität noch auf weitere schwankende Parameter und Prozesse zurückzuführen sein, andererseits ist nicht auszuschließen, dass das Modell die Sensitivität der realen Batterie nicht ausreichende genau widerspiegelt.

Elektrochemische Modellierung des Kalandriereinflusses

Die DEM-Modellierung und -Simulation in AP 5.1 dient u.a. dem Prozessverständnis sowie der Vorhersage der Prozess-Struktur-Beziehungen. Um aus der Struktur auf die elektrochemische Zellperformance schließen zu können, wurde in AP 5.2 ein Mikrostrukturmodell entwickelt, das zufällige Elektrodenstrukturen erzeugt und deren effektive Parameter wie elektrische und ionische Leitfähigkeit bestimmt. Die Strukturen berücksichtigen die Phasen Aktivmaterial, Binder-Leitruß-Matrix, sowie Elektrolyt.

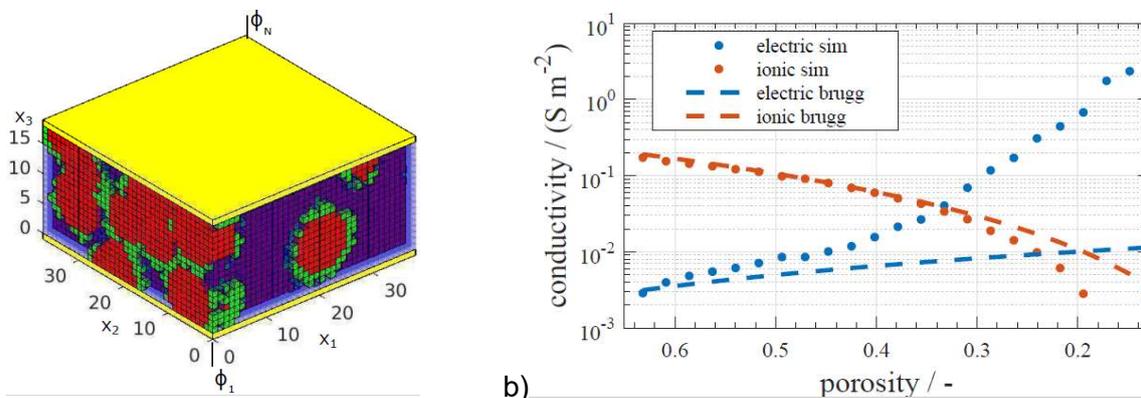


Abb. 7.39: a) exemplarische 3D-Struktur aus Aktivmaterial (rot), Leitruß-Binder-Matrix (grün), Elektrolyt (blau) und Stromableiter zur Widerstandsbestimmung (gelb). b) Effektive elektrische/ionische Leitfähigkeit i.V. zum klassischen Bruggeman-Ansatz.

Eine beispielhafte Struktur ist in Abb. 7.39 dargestellt, sowie die effektiven Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des Kalandriergrades. Die Struktur besteht aus Aktivmaterial (rot), Leitruß-Binder-Matrix (grün), Elektrolyt (blau) und Stromableiter zur Widerstandsbestimmung (gelb). Die elektrische Leitfähigkeit zeigt einen starken Anstieg im Bereich der Perkolationsgrenze der Leitruß-Binder-Matrix. Die ionische Leitfähigkeit fällt zunächst mit abnehmender Porosität analog zum Bruggemann-Ansatz ab. Die 3D-Simulationen zeigen aber einen stärkeren Abfall

als der Bruggemann-Ansatz, im Bereich geringer Porosität, da dort in der 3D-Struktur, sowie auch in realen Strukturen, erste verschlossene Poren auftreten, und kein durchgehendes ionisch-leitendes Netzwerk mehr existiert. Die abgeleiteten effektiven Parameter werden in das P2D-Modell überführt, um dort die Entladeperformance zu simulieren.

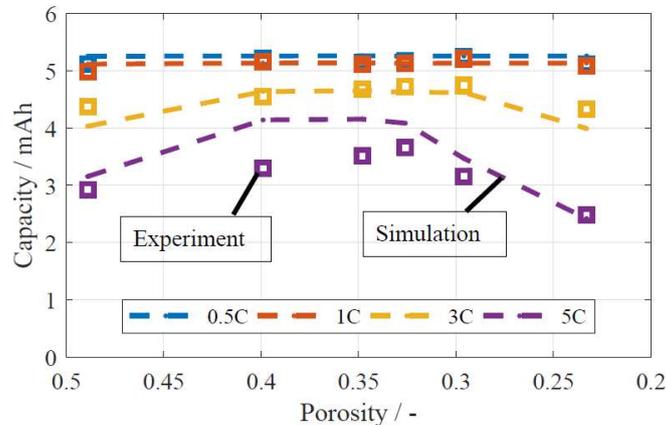


Abbildung 7.40: Kalandriereinfluss Simulation mit gekoppeltem Modell und Experimenten an PAT Cells

Die Kopplung der Modelle erlaubt im Gegensatz zum klassischen Modell die Abbildung des Kalandrieeinflusses mit nur einem Parametersatz (siehe Abbildung 7.40). Dies ermöglicht die Prädiktion und damit die simulationsbasierte Optimierung des Elektrodendesigns. Simulation und Experiment zeigen einen Übergang von einer durch elektrische Leitung limitierte Zelle bei hohen Porositäten und entsprechend hohen Schichtdicken, zu einer durch ionischen Transport limitierten Elektrode. Die optimale Elektrode liegt bei einer Porosität von 33 %, was der DaLion-Standard-Elektrode entspricht.

Simulationsbasierte Diagnose

In AP 1.5 wurde gezeigt, dass gewisse intrinsische, nicht-messbare, Parameter der Batterie einen signifikanten Einfluss auf die Entladekurven bei verschiedenen Stromstärken und die Impedanz der Batterie haben. Daher soll in AP 4.5 im dritten Projektjahr eine simulationsbasierte Diagnose zur Evaluation der hergestellten Zellen durchgeführt werden, in der die unbekannt intrinsischen Parameter über ein iteratives Least-Square-Verfahren aus den Entladekurven ableiten. Dazu wurde bereits im zweiten Projektjahr das Standard-Modell in den Algorithmus zur simulationsbasierten Diagnose integriert.

Die Methode der simulationsbasierten Diagnose beruht darauf, dass gewisse Parameter einen einzigartigen Einfluss auf die Batterieperformance haben, sodass von Details in den Entladekurven auf die Parameter zurück geschlossen werden kann. In der Praxis erfolgt dieses über gängige Optimierungsalgorithmen, die die Abweichung zwischen Simulation und Messdaten minimieren. Der Algorithmus erhält dabei die bekannten Zellparameter, wie die gemessene Schichtdicke, sowie den C-Raten-Test nach der Formierung als Eingabewerte. Ausgabewerte sind dann intrinsischer physikalische Parameter wie die effektive Leitfähigkeit oder die Ausnutzung des Aktivmaterials der Kathode. Da sich die Entladekurven der verschiedenen Zellen leicht unterscheiden, können so Unterschiede in den nicht-/schwer-messbaren Eigenschaften der verschiedenen Zellen aufgezeigt werden. So werden Prozessschwankungen aufgedeckt, weitere Qualitätsparameter definiert und die

Datengrundlagen für das Data Mining signifikant vergrößert, da die ermittelten Kennzahlen in das DataWarehouse übertragen werden können.

Um die Robustheit der simulationsbasierten Diagnose zu bewerten, wurden Monte Carlo Samples von Zellen mit Schwankungen zwischen Zellen und Schwankungen zwischen verschiedenen Chargen simuliert. Anschließend wurde die Methode auf die simulierten C-Raten-Tests angewendet.

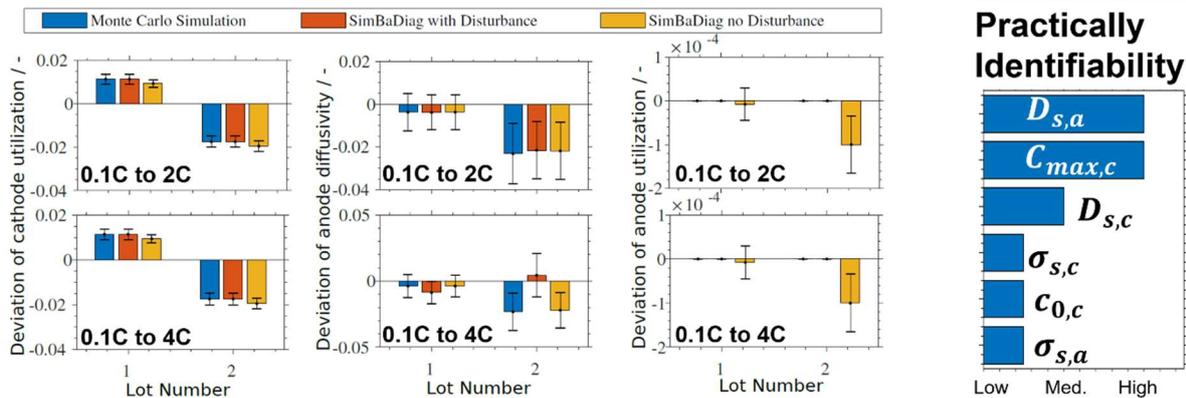


Abbildung 7.41: Abweichung der geschätzten Eigenschaft vom realen Wert für die Ausnutzung der theoretischen Kapazität von Anode und Kathode sowie dem Diffusionskoeffizienten der Anode.

In Abbildung 7.41 ist ein Auszug der Ergebnisse gezeigt. Der blaue Balken zeigt den realen Mittelwert der Charge an und der entsprechende Fehlerbalken die reale Schwankung innerhalb der Charge. Der rote Balken ist der geschätzte Wert bei idealen Daten und der gelbe Balken ist der geschätzte Wert, wenn die Sample-Daten mit einer Unsicherheit belegt sind. Zu sehen ist, dass die Parameter im Allgemeinen bestimmbar sind, wobei z.B. der Diffusionskoeffizient der Anode bei Berücksichtigung von 4 C signifikant abweicht. Im rechten Diagramm sind die verschiedenen untersuchten Parameter qualitativ nach ihrer praktischen Identifizierbarkeit einsortiert.

Schnittstelle elektrochemisches Model zu DataWarehouse

Da in AP 4.5 eine große Zahl an Batterien untersucht werden soll, wird eine weitestgehende Automatisierung der Methode angestrebt. Dazu wurde in AP 2.4 eine Schnittstelle zwischen simulationsbasierter Diagnose und DataWarehouse definiert und implementiert.

Die Schnittstelle erfolgt dabei über das Browser-basierte Interface des DataWarehouses. Dieses sieht die Funktionalität vor, eine spezifizierte CSV-Datei mit den benötigten Daten zu erstellen, die von dem elektrochemischen Modell automatisiert interpretiert werden kann. Lücken in den Daten können mit Daten aus einem Referenzdatensatz gefüllt werden. Übermittelte Daten sind zunächst die Zell-ID, die allgemeine Rezeptur der Elektroden und deren Eigenschaften nach dem Kalandrieren: z.B. die gemessenen Schichtdicken und Porositäten inkl. Standardabweichungen. Zusätzlich werden die Entladekurven des ersten C-Raten-Tests nach der Formierung benötigt.

Nach erfolgreicher Diagnose der Batterie erstellt das Modell eine CSV-Datei mit dem Diagnoseergebnis, dass über Drag-‘n’-Drop dann in das DataWarehouse übertragen werden kann. An das DataWarehouse werden einerseits die bestimmten Parameter übergeben, andererseits aber auch eine Modellversionsidentifizierungsnummer und

Algorithmusversionsidentifizierungsnummer, sodass alle Daten jederzeit reproduziert werden können. Auch nach einer möglichen Weiterentwicklung des Modells oder des Diagnose-Algorithmus wäre einerseits Transparenz gewährleistet, andererseits können alle Diagnosen mit neueren Modellversionen wiederholt werden.

Impedanzspektroskopische Untersuchung der Alterung von Lithium-Ionen-Zellen

Da die Zeitkonstanten der Verlustprozesse in den Impedanzspektren großformatigen Zellen häufig sehr nah beieinander liegen ist Interpretation erschwert. Dies gilt vor allem für die Charge Transfer Widerstände an Anode und Kathode. Da es sich hierbei um die maßgeblichen Verlustprozesse von Lithium-Ionen-Zellen handelt, die hohen Einfluss auf deren Leistungsfähigkeit haben, ist deren Aufklärung von großem Interesse. Die Methode der DRT erzielt dabei eine gegenüber anderen Verfahren signifikant gesteigerte Auflösung. Auf diese Weise ist es möglich die Beiträge der beiden Elektroden zu separieren und vor allem deren Verhalten während der Zellalterung zu analysieren. Abbildung 7.42 a zeigt ein an einer BLB-2-Zelle gemessenes Impedanzspektrum.

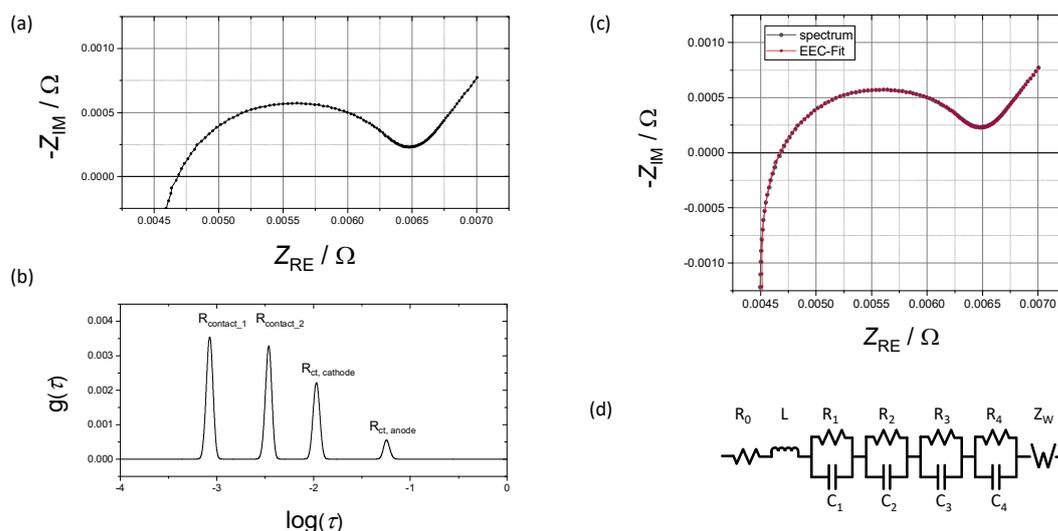


Abbildung 7.42: Qualitative Auswertung der Impedanzspektren großformatiger Lithium-Ionen-Batteriezellen. (a) Impedanzspektrum, (b) Relaxationszeitenverteilung, (c) Spektrum und resultierender Fit, (d) verwendetes Ersatzschaltbild.

Dem resultierenden DRT-Plot (b) ist zu entnehmen, dass vier verschiedene Zeitkonstanten zum Spektrum der Zelle beitragen. Dieses qualitative Ergebnis wurde für alle im Projekt untersuchten Zellen erhalten. Von diesem Befund ausgehend wurden die Spektren per Ersatzschaltbildfitting quantifiziert. In Abbildung 7.42d ist das entsprechende Ersatzschaltbild gezeigt: darin wird jede zuvor im DRT-Plot gefundene Zeitkonstante durch ein RC-Glied modelliert. Induktive und diffusive Eigenschaften des Spektrums werden durch eine Spule und ein Warburg-Impedanz wiedergegeben. Abbildung 7.42c zeigt das Impedanzspektrum und den resultierenden Fit. Die hohe Übereinstimmung beider Auftragungen unterstützt die zuvor aufgrund der DRT-Analyse getroffene qualitative Auswertung.

Alle Spektren die im Projekt gemessen worden sind wurden gemäß diesem Vorgehen qualitativ und quantitativ ausgewertet. Weiterhin wurden umfassende unterstützende Untersuchungen durchgeführt, um die gefundenen Zeitkonstanten der Spektren den zugrundeliegenden Verlustprozessen innerhalb der Zellen zuzuordnen. Dazu wurden zwei Ansätze verfolgt: über Temperaturabhängige Messungen wurden die Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse (R_1 - R_4) bestimmt. Auf diese Weise kann eine grobe Einordnung bezüglich des Ursprungs der jeweiligen Zeitkonstanten erfolgen. In einem zweiten Schritt wurden Spektren in Abhängigkeit der Zellspannung vermessen und die resultierenden Auftragungen (Abb. 7.43b) mit denen aus

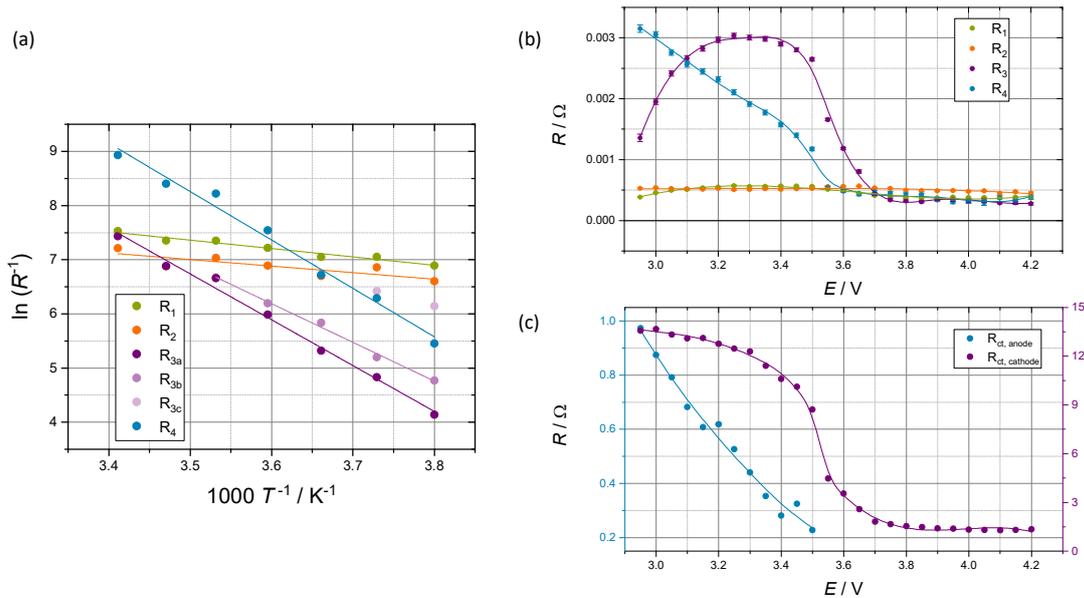


Abbildung 7.43: Zuordnung der Zeitkonstanten zu den zugrundeliegenden Verlustprozessen. Arrhenius-Auftragung (a), Zellspannungsabhängige Auftragung der verschiedenen Widerstände (b), Zellpotentialabhängige Auftragung der Charge-Transfer-Widerstände von Anode und Kathode aus Messungen im 3-Elektroden-Setup (c).

Messungen im 3-Elektroden-Setup verglichen. Es resultieren wiedererkennbare Verläufe des anodischen und des kathodischen Charge-Transfer-Widerstandes. Auf diese Weise kann mittels Impedanzspektroskopie eine Differenzierung kinetischer Limitationen von Anode und Kathode vollzogen werden.

Im Folgenden wurde die somit vollzogene Zuordnung genutzt, um die Alterungsmechanismen verschiedener Zellen aufklären zu können. Exemplarisch wurde dazu die oben beschriebene „Ablagevariation“ genutzt. Dazu wurden die Zellen aus drei verschiedenen Ablagemodifikationen (Standard-Konfiguration, Variante mit kleinem Ablagefehler, Variante mit großem Ablagefehler) jeweils gemäß dem in Abbildung 7.42 dargestellten Verfahren ausgewertet. Jede der untersuchten Zellen wurde nach der Formierung und nach der Alterung impedanzspektroskopisch vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.44 zusammengefasst. Darin sind in der linken Abbildung jeweils die EIS-Resultate der Zellen nach der Formierung dargestellt und rechts nach erfolgter Alterung. Die Ergebnisse sind jeweils nach den drei oben genannten Konfigurationen der Zelle gegliedert. In der Auftragung der Ergebnisse nach der Zyklisierung (rechts) wurden zusätzlich für die drei Modifikationen die Mittelwerte des anodischen und des kathodischen Charge-Transfer-Widerstandes berechnet. Auf diese Weise wird ersichtlich, dass der Charge-Transfer-Widerstand der Kathode im Falle fehlerhafter Ablage stärker ansteigt, als im Falle der korrekten Ausrichtung (*reference*).

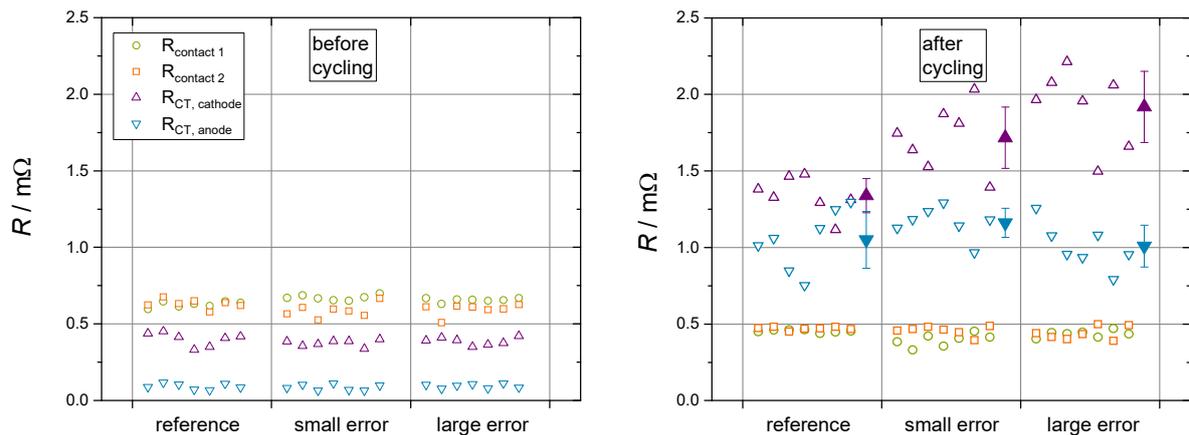


Abbildung 7.44: Widerstände der einzelnen Verlustprozesse von 21 Zellen aus der Variationsreihe „Ablage“. Dargestellt sind jeweils die Werte für alle Zellen nach der Formierung und nach einer Zyklisierung von 450 Zyklen.

Auf diese Weise konnte gezeigt werden, was die Ursache des beschleunigten Rückgangs der Zellkapazität von fehlerhaft assemblierten Zellen ist: es kommt zu einer verstärkten Degeneration der Kathode.

7.4 Datawarehouse

Das Kapitel 7.4 Data Warehouse teilt sich in drei Bereiche auf: Datenerfassung (kontinuierlich und manuell), Datenmanagements (Architektur Data Warehouse) und Modellierung und Analyse der erhobenen Daten (Energie- und Materialströme, Multiskalensimulation und Data Mining). Dieses Kapitel umfasst die Arbeiten zu den oben genannten Bereichen in den Arbeitspaketen: 1.1, 1.2, 1.6, 2.3, 2.4, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 4.2, 4.3, 4.4 und 4.5. Die Arbeiten im Bereich Datenerfassung, Management sowie der Modellierung und Analyse, im speziellen Data Mining, wurden in Turetskyy et al., 2019 beschrieben [9]. Weitere Data Mining Ergebnisse wurden in Thiede et al., 2019 beschrieben [10]. Die Ergebnisse der Multiskalensimulation wurden in Schönemann et al., 2019 veröffentlicht [11].

Datenerfassung

Damit eine Datenerfassung umgesetzt werden kann, muss ein detailliertes Bild des Zielsystems und der zu erfassenden Daten gemacht werden. Hierfür wurden im ersten Schritt die möglichen relevanten Prozess- und Produktparameter in Gesprächen mit den jeweiligen Prozess- bzw. Anlagenverantwortlichen identifiziert. Diese Information wurde in Form der in Abbildung 7.45 dargestellten Übersicht zusammengetragen. In dieser Übersicht sind sämtlich Batterieproduktionsschritte mit allen in der BLB zur Verfügung stehenden Anlagen und allen Zwischenprodukten mit allen Zwischenproduktanalyseverfahren. Die Anlagen sind ebenfalls mit allen relevanten einstellbaren Prozessparametern und den messbaren Zustandsvariablen dargestellt. Die Zwischenproduktanalyseverfahren sind mit allen einstellbaren Parametern und allen sich daraus ergebenden Messgrößen gekennzeichnet.

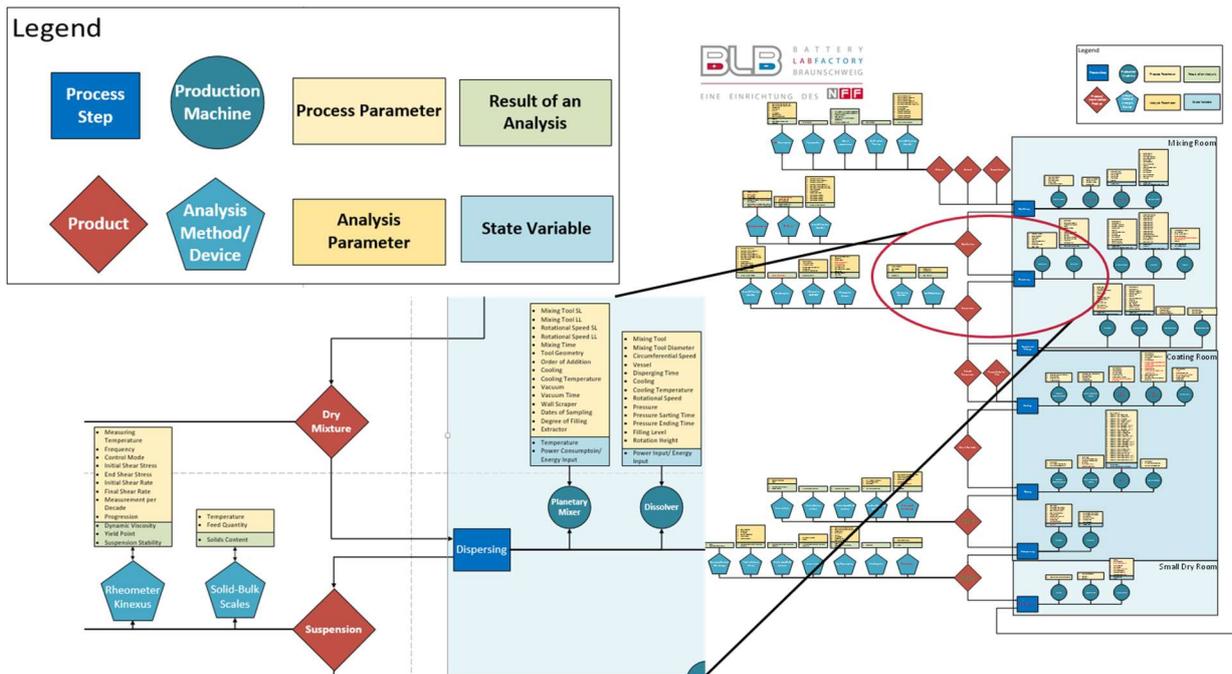


Abbildung 7.45: Ausschnitt aus der Übersicht der in der BLB verfügbaren Anlagen und Zwischenproduktanalyseverfahren entlang der Produktionskette der Lithium-Ionen Batteriezellen [9].

Ebenfalls wurde die Information darüber zusammengetragen wie die Daten vorliegen und wie diese aufgenommen werden können. Daraus ergab sich die Aufteilung zwischen den kontinuierlich erfassbaren und den manuell erfassbaren Größen. Die kontinuierlich erfassbaren Größen sind Werte, die über installierte Messinfrastruktur erfasst und mittels Kommunikationsprotokolle versendet werden. Manuell erfassbaren Größen sind Werte, die entweder händisch aufgenommen werden, oder nur in Form von Tabellen ohne eine mögliche Anbindung an Kommunikationsprotokolle vorliegen. Daher erfolgte die Aufteilung der Datenerfassung in zwei Gruppen: kontinuierliche Datenerfassung und manuelle Datenerfassung.

Die kontinuierliche Datenerfassung umfasst Anlagensensoren, Speicherprogrammierbare Steuerungen (SPS), Energieträgermesser (Druckluftvolumenstrom, Gasvolumenstrom, Fernwärmeleistung und elektrische Leistung), technische Gebäudeausrüstung (TGA) sowie Raumluftsensoren. Die Implementierung der Erfassung von Energie- und Stoffströme erfolgte durch den Einbau der jeweiligen Messtechnik (siehe Abbildung 7.46). Für die vier wichtigsten Energieträger (elektrische Leistung, Druckluft, Gas und Fernwärme) wurden Messstellen für die Erfassung des Gesamtverbrauchs implementiert. Auf der Ebene der Produktionsanlagen, wurden lediglich Messstellen für die Erfassung der elektrischen Energie und des Druckluftvolumenstroms für jeden Produktionsschritt aufgebaut. Der Verbrauch von Gas und Fernwärme wird der technischen Gebäudeausrüstung wie den Trockenräumen allokiert. Diese Messtechnik wird zusammen mit Anlagensensoren sowie Raumluftsensoren mittels installierter dezentraler Peripherie als digitale oder analoge Signale durch eine übergeordnete SPS erfasst und über das Kommunikationsprotokoll ProfiNET an das Siemens SCADA System Windows Control Center (WinCC) weitergeleitet. Die Erfassung der Prozessparameter der Produktionsanlage und der TGA (z.B. Trockenräumen) erfolgt über die Kommunikation des SCADA Systems WinCC direkt mit den jeweiligen SPS überschriebene Kommunikationsprotokolle (ProfiNET, OPC UA, ModBUS).

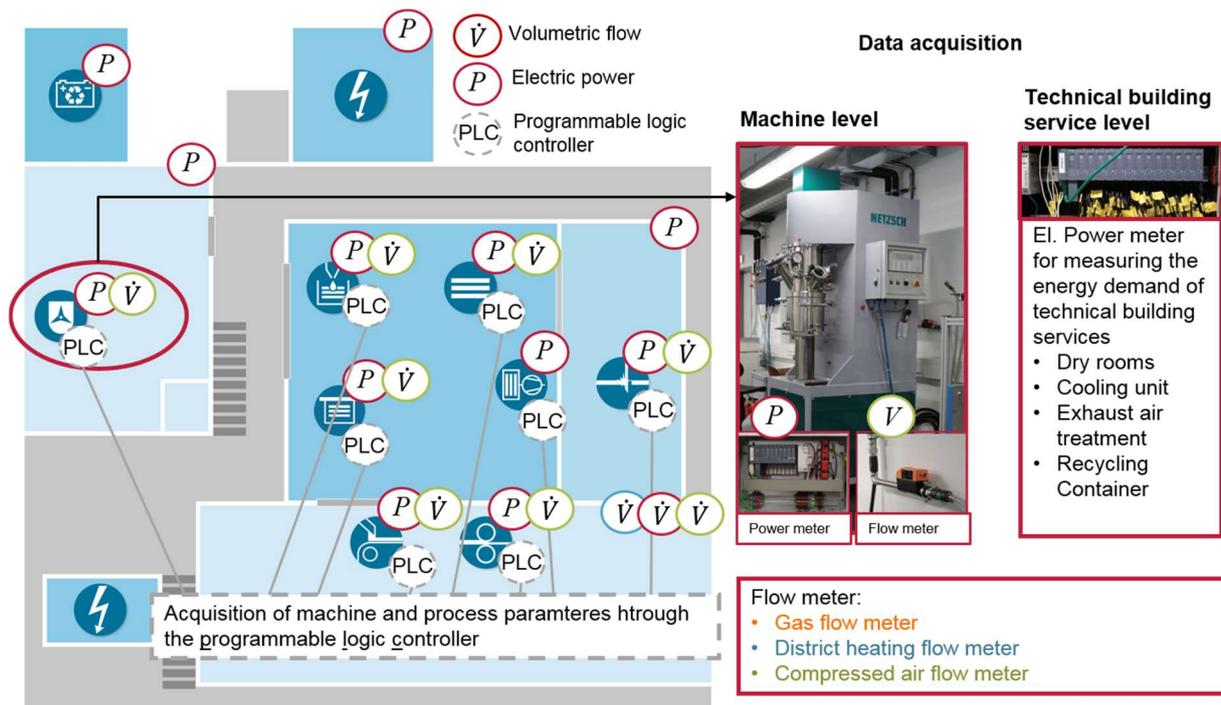
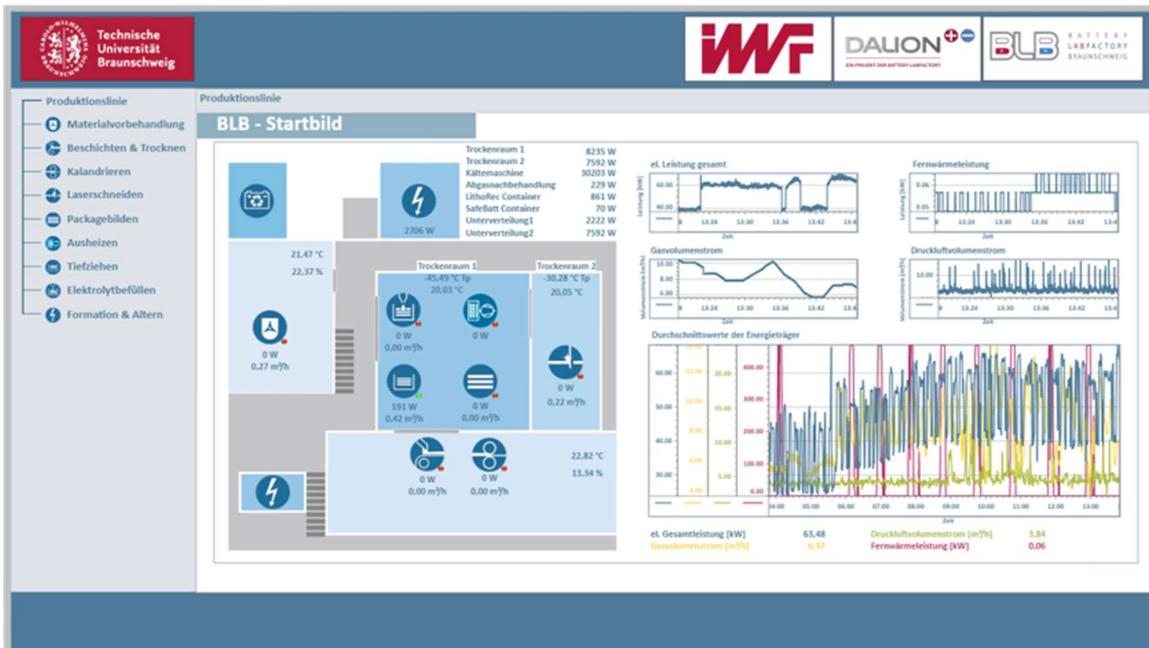


Abbildung 7.46: Darstellung der eingebauten Datenerfassungsinfrastruktur in der BLB.

Die über das WinCC erfassten Daten werden über eine webbasierte Oberfläche dargestellt (siehe Abbildung 7.47). Auf dieser webbasierten Oberfläche ist der Grundriss der BLB mit den einzelnen Icons der Produktionsanlagen und den dazugehörigen elektrischen (el.) Leistungsbedarfen und Druckluftvolumenströmen abgebildet (Abbildung 7.47 A Mitte). Auf der rechten Seite der Abbildung 7.47 A ist der gesamte el. Leistungsbedarf, der gesamte Druckluftvolumenstrom, die gesamte Fernwärmeleistung und der gesamte Gasvolumenstrom der BLB abgebildet. Durch das Anklicken der Icons der Anlagen oder durch das Anklicken der Anlagen auf der linken Navigationsleiste, kommt man zu den detaillierten Ansichten der Anlagen in Abbildung 7.47 B. In dieser Abbildung ist die Anlage bildhaft zusammen mit den dazugehörigen Werten der el. Leistung und des Druckluftvolumenstroms dargestellt, welche sowohl als Zahlenwerte und als Kurven über der Zeit dargestellt sind. Ebenfalls sind die Umgebungsbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) dargestellt. Weiterhin sind die die Prozessparameter als Zahlenwerte unter der Abbildung der Anlage dargestellt.

A



B

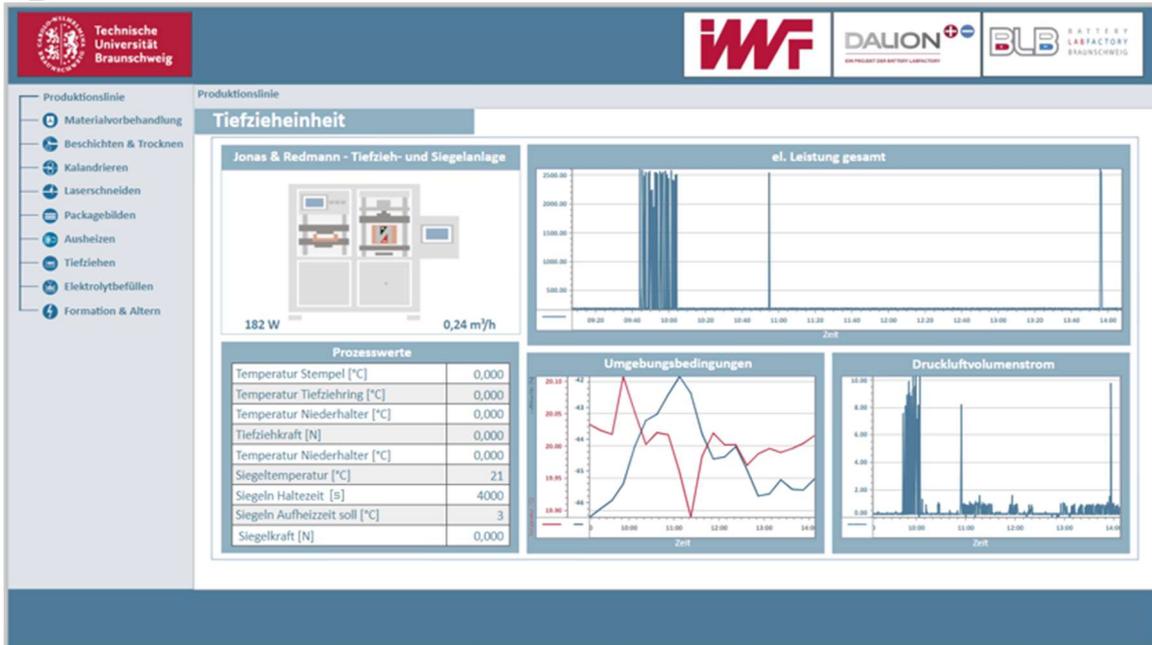


Abbildung 7.47: Webbasierte Visualisierung der live Produktionsdaten auf Basis von SCADA System WinCC. A Darstellung der gesamten Produktion. B Detailansicht der einzelnen Anlage.

In der Abbildung 7.48 wird das Zusammenspiel zwischen der kontinuierlichen und der manuellen Datenerfassung sowie dem Data Warehouse und dem Data Mining dargestellt. Die manuelle Datenerfassung erfolgt über eine im Weboberfläche des Data Warehouse, die speziell für die jeweiligen Daten vorgesehen wurde. Diese Daten sind größtenteils Daten aus der Zwischenproduktanalytik, Produktanalytik (Diagnostik der Zellen), der Simulation sowie operationelle Daten der Produktion (siehe Abbildung 7.48). Anschließend erfolgt die Datenabfrage im WinCC durch das Data Warehouse über die OPC UA

Kommunikationsschnittstelle. Alle so gesammelten Daten werden im Data Warehouse vorverarbeitet, den jeweiligen Produktionschargen zugeordnet (ausbaufähig für das Tracking & Tracing) und abgespeichert (siehe Abbildung 7.X+3). Diese Daten stehen dann im nächsten Schritt dem Data Mining zur Verfügung (siehe Abbildung 7.X+3).

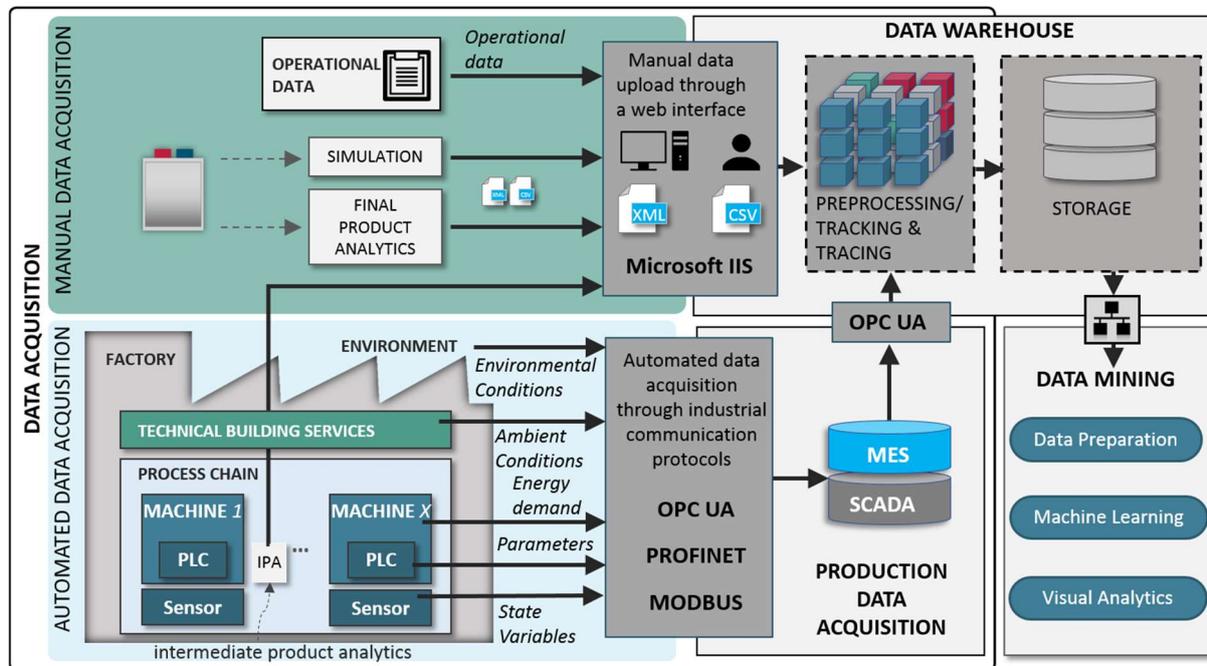


Abbildung 7.48: Die Darstellung des Zusammenspiels zwischen der kontinuierlich und manuellen Erfassung von Daten in der Produktion mit dem Data Warehouse und des Data Minings am Beispiel der BLB [9].

Datenmanagement

Die generelle Funktion von Data Warehouse ist Daten aus vielen verschiedenen Quellen zu sammeln und zentral, zugänglich für die Datenanalyse zu speichern. Dabei ist es wichtig darauf zu achten in welchem Format die Daten vorliegen (Dateien: .csv, .txt, .dat, etc., Protokolle: OPC UA, MODBUS, ProfiNET, etc.) und welche Art von Daten es sind (kategorische oder nominale Werte, Zeitreihen, Verteilungen, etc.). Um diesen Herausforderungen zu begegnen wurde für das Data Warehouse eine webbasierte Schnittstelle für die Anwender und für die Verbindung mit dem WinCC eine OPC UA Schnittstelle geschaffen (siehe Abbildung 7.49 unten links). Die Daten werden über die Schnittstellen aufgenommen und in der ersten Data Warehouse Schicht (ETL) aus den jeweiligen Kommunikationsprotokollen oder Dateien extrahiert und transformiert. Die so aufgenommenen Rohdaten werden in der Datenbank der nachfolgenden Schicht (First Data Storage Layer) gespeichert. Die Verknüpfung der Daten erfolgt über die Zuordnung der hochgeladenen Datensätze zu den jeweiligen Produktionschargen. So kann im Nachhinein die Datenauswertung chargenbasiert erfolgen. Die Rohdaten werden anschließend nochmal vorverarbeitet, die wichtigsten Informationen werden mittels statistischer Methoden oder expertenbasierten Ansätzen aus den Daten ermittelt und in der dritten Schicht (Second Data Storage Layer) gespeichert. Hier liegen die Daten bereits in kondensierter Form teilweise bereits als Key Performance Indicator (KPI) vor. Anschließend erfolgt eine weitere Form der Datenzuordnung statt in der die

zusammengehörenden Datensätze in übergeordneten Tabellen zusammengefasst werden, die dem Anwender den Zugriff auf die Daten erleichtern sollen. Ebenfalls können Daten aus allen drei Schichten von dem Anwender für die Datenanalyse und Data Mining genutzt werden.

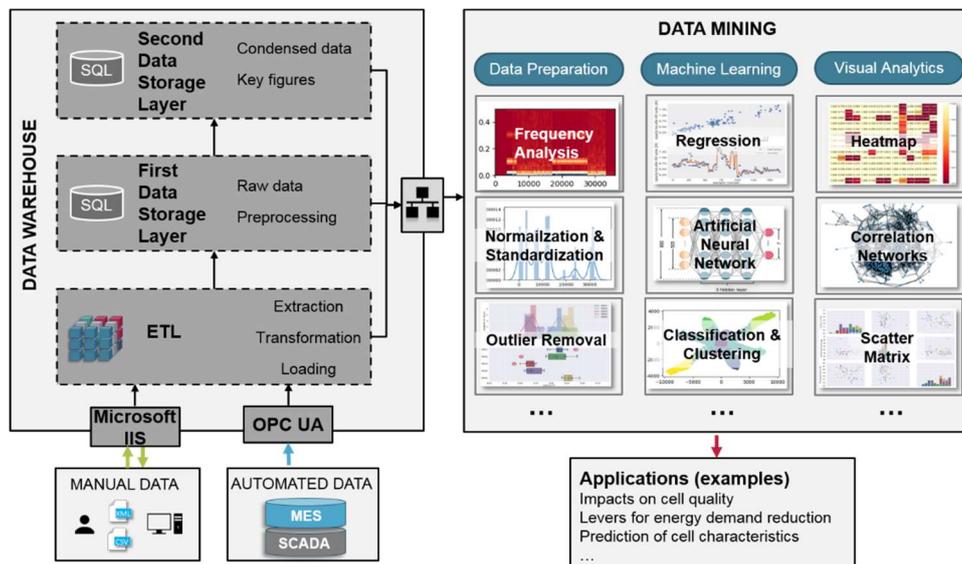


Abbildung 7.49: Data Warehouse Architektur mit Verbindungen zur Datenerfassung und dem Data Mining [9].

Die bereits oben beschriebene webbasierte Schnittstelle (siehe Abbildung 7.50) erlaubt dem Anwender eine Produktionscharge anzulegen, die einzelnen Produktionsschritte auszuwählen und die entsprechenden Produktionsanlagen hinzuzufügen. Zusätzlich zu den Produktionsanlagen können ebenfalls Zwischenproduktanalyseverfahren hinzugefügt werden. Die Daten können dann in den entsprechenden Eingabemasken per Drag-and-Drop hinzugefügt werden. Aus den Dateien der Rohdaten werden die Rohdaten extrahiert, verarbeitet und abgespeichert. Für jedes in DaLion verwendete Zwischenproduktanalyseverfahren wurde so ein Algorithmus der Datenextraktion und Verarbeitung für die Rohdaten geschrieben. Des Weiteren wurde für das Data Warehouse eine Wiki-Seite mit allen für das Bedienen des Data Warehouse notwendigen Informationen entwickelt (siehe Abbildung 7.50 B). Das Data Warehouse stellt somit eine gemeinsame und stetig wachsende Datengrundlage der BLB dar. Das Data Warehouse ist in allen Netzen der BLB-Institute erreichbar und ist über ein Benutzerverwaltungssystem für neue Anwender verfügbar.

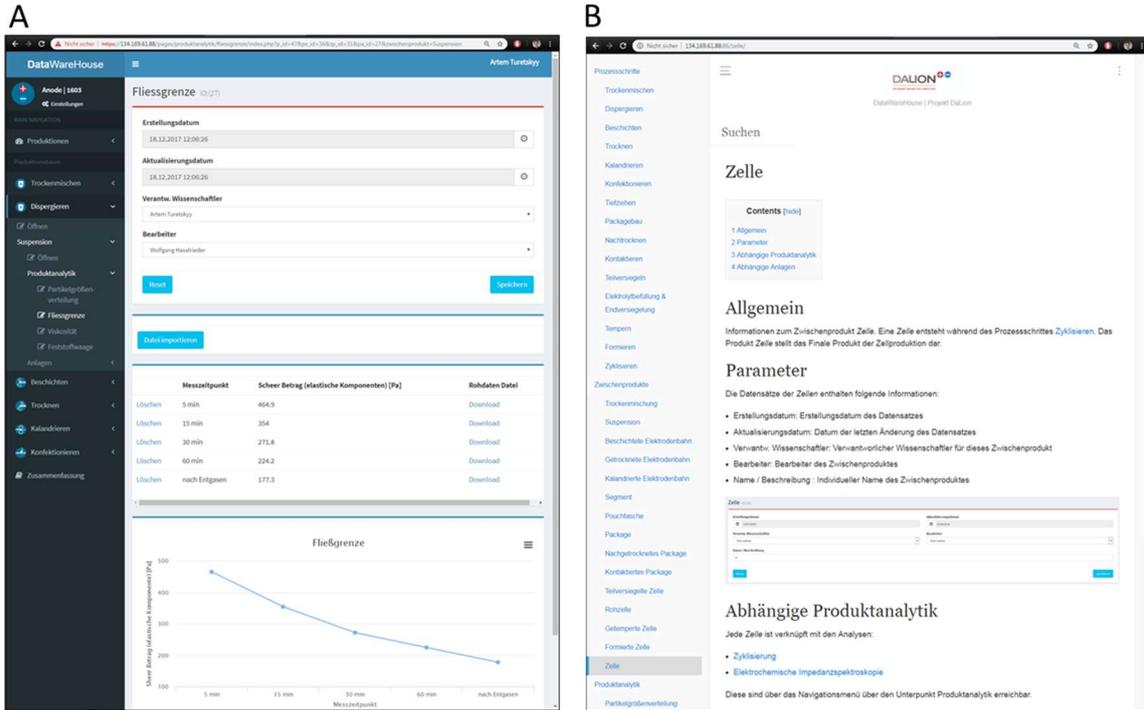


Abbildung 7.50: Die webbasierte Schnittstelle vom Data Warehouse. A Eingabemaske für das Hochladen der Daten. B Wiki-Seite zur Dokumentation der notwendigen Information für die Anwender.

Modellierung und Analyse

Die Energie- und Materialströme in der BLB wurden durch die kontinuierliche Datenerfassung mit dem WinCC und durch das manuelle aufnehmen von Material- und Ausschussmengen aufgenommen. Die Daten wurden anschließend auf eine Batteriezelle im BLB 2 Format mit 15 Elektrodenkompartments umgerechnet. Diese Energie- und Materialströme helfen die einzelnen Produktionsprozesse besser nachzuvollziehen und diese Anhand der Energiebedarfe und der Ausschussraten ökologisch und ökonomisch zu bewerten. Sämtliche verwendete Materialien und die Energiebedarfe wurden in Form von Fact-Sheet pro Produktionsschritt zusammengefasst und in einem Sankey Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 7.51).

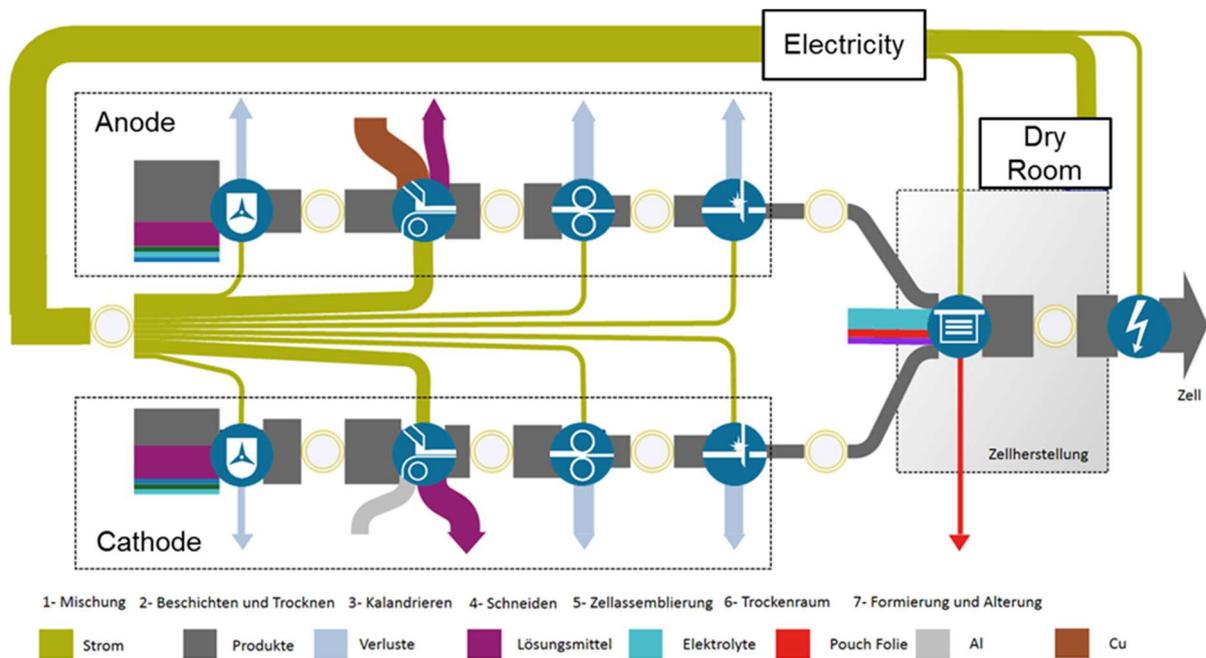


Abbildung 7.51: Sankey Darstellung der Energie- und Stoffströme

Basierend auf den Energie- und Materialströmen wurde eine Multiskalensimulation erstellt (siehe Abbildung 7.52). Diese Multiskalensimulation verbindet und synchronisiert über eine Middleware die Prozesskettensimulation der BLB mit der Gebäudesimulation und mit der Simulation der technischen Gebäudeausrüstung. Die Prozesskettensimulation wurde in AnyLogic umgesetzt und beinhaltet einzelne Anlagenmodelle (z. B. empirische Modelle und zustandsbasierte Modelle der Energiebedarfe). Diese Anlagenmodelle sind um einzelne physikalische Prozess-Struktur-Modelle erweiterbar. Ebenfalls bietet die Prozesskettensimulation die Möglichkeit in den finalen Prozessschritten der Formierung und Alterung physiko-chemischen Modelle der fertigen Batterie zelle einzubauen. Die Gebäudesimulation betrachtet die Umgebungsbedingungen innerhalb der Produktionsräume und übernimmt aus der Prozesskettensimulation den Einfluss der einzelnen Anlagen auf diese. Dieser Einfluss, wie im Trocknungsprozess kann zu freiwerdenden Wärme, die die Produktionsumgebung aufheizt führen. Daraus können Bedarfe zur Kühlung oder Heizung abgeleitet werden. Dieser abgeleitete Bedarf kann dann in der Simulation der technischen Gebäudeausrüstung zu den entsprechenden Maßnahmen einer Kühlung oder Heizung führen. Ebenfalls sind in der Simulation der technischen Gebäudeausrüstung, die Simulation der Trockenräume und der Druckluftherzeugung abgebildet. Diese ist über die Druckluftbedarfe der Produktionsanlagen mit der Prozesskettensimulation verbunden. Die Multiskalensimulation der Batterie zellproduktion ist offen aufgebaut und kann durch neue Anlagenmodelle erweitert werden um so den Einfluss weiterer Prozessschritte auf die Produktion abzubilden.

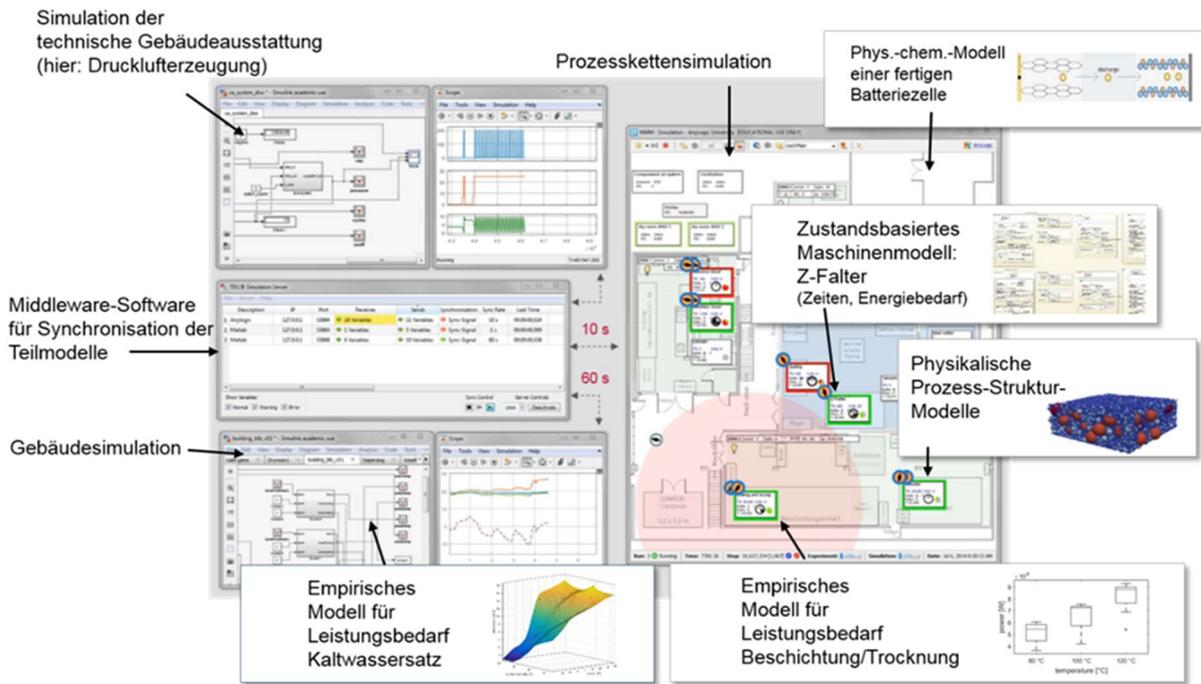


Abbildung 7.52: Multiskalensimulation der Batteriezellfertigung mit offenen Schnittstellen zur Erweiterung um Teilmodelle wie: Phys.-chem.-Modell einer Batteriezinne und Physikalische Prozess-Struktur-Modelle

Die im Data Warehouse zusammengefassten Daten ergeben insgesamt mehr als 1000 verschiedene Prozessparameter, Zwischenproduktstrukturen und -eigenschaften sowie mehr als 60 verschiedene potentielle relevante finale Eigenschaften der fertigen Batteriezinne. Durch die Produktion der Reproduktionsreihen und der Variationsreihen, sind Datensätze von Batteriezinne, die sowohl unter Standardbedingungen als auch unter variierten Bedingungen produziert wurden, vorhanden. Diese Daten wurden im Rahmen des Data Mining Prozesses nach CRISP DM (Cross-Industry Standard Process for Data Mining) den einzelnen Schritten (Business Understanding, Data Understanding, Data Preparation, Modelling, Evaluation, Deployment) unterzogen. Das Business Understanding bezieht sich auf das Verständnis der Batteriezinnefertigung in der BLB. Das Data Understanding bezieht sich auf das Verständnis der Daten, was verschiedene Größen bedeuten und wie man diese interpretieren kann. Data Preparation ist das Vorverarbeiten der Daten für die weitere Nutzung in dem nachfolgenden Schritt. Modelling bezieht sich auf das Modellieren/Analysieren der Daten. Evaluation steht für die Evaluierung der aus dem Modelling gewonnenen Ergebnisse. Deployment bezieht sich auf das Anwenden der gewonnenen Ergebnisse/Informationen. Da das Business Understanding und das Data Understanding bereits oben beschrieben wurden, bezieht sich der nachfolgende Text auf die restlichen vier Schritte und behandelt die Ergebnisse veröffentlicht von Thiede et al., 2019 [10].

Das Ziel der Data Mining Untersuchung ist die Identifikation möglicher Einflussparameter auf finale Eigenschaften der Batteriezinne. Da eine Batteriezinne mehrere wichtige finale Eigenschaften besitzt, wurde zunächst der Einfluss der variierten Produktionsparameter auf 11 ausgewählte Eigenschaften in Datensätzen der Variationsreihen untersucht. Der Einfluss lässt sich durch den Unterschied in den Werten der 11 ausgewählten Eigenschaften erkennen. Durch die Methode der Analyse der Varianzen (ANOVA) lässt sich bestimmen, ob die ausgewählten Eigenschaften aus Produktionschargen mit Variation sich signifikant oder nicht signifikant von den selbigen aus einer Kontrollcharge (Charge ohne Änderung der

Produktionsparameter) abweichen. Das Ergebnis ist ein p-Wert der Irrtumswahrscheinlichkeit. Ist der p-Wert größer als 5 % (0,05), dann wird angenommen, dass der Unterschied zwischen den Werten nicht signifikant ist und somit kein Unterschied zwischen einer Variationsreihe und der Kontrolle vorliegt. Die berechneten p-Werten sind in der Abbildung 7.53 dargestellt. Hervorgehoben sind p-Werte von unter 0,05, die die Signifikanz der Unterschiede darstellen. Zu erkennen ist, dass einige Variationen einen signifikanten Unterschied in bestimmten ausgewählten Eigenschaften aufweisen. Die maximale Kapazität (Kapazität nach der Alterung) ist eine Eigenschaft, die nicht nur ein wichtiger Qualitätsfaktor für die Batteriezelle ist, aber auch in acht von 11 Variationsreihen eine signifikante Änderung gegenüber den jeweiligen Kontrollen aufweist.

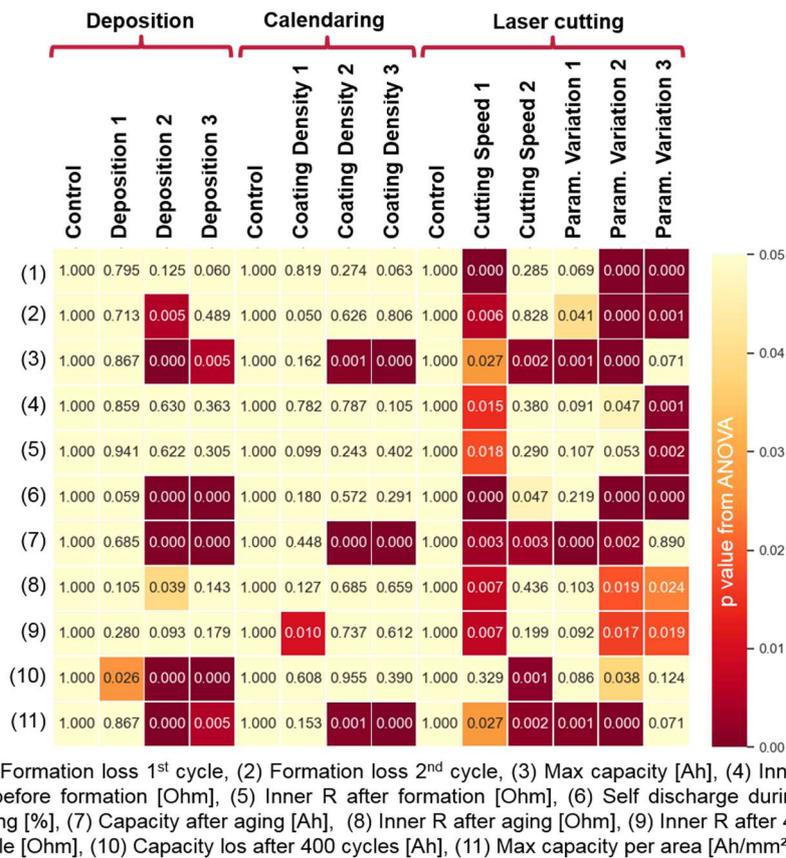


Abbildung 7.53: Heatmap der p-Werte aus der Analyse von Varianzen (ANOVA) bezogen auf 11 ausgewählte finale Eigenschaften der fertigen Batteriezellen in Abhängigkeit der einzelnen Variationsreihen [10]

Am Beispiel der Zielgrößen, maximale Kapazität (maximal capacity [Ah]), Kapazitätsverlust nach 400 Zyklen (capacity loss after 400 cycles [Ah]) und Kapazitätsverlust nach dem ersten formierungsschritt in Prozent (formation loss after the first cycle [%]), werden im Nachfolgenden die Ergebnisse des Data Minings vorgestellt. Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Datensätze beträgt 172. Die Anzahl der Features der 172 Datensätze bezieht sich auf die Anzahl der zu untersuchenden potentiellen Einflussparameter (Prozessparameter, Zwischenproduktstrukturen und -eigenschaften) und beträgt 1033. Die Anzahl der Features $m = 1033$ ist deutlich größer als die Anzahl der Datensätze $n = 172$. Die Anzahl an Feature, die gut für das trainieren eines Modells ist, wäre aus Erfahrung ca. $m = n/10$. Daher werden die Features in den nachfolgenden Schritten mit unterschiedlichen Methoden auf 15 Feature reduziert.

Data Preparation

In diesem Schritt wurden die Datensätze zwischen 0 und 1 normiert. Alle konstanten Werte und alle Werte mit geringer Varianz, von unter 0,1 entfernt. Zeilen und Spalten mit zu vielen fehlenden Werten wurden ebenfalls entfernt. Die Schwellenwerte für die Eliminierung der Zeilen und der Spalten wurden durch die Werte p_1 und p_2 parametrisiert. Ebenfalls wurden die Ausreißer der Zielgrößen bezogen auf die jeweiligen Chargen entfernt. Weiterhin wurden Spalten mit zu geringen Varianzwerten unter dem Schwellenwert p_3 entfernt. Die verbleibenden 167 Datensätze beinhalteten nur noch 772 Features, waren im gleichen Werte Bereich und besaßen keine Ausreißer der Zielgrößen.

Modelling

Die weitere Reduktion der Features erfolgte über einen rekursiven rückwärtsgerichteten Feature-Eliminierungsalgorithmus, der pro Rekursionsschritt immer eine feste Anzahl an Features eliminiert. Als Methode für die Auswahl der Feature innerhalb des Algorithmus wurde die Kleinwinkelregression (engl. least-angle regression LARS) mit dem geringsten absoluten Schrumpfungs- und Selektionsoperator (engl. least absolute shrinkage and selection operator LASSO) verwendet. Diese Regression gewichtet die einzelne Feature so, dass die Gewichte der „unwichtigen“ Feature auf null gesetzt werden. Diese Regression ist ebenfalls durch den Parameter p_4 der L1 Regularisierung und den Parameter p_5 der maschinelle Präzisionsregularisierung parametrisiert. Die Feature-Eliminierung wurde so eingestellt, dass 15 potentielle Einflussparameter übrigbleiben. Zusammen sind es fünf Parameterwerte (p_1 , p_2 , p_3 , p_4 , p_5), die die Güte des Data Mining-Ansatzes beeinflussen. Diese Werte müssen so gewählt werden, dass sie ein Modell mit einer guten Güte ergeben. Hierfür wurde der „Adam“ (engl. adaptive moment estimation) Optimierungsalgorithmus ausgewählt. Die zu optimierende Zielgröße des Algorithmus war das Bestimmtheitsmaß (R^2) einer LASSO LARS Regression mit fünffachen Cross-Validierung (5-fold CV). Das finale Modell der LASSO LARS Regression wurde schließlich mit einem 80/20 Trainings-/Testdatensplit trainiert. Zusätzlich zur Bestimmung der Performance wurde ebenfalls der RMSE (engl. root mean squared error) bestimmt und ist zusammen mit dem R^2 in der Tabelle 7.7 abgebildet.

Tabelle 7.7 Performance der Modelle basierend auf den 15 ausgewählte Features [10].

Zielgrößen	5-fold CV		Final Model	
	RMSE	R^2	RMSE	R^2
Maximal Capacity [Ah]	0.12	0.72	0.33	0.79
Capacity Loss after 400 Cycles [Ah]	0.10	0.87	0.39	0.84
Formation Loss after the first Cycle[%]	0.88	0.70	3.69	0.72

Validation

Die Validierung des Ansatzes erfolgte über die Regression der gewöhnlichen kleinsten Quadrate mit einem F-Test. Hierbei wurden die Einflussgewichte und die Irrtumswahrscheinlichkeiten der 15 ausgewählten Feature berechnet. Die Einflussgewichte wurden für die jeweilige Zielgröße zwischen null und eins normiert. Abbildung 7.54 A zeigt den Verlauf der Regression des finalen Modells am Beispiel der maximalen Kapazität der

einzelnen Batteriezellen. Abbildung 7.54 C zeigt die Top 7 identifizierten Einflussparameter auf die maximale Kapazität zusammen mit den Einflussgewichten (Coeff.) und den Irrtumswahrscheinlichkeiten (p-value). Diese werden in Abbildung 7.54B den jeweiligen Prozessschritten zugeordnet werden.

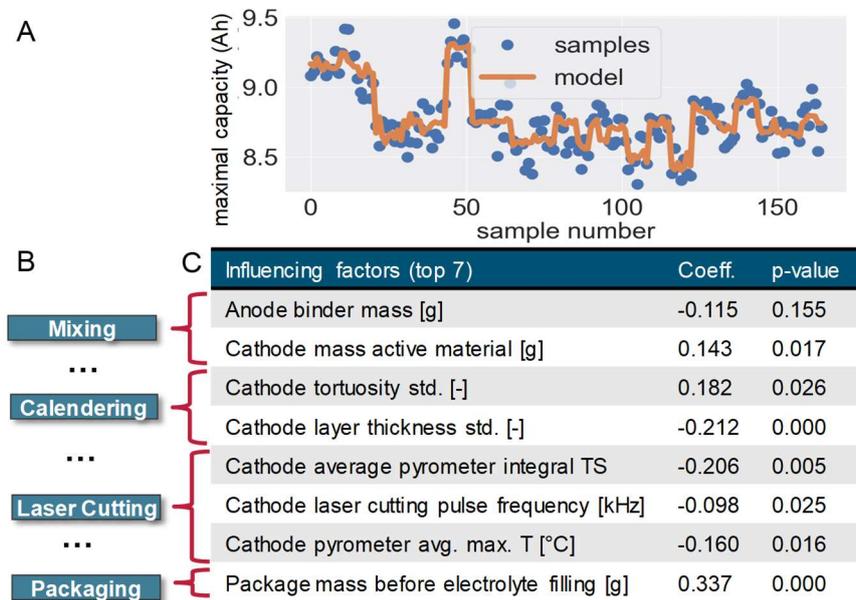


Abbildung 7.54: Das Regressionsmodell am Beispiel der maximalen Kapazität [10].

Deployment

Die Anwendung dieses Modells erfolgt anhand der Auswertung der Evaluierungsergebnisse. Die Einflussgewichte der jeweils, für die einzelnen betrachteten Zielgrößen, identifizierten Einflussfaktoren aufgetragen werden (siehe Abbildung 7.55). Hier kann festgestellt werden welche Einflussfaktoren ebenfalls bei den anderen Zielgrößen identifiziert wurden und wie stark sie diese beeinflussen. Weiterhin wenn die Irrtumswahrscheinlichkeiten gegen Einflussgewichte aufgetragen werden (siehe Abbildung 7.55), kann abgelesen werden, dass Faktoren unter dem $p = 0,05$ Signifikanten Einfluss haben. Einflussfaktoren im Quadrant (I) haben einen sehr starken und signifikanten Einfluss auf die Zielgrößen. Einflussfaktoren in den Quadranten (II) und (III) benötigen weitere Daten um ihren Einfluss hinreichend zu untersuchen, da sie mit einem nicht signifikanten Einfluss identifiziert wurden. Die Einflussfaktoren im Quadranten (IV) wurden mit einem sehr geringen Einfluss identifiziert und benötigen keine weiteren Betrachtungen.

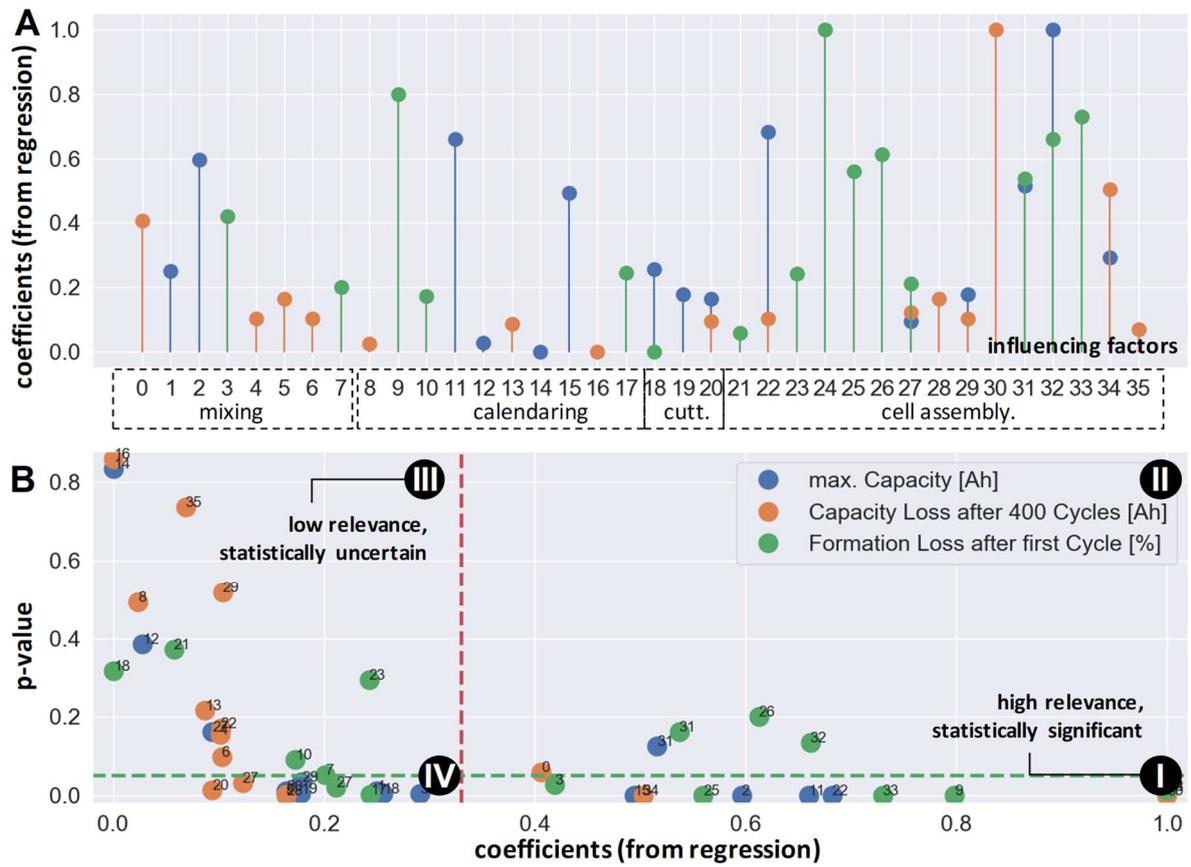


Abbildung 7.55: Multikriterielle Analyse der Einflussfaktoren auf die einzelnen Zielgrößen.

7.5 Industrietransfer

Inhalte, Themen, Aufbau und wichtige Ergebnisse der Industrie-Workshops erfasst die folgende Zusammenstellung:

- 1) DaLion – Data-Mining in der Produktion von Lithium-Ionen Batteriezellen: *Erwartungen und Nutzen der Industrie*; 14.06.2016, TU Braunschweig (36 Teilnehmer)

Vorträge:

- Battery LabFactory Braunschweig als F&E- und Technologieplattform: DaLion – Projektstruktur, Ziele und Inhalte
- Inhaltliche Darstellung DaLion: *Was ist Data-Mining und wie wenden wir es an? Anwendung, Nutzung der Ergebnisse*

Workshops und Ergebnisse – Kernfrage: Welche Anforderungen hat die Industrie an das Projekt?

- Batteriezellproduktion/Prozesskette
 - ✓ Definition zusätzlicher zu betrachtender Einflussfaktoren
 - ✓ Festlegung relevanter Qualitätsfaktoren
 - ✓ Sicherstellung einheitliche Materialeigenschaften zwecks Vergleichbarkeit
- Datenerfassung und Data Mining
 - ✓ Analyse einer stabilen Prozesskette
 - ✓ Industriestandards aus der Elektronikindustrie nutzen (Automatisierung und Data Mining) – hieraus wurde das Thema des 2. Workshops abgeleitet

- 2) DaLion – DataMining in der Produktion von Lithium Ionen Batteriezellen: *Lassen sich das Wissen und die Erkenntnisse aus der Elektronikproduktion auf die Batterieproduktion übertragen?*; 24.11.2016, auf Einladung bei der VISCOM AG, Hannover (35 Teilnehmer)

Vorträge:

- Vorstellung DaLion, Workshopkonzept und Zielstellung (TU BS)
- DaLion Ergebnisse: DataMining, Diagnostik, Simulation, Produktion (TU BS)
- Produktionsprozess Elektronikproduktion – Prozessautomatisierung und eingesetzte Standards, Rüdiger Borges, WABCO Vertriebs GmbH & Co. KG
- Data Mining in der Elektronikproduktion – Produkt-, Prozessmonitoring, R. Podgurski, Raphael, abp Automationssysteme GmbH

Workshops und Ergebnisse zu dem Thema „Lassen sich das Wissen und die Erkenntnisse aus der Elektronikproduktion auf die Batterieproduktion übertragen?“

- Produktionsprozess: Prozessautomatisierung und eingesetzte Standards
 - ✓ Grundlegend sind viele Aspekte der Qualitätskontrolle der rein absatzweisen Elektronikproduktion auf die gemischt absatzweisen und kontinuierlichen Elektrodenproduktion übertragbar (z.B. optische und elektrische Qualitätssicherungsverfahren)

- DataMining: Produkt-/Prozessmonitoring
 - ✓ Datenreduktion, -vereinheitlichungen im Sinne Industrie 4.0 betrachten
 - ✓ Datenanalyse: Gruppierung von Zellqualitäten wünschenswert

3) DaLion – DataMining in der Produktion von Lithium Ionen Batteriezellen: Industrie 4.0 in der Batteriezellproduktion – Datenerfassung und Diagnostik zur Qualitätssicherung; 16.05.2017, auf Einladung des Verbandes Deutscher Maschinen- und Anlagenbau e.V. (VDMA) und der Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. (FVA) im Rahmen der Sitzung zum Produktausschuss „elektrische Energiespeichertechnik“, Frankfurt (26 Teilnehmer)

Vorträge:

- Status der Data-Mining-Methoden zum Zwecke der Qualitätssicherung
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mittels der Distribution of Relaxation Times (DRT)
- Modellbasierte Zellsimulation

Workshop und Ergebnisse zu dem Thema „Datenerfassung und Diagnostik zur Qualitätssicherung“

- Qualitätssicherungsmaßnahmen und Kontrolle
 - ✓ Definition Prozess- und Produktkorridor (Tolerierbare Breite bzw. Varianz eines Qualitätsmerkmals)
 - ✓ Festsetzung der Produktgüte / simultaner Abgleich mit dem „digitalen Schatten/Zwilling“
 - ✓ Einfache Darstellungen bzw. Werte zur Qualitätsbewertung
- Data-Mining
 - ✓ Reduktion der Daten
 - ✓ Bilderfassung im Data Warehouse
 - ✓ Tracking and Tracing

4) DaLion – DataMining in der Produktion von Lithium Ionen Batteriezellen: Industrie 4.0 in der Batteriezellproduktion - „Methoden der Datenanalyse/Datamining und Kennzahlbildung für Prozess- und Produktdaten“, 20.11.2017, TU Braunschweig (32 Teilnehmer)

Vorträge:

- Ansätze zur Auswertung-Methodik von kontinuierlich erfassten Messdaten
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) mittels der Distribution of Relaxation Times (DRT)
- Modellbasierte Simulation der Elektrodenverdichtung (Kalandrierung) mit Hilfe von Diskrete Element Methoden (DEM)

Workshop und Ergebnisse - Methoden der Datenanalyse/Datamining und Kennzahlbildung für Prozess- und Produktdaten

- Statistische Auswertungsmethoden
 - ✓ Vorstellung Status Quo der derzeit verfügbaren Messmethoden
 - ✓ Zentraler Ansatz für zielführende Auslegung von Datenerhebungs- und Datenauswertestrategien: Erfassung/Analyse von Wechselwirkungen zwischen Qualitätsparameter
 - ✓ Entwicklung von Ansätzen zur Vereinfachung dedizierter Messmethoden / simulativer Datengenerierung
- Elektrochemische Messungen zur Qualitätssicherung
 - ✓ Definition des IST-Zustands der bisherigen im Projekt DaLion durchgeführten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden und den daraus erfassten Daten
 - ✓ Optimierungsansätze der aktuell eingesetzten Methoden
 - ✓ Verspannung von Zellen während der Standardroutinen

5) DaLion – DataMining in der Produktion von Lithium Ionen Batteriezellen: Industrie 4.0 in der Batteriezellproduktion - „Datenerfassung und Datenanalyse für die (Zwischenprodukt)-Eigenschaften in der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien“, 13.09.2018, TU Braunschweig (26 Teilnehmer)

Impulsvorträge:

- Prozess-Struktur-Eigenschaftsfunktion Ansätze zur Auswertung-Methodik von kontinuierlich erfassten Messdaten
- Ablagegenauigkeit von Elektrodenblätter
- Energiedatenauswertung

Workshop innerhalb der Räumlichkeiten der Battery LabFactory Braunschweig, BLB, mit den Themen Elektrodenfertigung, Zellbau und Formierung

- Themenschwerpunkt 1: Elektrodenproduktion an der Station: Kontinuierliche Beschichtungsanlage
 - ✓ Rückverfolgbarkeit (Strukturen → Eigenschaften)
 - Virtuelles markieren der Laufbahn
 - ✓ Nachverfolgbarkeit von Loseinheiten
 - ✓ Inline-Messung
 - Haftfestigkeit (bislang offline), elektrische Leitfähigkeit
 - ✓ Werker-Dashboard
 - Tracking & Tracing
 - Inline-Messungen & Offline-Messungen
 - Ausschuss z.B. auf einer Rolle → Ableiten, wieviele Zellen man aus der Rolle trotz Ausschusses bauen kann
- Themenschwerpunkt 2: Zellbau
 - ✓ Verschiedene Anwenderlevel
 1. Bediener / Instandhaltung

- 2. Prozessentwicklung / Weiterentwicklung
- 3. Planung / Management
- ✓ Spezifische visuelle Methoden zur Unterstützung zu jedem Anwenderlevel
 - 1. Bediener / Instandhaltung
 - i. Schulung unterstützt durch Augmented Reality (AR)
 - ii. Remote Arbeitsunterstützung
 - iii. Predictive Maintenance
 - 2. Prozessentwicklung / Weiterentwicklung
 - i. Prozessüberwachung
 - ii. Visualisierung der KPIs über Dashboard
 - iii. Trendanalyse: Separatorschichtdicke, Risse
 - iv. Qualitätsüberwachung
 - 3. Planung / Management
 - i. Visualisierung der KPIs
 - ii. Trendanalyse
- Themenschwerpunkt 3: Formierung
 - ✓ Einführung Kennzahlensysteme
 - ✓ Ableitung von Zielgrößen möglich?
 - ✓ Visualisierungskonzepte
 - ✓ Handhabung: Automatisierungsmöglichkeiten für den Formierprozess
 - ✓ Einführung von Kennzahlensystemen
 - 1. Qualität und Sicherheit sind gleichermaßen zu quantifizieren
 - 2. Erfassung Temperatur und Spannung für Qualität und Sicherheit wichtig
 - 3. Validierung der Daten notwendig
 - ✓ Ableitung von Zielgrößen
 - 1. Datenmenge muss beachtet werden
 - 2. Definition von Warn- und Eingriffsgrenzen
 - 3. An der Maschine wäre eine Abstraktion der Daten als z.B. Ampel ausreichend
 - 4. Energieverbrauch der Formierung wird nicht als großer Kostenpunkt gesehen. Planung Laden/Entladen bei sehr vielen Zellen aber eine Herausforderung.
 - ✓ Visualisierungskonzepte
 - 1. Relevante Informationen sind u.a. Auslastung des Schrankes, Status der Formierung
 - 2. Innenwiderstand, Selbstentladung, Kapazität
 - ✓ Handhabung: Automatisierungsgrößen
 - 1. Rechtzeitiges Aussortieren notwendig. Muss aber monetär sinnvoll sein.
 - 2. Automatisiertes Erkennen von Ausschuss.
 - 3. Modellbasierte Anpassung der Formierroutine

6) DaLion – DataMining in der Produktion von Lithium Ionen Batteriezellen: Industrie 4.0 in der Batteriezellproduktion - „Projektabschluss und Präsentation ausgewählter Ergebnisse“, 14.11.2018, TU Braunschweig im Rahmen der IBPC 2018 (30 Teilnehmer)

Impulsvorträge:

- Elektrochemie der Reproduktionsreihen, der Laser-Schnitt-Variationen und der Ablagegenauigkeit

- Elektrochemie der Kalandervariationen und Kalandrier-Simulation
- BLB Data Warehouse und Data Mining

Es wurde kein Workshop durchgeführt, da es sich um die Abschlusspräsentation des Projektes handelte.

8 Außendarstellung

8.1 Journal Beiträge

Vincent Laue, Nicolas Wolff, Fridolin Röder, Ulrike Krewer, Modeling the Influence of Mixing Strategies on Micro Structural Properties of All-Solid-State Electrodes, *Energy Technology* **2019** DOI: 10.1002/ente.201801049

Louisa Hoffmann, Jan-Kirsten Grathwol, Wolfgang Haselrieder, Ruben Leithoff, Tobias Jansen, Klaus Dilger, Klaus Dröder, Arno Kwade, Michael Kurrat, Capacity distribution of large lithium-ion battery pouch cells in context with pilot production processes, *Energy Technology* **2019**. DOI: 10.1002/ente.201900196

Ruben Leithoff, Arian Fröhlich, Klaus Dröder, Investigation of the Influence of Deposition Accuracy of Electrodes on the Electrochemical Properties of Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology* **2019** (submitted & reviewed).

Vincent Laue, Oke Schmidt, Henning Dreger, Xiangzhong Xie, Fridolin Röder, René Schenkendorf, Arno Kwade, Ulrike Krewer, Model-based Uncertainty Quantification for the Product Properties of Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology* **2019** (submitted & reviewed).

Vincent Laue, Fridolin Röder, Ulrike Krewer: Joint Structural and Electrochemical Modeling: Impact of Porosity on Lithium-Ion Battery Performance, *Electrochimica Acta* **2019** (submitted & reviewed).

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Benedikt Finke, Linus Froböse, Arno Kwade, Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method, *Powder Technology* **2019**, 349, 1-11.

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Linus Froböse, Stoyan Ivanov, and Arno Kwade, Mechanical, electrical and ionic behavior of lithium-ion battery electrodes via DEM simulations, *Energy Technology* **2019**, DOI 10.1002/ente.201900180.

Tom Patrick Heins, Nicolas Schlüter, Sabine Teresa Ernst, Uwe Schröder, On the interpretation of impedance spectra of large-format lithium-ion batteries and its application in ageing studies, *Energy Technology* **2019**, DOI 10.1002/ente.201900279.

Tom Patrick Heins, Ruben Leithoff, Nicolas Schlüter, Uwe Schröder, Klaus Dröder, Impedance spectroscopic investigation of the impact of erroneous cell assembly on the ageing of lithium-ion batteries, *Energy Technology* **2019**, DOI 10.1002/ente.201900288.

Tom Patrick Heins, Nicolas Schlüter, Sabine Teresa Ernst, Uwe Schröder; Electrode-Resolved Monitoring of the Ageing of Large-Scale Lithium-Ion Cells by using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *ChemElectroChem* **2017**, 4, 2921-2927.

Artem Turetskyy, Sebastian Thiede, Matthias Thomitzek, Nicolas von Drachenfels, Christoph Herrmann, Towards data-driven Applications in Lithium-Ion Battery Cell Manufacturing, *Journal of Energy Technology* **2019**, DOI: 10.1002/ente.201900136.

Sebastian Thiede, Artem Turetskyy, Arno Kwade, Sami Kara, and Christoph Herrmann, Data Mining in Battery Production Chains towards multi-criterial Quality Prediction, *CIRP Annals*, **2019**, Vol.68/1 (accepted & reviewed).

Malte Schönemann, Henrike Bockholt, Sebastian Thiede, Christoph Herrmann, Arno Kwade: Multiscale simulation approach for production systems. Application to the production of lithium-

ion battery cells, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2019**, 1, pp 1-18, DOI 10.1007/s00170-018-3054-y.

Henning Dreger, Marlene Huelsebrock, Linus Froboese, and Arno Kwade, Method Development for Quality Control of Suspensions for Lithium-Ion Battery Electrodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, 56, pp 2466–2474 DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02103.

Jan-Kirsten Grathwol, Stoyan Ivanov, Wolfgang Haselrieder, Arno Kwade, Process-product interactions within the calendering process of coarse lithium-ion batteries, *Energy Technology* **2019** (submitted).

8.2 Poster

Louisa Hoffmann, Jan-Kirsten Grathwol, Wolfgang Haselrieder, Ruben Leithoff, Tobias Jansen, Klaus Dilger, Klaus Dröder, Arno Kwade, Michael Kurrat, *Capacity distribution of large lithium-ion battery pouch cells in context with pilot production processes*, Kraftwerk Batterie, Aachen **2019**.

Artem Turetskyy, Ruben Leithoff, Marvin Czarski, Sebastian Thiede, Klaus Dröder, Christoph Herrmann, *Assessment of Battery Cell Assembly Process through non-invasive Electrode-Separator-Composite Characterization using X-ray Computer Tomography*, Batterieforum, Berlin **2019**

Jan-Kirsten Grathwol, Wolfgang Haselrieder, Tobias Jansen, Ruben Leithoff, Louisa Hoffmann, Artem Turetskyy, Sebastian Thiede, Arno Kwade, Klaus Dilger, Klaus Dröder, Michael Kurrat, Christoph Herrmann: *Data Mining in the production of lithium-ion batteries*, Batterieforum, Berlin **2019**.

Artem Turetskyy, Sebastian Thiede, Christoph Herrmann, *Data Acquisition and Data Management for Lithium-Ion Battery Cell Production Optimization*, International Battery Production Conference, Braunschweig **2018**.

Artem Turetskyy, Sebastian Thiede, Christoph Herrmann, *Data analytics oriented tracking and tracing in lithium-ion battery cell production*, Kraftwerk Batterie, Münster **2018**.

Ruben Leithoff, Arian Fröhlich, Steffen Masuch, Franz Dietrich, Klaus Dröder: *Examination of the correlation between deposition accuracy of electrodes and electrochemical properties of lithium-ion batteries*; Kraftwerk Batterie, Münster **2018**.

Vincent Laue, Fridolin Röder, Ulrike Krewer: *Simulation-based Diagnosis for Battery Batch Production Processes*, Kraftwerk Batterie, Münster **2018**.

Vincent Laue, Nicolas Wolff, Fridolin Röder, Ulrike Krewer: *Modeling the Trade-Off between Electric and Ionic Conductivity in All-Solid-State Batteries*, Batterieforum Deutschland, Berlin **2018**.

Artem Turetskyy, Sebastian Thiede, Christoph Herrmann: *Data acquisition and data tracing for data mining in lithium-ion battery cell production*; Kraftwerk Batterie, Aachen **2017**.

Ruben Leithoff, Robert Graubohm, Antje Schilling, Alexander Tornow, Franz Dietrich, Klaus Dröder: *Statistical Investigation of Stacking Errors in Battery Assembly Using Monte Carlo Simulation*; Kraftwerk Batterie, Aachen **2017**.

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Arno Kwade: *DEM micromechanical modelling of electrode structures with regard to stress evolution during lithium intercalation*; Symposium on Fuel Cell and Battery Modelling and Experimental Validation – ModVal 14, Karlsruhe **2017**.

Vincent Laue, Georg Lenze, Fridolin Röder und Ulrike Krewer; *Simulation-based Parameter Determination and Uncertainty Quantification of Lithium-Ion Batteries*; Batterieforum Deutschland, Berlin **2017**.

Kerstin Kurbach, Michael Kurrat: *Influence of the charging current during formation on the cycling stability of lithium-ion cells*; Advanced Battery Power **2016**.

Kerstin Kurbach, Georg Lenze, Uwe Westerhoff, Michael Kurrat, Ulrike Krewer, *Diagnostic method for determining cell characteristics depending on varying process parameters in the cell production*; Batterieforum Deutschland, Berlin **2016**.

Tobias Jansen, Antje Schilling, Stefan Kreling, Franz Dietrich, Klaus Dröder, Klaus Dilger: *Dalion - Investigation of Remote laser beam cutting and z-folding of Battery foil for optimized process design in the LIB-production*; Batterieforum, Berlin, **2016**.

Schilling, Antje; Dietrich, Franz; Dröder, Klaus: *Data mining for package assembly of lithium ion battery cells*; Kraftwerk Batterie, Münster, **2016**.

8.3 Vorträge

Artem Turetskyy, Ruben Leithoff, Wenhao Xu, Sebastian Thiede, Franz Dietrich, Klaus Dröder, Klaus, Christoph Herrmann: *Assessment of battery cell assembly through non-invasive cell characterization using X-ray computer tomography*; The 31st International Electric Vehicles Symposium and Exhibition & International Electric Vehicle Technology Conference 2018, Kobe, Japan **2018**.

Artem Turetskyy, Ruben Leithoff, Wenhao Xu, Sebastian Thiede, Franz Dietrich, Klaus Dröder, Klaus, Christoph Herrmann: *Assessment of battery cell assembly through non-invasive cell characterization using X-ray computer tomography*; The 31st International Electric Vehicles Symposium and Exhibition & International Electric Vehicle Technology Conference 2018, Kobe, Japan **2018**.

Christoph Herrmann, Sebastian Thiede: *DaLion – Data-Mining in der Produktion von Lithium-Ionen Batteriezellen*; HEV 2018 – Hybrid- und Elektrofahrzeuge, Braunschweig **2018**.

Sebastian Thiede, Artem Turetskyy, Matthias Tomitzek, Christoph Herrmann: *Data driven concepts towards eco-efficient battery cell value chains*; CIRP General Assembly, Tokyo **2018**.

Vincent Laue, Fridolin Röder, René Schenkendorf, Ulrike Krewer: *Is Parameter Estimation with a Pseudo-2-Dimensional Battery Model more than Curve Fitting?*, 15th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Devices, Aarau, Switzerland **2018**.

Vincent Laue, Nicolas Wolff, Fridolin Röder, Ulrike Krewer: *Modeling the Calendering Influence in Lithium-Ion Batteries from Micro to Macro Scale*, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Bologna, Italy **2018**.

Vincent Laue, Nicolas Wolff, Fridolin Röder, Ulrike Krewer: *Modeling the Influence of Micro Structural Properties on Electric and Ionic Conductivity of All-Solid-State Batteries*, Third Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries, Frankfurt **2018**

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Arno Kwade, *Generation and mechanical characterization of particulate coatings via DEM simulations - An application to Lithium-ion battery electrodes*, Particles, Hannover **2017**.

Clara Sangrós, Laura Helmers, Carsten Schilde, Arno Kwade: *DEM-based modelling of the mechanical and electrical behavior of lithium-ion battery electrodes*, ECCOMAS 2018, Glasgow **2018**.

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Arno Kwade: *Structural and mechanical characterization of the calendaring process of lithium-ion electrodes via DEM simulations*, WCPT 2018, Orlando **2018**.

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Arno Kwade: *Mechanical and electrical characterization of lithium-ion battery electrodes via a discrete element method approach*, ModVal 2019, Braunschweig **2019**.

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Arno Kwade: *Simulation approach to study the mechanical and electrical behaviour of lithium-ion battery electrodes*, CFDem 2019, Linz **2019**.

Clara Sangrós, Carsten Schilde, Arno Kwade: *Modelling the calendaring process of lithium-ion electrodes via DEM simulations*, PARTEC 2019, Nürnberg **2019**.

Vincent Laue, Oke Schmidt, Xiangzhong Xie, Fridolin Röder, René Schenkendorf, Ulrike Krewer; *Model-based Uncertainty Quantification for the Product Properties of Lithium-Ion Batteries*; 68th Annual Meeting of the Int. Soc. of Electrochem. 2017, Providence, RI, USA **2017**.

H. Dreger, L. Froboese, W. Haselrieder, A. Kwade: *Electrochemical Performance of LIB as a Function of Linked Influences originating from the Dispersing and Calendaring Step*; Electrochemical Society Pacific Rim Meeting PRiME 2016, Hawaii, Honolulu **2016**.

G. Lenze, F. Röder, W. Haselrieder, H. Bockholt, A. Kwade, U. Krewer: *Simulation-Supported Analysis of Calendaring Impacts on the Performance of Lithium-Ion-Batteries*; Electrochemical Society Pacific Rim Meeting PRiME 2016, Hawaii, Honolulu **2016**.

Tom Patrick Heins, Nicolas Schlüter, Uwe Schröder; *Electrode-resolved monitoring of the ageing of large-scale lithium-ion cells by electrochemical impedance spectroscopy*; 11th International Symposium on Electrochemical Impedance Analysis 2017, Genova, Italy **2017**

8.4 Conference Paper

Artem Turetskyy, Vincent Laue, Raphael Lamprecht, Sebastian Thiede, Ulrike Krewer, Christoph Herrmann: *Artificial Neural Network enabled P2D Model Deployment for End-of-Line Battery Cell Characterization*, IEEE International Conference on Industrial Informatics (INDIN'19), Helsinki-Espoo, Finland **2019** (submitted).

Artem Turetskyy, Ruben Leithoff, Wenhao Xu, Sebastian Thiede, Franz Dietrich, Klaus Dröder, Christoph Herrmann: *Assessment of battery cell assembly through non-invasive cell characterization using X-ray computer tomography*, the 31st International Electric Vehicles Symposium and Exhibition & International Electric Vehicle Technology Conference, Kobe, Japan **2018**.

9 Literatur

- [1] H. Hertz, Die Prinzipien der Mechanik, in neuem Zusammenhange dargestellt, *J. Reine Angew. Math.* **1881**, 92, 156 –171.
- [2] C. Thornton, Z. Ning, A theoretical model for the stick/bounce behaviour of adhesive, elastic-plastic spheres, *Powder Technology* **1998**, 99, 154–162.
- [3] Louisa Hoffmann, Jan-Kirsten Grathwol, Wolfgang. Haselrieder, Ruben Leithoff, Tobias Jansen, Klaus Dröder, Klaus Dilger, Arno Kwade, Michael Kurrat., *Energy Technology* **2019**, DOI: 10.1002/ente.201900196.
- [4] Chris Meyer, Malte Kosfeld, Wolfgang Haselrieder, Arno Kwade, Process modeling of the electrode calendaring of lithium-ion batteries regarding variation of cathode active materials and mass loadings, *Journal of Energy Storage* **2018**, 18, 371-379.
- [5] Linus Froböse, Paul Titscher, Bastian Westphal, Wolfgang Haselrieder, Arno Kwade, Mercury intrusion for ion- and conversion-based battery electrodes – Structure and diffusion coefficients determination, *Materials characterization* **2017**, 133, 102.
- [6] Wolfgang Haselrieder, *Kalandrierung zur gezielten Einstellung der Batterieelektroden-Performance*, Sierke Verlag, Göttingen, **2017**.
- [7] Christiane Schilcher, Chris Meyer, Arno Kwade, Structural and Electrochemical Properties of Calendered Lithium Manganese Oxide Cathodes, *Energy Technology* **2016**, 4, 1604-1610.
- [8] H. Giesche, Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview, *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, 23, 9-19.
- [9] Artem Turetskyy, Sebastian Thiede, Matthias Thomitzek, Nicolas von Drachenfels, Christoph Herrmann, Towards data-driven Applications in Lithium-Ion Battery Cell Manufacturing, *Journal of Energy Technology* **2019**, DOI: 10.1002/ente.201900136.
- [10] Sebastian Thiede, Artem Turetskyy, Arno Kwade, Sami Kara, and Christoph Herrmann, Data Mining in Battery Production Chains towards multi-criterial Quality Prediction, *CIRP Annals*, Vol.68/1, **2019**.
- [11] Malte Schönemann, Henrike Bockholt, Sebastian Thiede, Christoph Herrmann, Arno Kwade: Multiscale simulation approach for production systems. Application to the production of lithium-ion battery cells, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2019**, 1,1-18, DOI 10.1007/s00170-018-3054-y.