

Laura Kaltenböck

Neuartige Stromsammler für Lithium-Ionen- Batterien

DIPLOMARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades einer/s Diplom-Ingenieurin/Diplom-
Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie
eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Dr. Schmuck Martin
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

2010

Meinen Eltern

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Martin Schmuck für die wertvollen Ratschläge und für die freundliche und geduldige Betreuung mit der er mir immer zur Seite stand.

Herzlicher Dank gebührt auch meinen Mitarbeitern am Institut, besonders aber bei meinen Kollegen der LPG Arbeitsgruppe, die mich sehr nett aufgenommen haben und mir immer wieder hilfreiche Tipps gaben.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Fa. Platingtech für die Unterstützung als Projektpartner.

Vor allem möchte ich mich aber bei meiner Familie bedanken. Allen voran bei meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Großeltern die immer für mich da waren und ohne deren Unterstützung mein Studium nicht möglich gewesen wäre. DANKE, ihr seid einfach die Besten!

Bedanken möchte ich mich aber auch bei meinen Freunden, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und ohne die die letzten Jahre sicher nicht dieselben gewesen wären.

Kurzfassung

Die steigende Nachfrage an mobiler Energieversorgung macht die Entwicklung geeigneter hochenergetischer Energiespeicher mit genügend hoher Leistungsdichte und Sicherheit unausweichlich. Die Lithium-Ionen-Batterie ist dabei eine Energiequelle, die diese Anforderungen zum größten Teil erfüllt. Ziel der Arbeit war die Modifikation und Charakterisierung eines neuartigen Stromsammlers, dabei handelt es sich um ein verkupfertes Polymervlies, für die Entwicklung einer neuen negativen Elektrode mit hoher Energiedichte. Der Stromsammler soll durch seine dreidimensionale Struktur die Anwendung von Silizium, einer Lithium-Speicherlegierung mit sehr hoher spezifischer Ladung, als Aktivmaterial für die Anode ermöglichen. Durch Modifikation der Kupferoberfläche mit Hilfe unterschiedlicher Beschichtungsmethoden sollte der Stromsammler optimiert werden. Die elektrochemische Charakterisierung des Stromsammlers erfolgte in Halbzellen mittels Zyklovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung.

Abstract

The increasing demand on portable power sources results in the necessity of developing high power sources with high power density. The Lithium-Ion-Battery is one of the power sources to meet these requirements. The aim of this thesis was the modification and characterization of a copper-plated polymer card web in order to create a new current collector for the negative electrode of a Lithium-Ion-Battery. The three-dimensional structure of the current collector was intended to improve the application of silicon as a lithium alloying electrode material with a considerably high specific charge. The copper-surface of the polymer card web was modified using different deposition methods to enhance the performance of the current collector. The new electrode was characterized by electrochemical testing methods.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Motivation.....	3
3	Theoretischer Hintergrund.....	5
3.1	Elektrochemische Grundlagen.....	5
3.1.1	Thermodynamische Grundlagen.....	5
3.1.2	Kinetische Grundlagen.....	6
3.1.2.1	Ohm'scher Spannungsverlust.....	7
3.1.2.2	Durchtrittsüberspannung.....	7
3.1.2.3	Konzentrationsüberspannung.....	8
3.1.3	Beschichtungsverfahren.....	10
3.1.3.1	Galvanische Metallbeschichtung.....	10
3.1.3.2	Stromlose Metallabscheidung.....	12
3.1.4	Galvanisches Element.....	13
3.2	Lithium-Ionen-Batterie.....	15
3.2.1	Allgemeines.....	15
3.3	Aufbau.....	16
3.3.1	Negative Aktivmassen.....	16
3.3.1.1	Graphitinterkalationsverbindungen.....	18
3.3.1.3	Lithium Legierungen.....	18
3.3.2	Positive Aktivmassen.....	19
3.3.2.1	LiCoO ₂	20
3.3.2.2	LiMn ₂ O ₄ -Spinell.....	20
3.3.2.3	LiFePO ₄	20
3.3.3	Elektrolyt.....	21
3.3.3.1	Flüssige nichtwässrige Elektrolyte.....	21
3.3.3.2	Polymerelektrolyte.....	22
3.3.3.3	Feste Elektrolyte.....	23
4	Experimenteller Teil.....	24
4.1	Kupferbeschichtung.....	25
4.1.1	Kupferoberflächenbestimmung.....	25
4.1.1.1	Versuchsdurchführung.....	26
4.1.1.2	Auswertung der Messkurven.....	27
4.1.2	Stromlose Vormetallisierung.....	28
4.1.2.1	Bestimmung der Kupferkonzentration.....	28
4.1.2.2	Bestimmung der NaOH- und der Formaldehydkonzentration.....	28
4.1.2.3	Vorverkupfern des PET-Vlies.....	29
4.1.2.3.1	Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche.....	30
4.1.3	Galvanische Kupferbeschichtung.....	32
4.1.3.1	Versuchsanordnung.....	33
4.1.3.2	Ergebnisse.....	33

4.1.4	Stromlose Kupferabscheidung	38
4.1.4.1	Versuchsdurchführung.....	40
4.1.4.2	Ergebnisse	41
4.1.4.2.1	SEM-Untersuchung.....	41
4.1.4.2.2	Oberflächenbestimmung.....	45
4.1.4.2.3	Bestimmung der Abscheiderate.....	51
4.2	Elektrochemische Charakterisierung	52
4.2.1	Messmethoden	54
4.2.2	Zyklovoltammetrische Untersuchungen.....	54
4.2.2.1	Kinetische Untersuchung mit LTO	54
4.2.2.1.1	Nicht kalandriert.....	58
4.2.2.1.1	Kalandrierstufe 1	66
4.2.2.1.2	Kalandrierstufe 0,75	72
4.2.2.1.1	Kalandrierstufe 0,5	78
4.2.2.1.2	Zusammenfassung.....	84
4.2.2.2	Untersuchungen mit SiC-Komposit.....	85
4.2.2.2.1	Zusammenfassung.....	89
4.3	Zusammenfassung und Ausblick	90
5	Literaturverzeichnis.....	91

1 Einleitung

Wilhelm König entdeckte 1936 in der Nähe von Bagdad die sogenannte „Bagdad Batterie“ aus der Zeit der Parther. Dabei handelte es sich um einen Tonkrug, in dessen Öffnung ein Kupferzylinder und ein Eisenstab befestigt waren. Nach mehreren Untersuchungen erkannte man, dass es sich um das vermutlich erste bekannte galvanische Element, aus der Zeit von 227 bis 126 v. Chr., handelte. Das Wissen der Parther ging aber im Lauf der Zeit wieder verloren⁽¹⁾. Erst 1789 gelang es Luigi Galvani den Grundstein für die heutigen Kenntnisse der Elektrochemie zu legen. Er beobachtete beim Sezieren eines Froschkörpers Muskelkontraktionen als er dessen Schenkel mit zwei verschiedenen Metallen, Kupfer und Eisen, berührte. Er konstruierte mit Hilfe der beiden Metalle und dem salzhaltigen Elektrolyten im Körper des Frosches das nach ihm benannte „Galvanische Element“. Die Bedeutung seiner Entdeckung war ihm damals noch nicht bewusst, er sah die „tierische Elektrizität“ als die treibende Kraft dieses Phänomens an⁽²⁾. Alessandro Volta erkannte dann 1800 das Potential der Beobachtungen Galvanis mit seiner revolutionären Erfindung der „Voltaschen Säule“. Die Versuchsanordnung dieser frühen Stromquelle bestand aus alternierend gestapelten Zink- und Kupferplatten, welche durch Kartonstücke, getränkt mit einem sauren oder neutralen Elektrolyten, getrennt wurden⁽³⁾ (siehe Abbildung 1). Volta gilt dadurch als Pionier der heutigen Batterietechnologie.

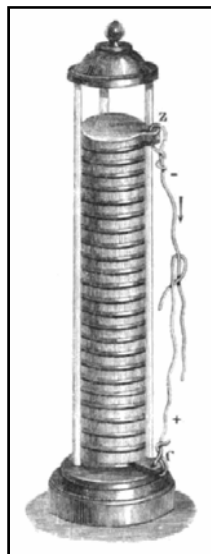


Abbildung 1: Voltasche Säule⁽⁴⁾

Johann Wilhelm Ritter entwickelte 1802 dies zur „Ritterschen Säule“ weiter, dabei wurden Kupferplatten sowie, mit Salzlösung getränkte, Kartonscheiben übereinander gestapelt. Das Element war wiederaufladbar und gilt als Vorläufer des heutigen Akkumulators. Die Erfindung des „Daniell Elements“ 1836 von John Frederic Daniell brachte einen großen technologischen Fortschritt. Das Zellsystem aus $Zn/ZnSO_4/CuSO_4/Cu$ war die erste verlässliche Stromquelle, die auch ein breites Anwendungsfeld in Telegraphen und Morseapparaten fand⁽⁵⁾. Mit der Entwicklung des Bleiakkumulators gelang Gaston Planté 1859 ein Durchbruch auf dem Automobilsektor⁽⁶⁾. Erstmals wurde ein Element entwickelt, das genügend Leistung für die Anwendung in einem Fahrzeug

bereitstellt. 1882 gelang es Werner Siemens einen elektrisch betriebenen Wagen zu präsentieren ⁽⁷⁾. Im 20. Jahrhundert gelang die Entwicklung vieler neuartiger Batteriesysteme, wie der Nickel-Cadmium-⁽⁸⁾, der Nickel-Metallhydrid⁽⁸⁾ und der Zink-Braunstein-Zelle⁽⁹⁾. Batterien dieser Art arbeiten mit wässrigen Elektrolyten und kommen auch heute noch in vielen Anwendungen zum Einsatz.

Wässrige Elektrolyte besitzen ein relativ kleines elektrochemisches Stabilitätsfenster. Durch die Verwendung von nichtwässrigen Elektrolytsystemen können viel größere Zellspannungen erreicht werden, dadurch erhöht sich auch die Menge an entnehmbarer Energie aus dem System. Lithium-, und Lithium-Ionen-Batterien arbeiten mit solchen nichtwässrigen Elektrolyten. Ihre Kommerzialisierung gelang ab Ende 1960 ⁽¹⁰⁾. Diese Akkumulatortypen stehen bis heute im Mittelpunkt der Batterieforschung, mit dem Bestreben, Systeme mit höheren Energiedichten und Leistungsdichten zu entwickeln, die den steigenden Anforderungen an mobiler Energieversorgung gerecht werden sollen.

2 Motivation

Nachhaltige Energiespeicherung ist ein Forschungsgebiet, auf welches in den letzten Jahrzehnten besonderes Augenmerk gelegt wurde. Dessen Ursache findet sich nicht nur in der steigenden Nachfrage an portabler Elektronik, sondern vor allem in der begrenzten Verfügbarkeit fossiler Ressourcen bei steigendem Energiebedarf. Dies führte zu einem Trend in Richtung erneuerbarer Energien. Vor allem auf dem Sektor der Solar- und Windenergie stellt die unregelmäßige Verfügbarkeit der Energiequellen eine besondere Herausforderung dar. Deshalb ist für den effektiven Einsatz dieser Technologien die Entwicklung eines geeigneten Speichersystems zum Ausgleich der Schwankungen unumgänglich.

Auch in der Automobilindustrie ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen der Druck, alternative Antriebsmöglichkeiten zu entwickeln, stark gestiegen. Es ist in den letzten Jahren zum Teil zu einer Umorientierung gekommen, die Abhängigkeit und der Verbrauch fossiler Kraftstoffe soll reduziert werden. Dafür wurden auch bereits einige Konzepte ⁽¹¹⁾ entwickelt, auch hier stellt der geeignete Energiespeicher die größte Hürde dar.

Ein potentieller Hoffnungsträger für die Lösung dieser Probleme ist unter anderem die Lithium-Ionen-Batterie. Es werden daher derzeit auch rege Forschungstätigkeiten auf diesem Gebiet betrieben. Diese konzentrieren sich hauptsächlich auf die Optimierung der Aktivmaterialien und des Elektrolyten. Es wurden viele Maßnahmen getroffen, um die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien zu erhöhen. Einen großen Fortschritt brachte dabei die Verwendung dünnerer Separatoren und Stromsammler und die Erhöhung der Packungsdichte der Aktivmaterialien.

Bei Stromsammlern handelt es sich dabei um bisher eher „stiefkindlich“ behandelte Bestandteile des Batteriesystems. In kommerziellen Zell designs kommen Stromsammler aus Kupfer- oder Aluminium nur in Form von Folien oder Streckmetall zum Einsatz. Da diese für herkömmliche Aktivmaterialien gute Anwendbarkeit zeigen, hat bisher nicht die Notwendigkeit bestanden, diese zu verbessern. Um den wachsenden Anforderungen bezüglich der Energiedichte der Batterien nachzukommen, ist die Verwendung von neuen Aktivmaterialien unausweichlich. Die höchste spezifische Energiedichte für die negative Elektrode weist dabei Silizium als Lithium-Speicherlegierung auf. Das Material besitzt allerdings eine sehr schlechte elektronische Leitfähigkeit und große Volumenänderungen während des Ladens und Entladens der Zelle. Das erschwert die Entwicklung einer geeigneten Elektrode aus Silizium in einer Lithium-Ionen-Batterie mit guter Leistung und Zyklenfähigkeit.

Ziel dieser Diplomarbeit war die Charakterisierung und auch die Modifizierung eines neuartigen Stromsammlers für die negative Elektrode. Anstatt der herkömmlich verwendeten Kupferfolien handelt es sich dabei um ein verkupfertes Polymervlies aus Polyethylenterephthalat (PET) (siehe Abbildung 2).

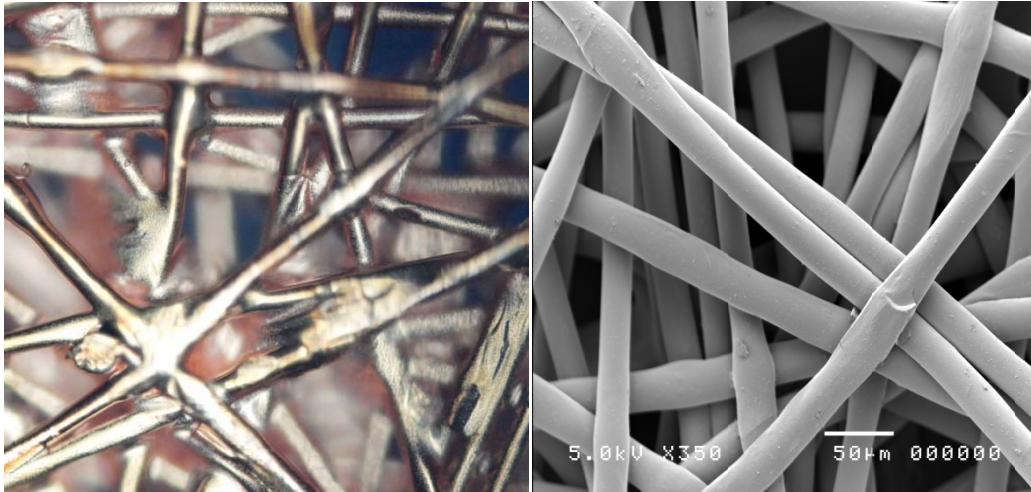


Abbildung 2: Abbildung des Kupfervlieses; links Lichtmikroskopaufnahme; rechts Rasterelektronenmikroskopaufnahme

Der Einsatz dieses Polymervlieses als Stromsammler soll zu einer Erhöhung der Energiedichte und der Leistungsdichte der Batterie führen. Die dreidimensionale Struktur bietet eine größere Kontaktfläche zum Aktivmaterial, das verbessert den Elektronentransfer an der Grenzfläche zwischen Stromsammler und Elektrode, was die schlechte Leitfähigkeit von Silizium ausgleichen soll. Weiters schafft die Form des Polymervlieses eine bessere mechanische Stabilität des Materials beim Laden und Entladen der Zelle, indem es als „Puffer“ für die großen Volumenänderungen dient.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Elektrochemische Grundlagen

3.1.1 Thermodynamische Grundlagen ⁽¹²⁾

Die thermodynamische Beschreibung einer elektrochemischen Zelle erfolgt mit Hilfe des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$\Delta U = q + w \quad [1]$$

q.....Wärmemenge
w.....Arbeit
 ΔUÄnderung der Inneren Energie

Mit den bekannten Gleichungen aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik $q = T\Delta S$; $w_{mech} = -p\Delta V$; $w_{el} = -nF\Delta E$ erhält man:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V - nF\Delta E \quad [2]$$

Mit $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ und der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ resultiert daraus:

$$\Delta G = w_{el,max} = -nFE \quad [3]$$

n.....Anzahl der verschobenen Ladungen
F.....Faraday Konstante $96485 \text{ As}\cdot\text{mol}^{-1}$
 ΔEPotentialdifferenz

Die freie Gibbs Energie entspricht der verfügbaren elektrischen Energie. Sie lässt sich auch durch das chemische Potential μ ,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad [4]$$

der einzelnen Komponenten des Systems beschreiben, wobei μ_i für die i-te Komponente des Systems steht:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad [5]$$

Die Fähigkeit Arbeit zu leisten ist also mit einer Stoffmengenänderung verbunden. Für Reaktionen bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und mit definierter Zusammensetzung gilt:

$$\Delta G_{p,T} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad [6]$$

Durch Einsetzen des chemischen Potentials μ , mit $\Delta G=0$ und mit $\mu^0=\Delta G^0$ für reine Stoffe erhält man:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left(\frac{a_D a_C}{a_B a_A} \right) = \Delta G^0 - RT \ln K \quad [7]$$

Aus der Kombination mit $\Delta G = -nFE$ ergibt sich die Nernst Gleichung⁽¹³⁾,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_D a_C}{a_B a_A} \right) = E^0 - RT \ln K \quad [8]$$

welche große Bedeutung in der Elektrochemie besitzt, da sie die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Konzentration der elektroaktiven Spezies aufstellt.

3.1.2 Kinetische Grundlagen

Zur Untersuchung und Beurteilung einer elektrochemischen Zelle ist die Entladekurve von zentraler Bedeutung (siehe Abbildung 3). Die charakteristische Form der Kurve entsteht durch Widerstände im System und das Auftreten verschiedener Überspannungen. Eine Überspannung beschreibt im Allgemeinen die Störung der reversiblen Gleichgewichts-Galvanispannung $\Delta\phi_{\text{rev}}$. Diese werden in Kapitel 3.1.2.1 bis Kapitel 3.1.2.3 näher erläutert.

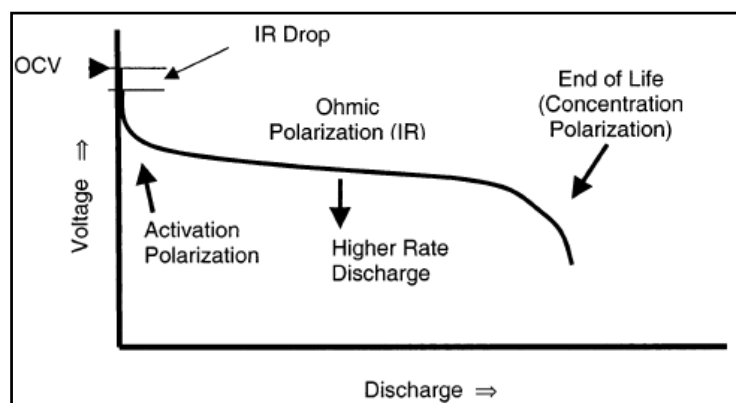


Abbildung 3: Typische Entladekurve einer Zelle⁽¹²⁾

3.1.2.1 Ohm'scher Spannungsverlust

Durch den Ohm'schen Widerstand kommt es zu einem linearen Potentialverlust. Die resultierende Überspannung setzt sich aus der Summe der Innenwiderstände der einzelnen Komponenten des Systems, wie dem Widerstand des Elektrolyten und der Aktivmassen, wobei dabei deren spezifische Leitfähigkeiten maßgeblichen Einfluss nehmen, und den Kontaktwiderständen an Grenzflächen, wie zwischen Elektrode und Elektrolyt oder zwischen Aktivmasse und Stromsammler zusammen⁽¹⁴⁾.

$$\eta_{Ohm} = j R_i \quad [9]$$

η_{Ohm} Ohm'scher Spannungsverlust
 R_i spezifischer Innenwiderstand

Der IR-Drop entsteht hauptsächlich durch Ohm'sche Spannungsverluste und eventuell vorhandenen Mischpotentiale im System. Er führt zu einem Herabsetzen der OCV (Open Circuit Voltage) der Zelle.

3.1.2.2 Durchtrittsüberspannung

Zwischen Elektrode und Elektrolyt kommt es zu einem Elektronentransfer. Die Ursache für den Elektronenaustausch ist die Differenz der chemischen Potentiale μ der Elektronen im Metall und der Elektronen in der Lösung. Es bildet sich dabei die elektrochemische Doppelschicht⁽¹⁵⁾ aus (siehe Abbildung 4). Zur Beschreibung dieses Phänomens gibt es verschiedene Modelle. Wie zum Beispiel das von Hermann Helmholtz⁽¹⁶⁾, das später von Louis Georges Gouy⁽¹⁷⁾ und David Chapman⁽¹⁸⁾ aufgegriffen und erweitert wurde.

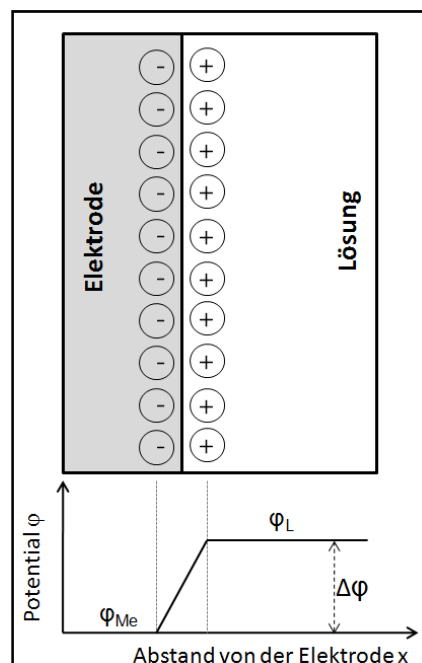


Abbildung 4: Elektrochemische Doppelschicht

Diese Doppelschicht ist für einen Potentialgradienten, die Galvani-Spannung $\Delta\phi$, verantwortlich. Dieser entsteht durch die Differenz der Potentiale der beiden Phasen. Die Doppelschicht verhält sich wie ein Plattenkondensator. Nachdem die Metallionen durch die „Nernst-Schicht“ (siehe Kapitel

3.1.2.3) diffundiert sind, müssen sie noch die Doppelschicht durchqueren um an der Elektrodenoberfläche als Ad-Atome adsorbiert zu werden, wo sie schließlich durch Reduktion in ihrer elementaren Form abgeschieden werden. ⁽¹⁹⁾

Bei der Durchtrittsüberspannung, deren Einfluss hauptsächlich bei niedrigen Strömen zu beobachten ist, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Durchtrittsreaktion an der Elektrodengrenzfläche, also der Ionen- und Elektronentransfer durch die Doppelschicht. Es kommt hierbei zu einem exponentiellen Spannungsabfall. Wirkt hier keine andere limitierende Reaktion, kann die Überspannung durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden ^{(20) (21)}.

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta_D}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F \eta_D}{RT}\right) \right) \quad [10]$$

J..... Stromdichte
 j₀..... Austauschstromdichte
 α..... Durchtrittsfaktor
 z..... Anzahl der ausgetauschten Elektronen
 η_D Durchtrittsüberspannung

Der positive Term dieser Gleichung entspricht dem Anteil der anodischen, der negative dem Anteil der kathodischen Stromdichte.

Die Austauschstromdichte j₀ beschreibt den Stromfluss beim Ruhepotential, der Durchtrittsfaktor α die Stärke des Einflusses des Galvanipotentials auf die freien Aktivierungsenthalpie der Reaktion. Es handelt sich dabei um eine dimensionslose Größe zwischen 0 und 1. Wenn anodischer und kathodischer Teilstrom gleich groß sind besitzt α den Wert 0,5 ^{(22) (23)}.

Überwiegt die Überspannung der einer Teilreaktion, kann der Term der anderen Reaktion vernachlässigt werden. Die halblogarithmische Form ergibt die Tafel-Gleichung ⁽²⁴⁾:

$$\log_{10} j = \log_{10} j_0 + \eta_D \frac{\alpha n F}{2,303 \cdot RT} \quad [11] \quad \log_{10} j = \log_{10} j_0 + \eta_D \frac{(1-\alpha) n F}{2,303 \cdot RT} \quad [12]$$

[11]..... Anodische Form
 [12]..... Kathodische Form

Durch diese Auftragung der Überspannung gegen die logarithmische Stromdichte können die Austauschstromdichte und der Durchtrittsfaktor einfach aus dem Achsenschnittpunkt und der Steigung der Geraden bestimmt werden ⁽²⁵⁾.

3.1.2.3 Konzentrationsüberspannung

An der Elektrodenoberfläche kommt es im Laufe der Elektrodenreaktion zu einer Verarmung der Reaktanden und einer Anreicherung der Reaktionsprodukte. Die variierenden Konzentrationsverhältnisse führen zu einer Verschiebung des Potentials durch die resultierende

Konzentrationsüberspannung. Für die anodische Reaktion ergibt sich Formel [13], für die kathodische Formel [14] ⁽¹⁹⁾:

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{c_{red,L}}{c_{red,O}} \quad [13] \qquad \eta_C = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{c_{red,L}}{c_{red,O}} \quad [14]$$

$c_{red,L}$ Konzentration in der Lösung
 $c_{red,O}$... Konzentration an Oberfläche
 η_C Konzentrationsüberspannung

Ist die Ursache für die Konzentrationsüberspannung der Stofftransport, spricht man von Diffusionsüberspannung, beruht sie auf einer chemischen Reaktion handelt es sich um die Reaktionsüberspannung. Diese wird praktisch im Blei-Akkumulator genutzt. Die Wasserelektrolyse wird trotz der hohen Zellspannungen (2,04 V) durch die starke Überspannung der Wasserstoffbildung unterdrückt.

Die Konzentrationsüberspannung führt zu einem exponentiellen Spannungsverlust.

Der Ionentransport im Elektrolyten ist in der galvanischen Abscheidung und auch bei Galvanischen Elementen von großer Bedeutung. Dabei liegen drei Transportmechanismen vor, es handelt sich dabei um Diffusion, Migration und Konvektion. Die Migration ist vernachlässigbar, da sie bei einem Elektrolyten mit genügend hoher Leitfähigkeit nicht limitierend wirkt. Die Konvektion hingegen ist in der Galvanotechnik sehr wichtig. Es handelt sich dabei um Teilchenbewegung durch Dichteunterschiede der Lösung. Konvektion kann durch das Bewegen, also das Rühren der Lösung erzwungen werden. Starke Konvektion erleichtert den Ionentransport im Elektrolyt und vermindert auch die Dicke der „Nernst-Schicht“, welche sich begrenzend auf die Abscheidung auswirkt.

Die Diffusion bewirkt die Wanderung der Teilchen durch einen Konzentrationsgradienten. Es handelt sich dabei um die treibende Kraft des Ionentransports in der „Nernst-Schicht“.

Die „Nernst-Schicht“ entsteht durch ein Konzentrationsgefälle zwischen Elektrodenoberfläche und dem Bulk des Elektrolyten. In Abbildung 5 ist das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von Abstand zur Elektrodenoberfläche graphisch dargestellt. Der Ionenfluss, die Diffusionsstromdichte n^* , durch diese Schicht ist eine Funktion des Konzentrationsgradienten, gemäß dem „1. Fick’schen Gesetz“ ⁽²⁶⁾:

$$n^* = D \frac{dc}{dx} = D \frac{(c_\infty - c_c)}{\delta_N} \quad [15]$$

c_c Konzentration an der Oberfläche
 c_∞ Konzentration im Bulk des Elektrolyt
 D Diffusionskoeffizient
 δ_N Diffusionsschichtdicke

Die kathodische Stromdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten. Die Stromdichte, bei der die Konzentration an der Elektrodenoberfläche c_c gleich null ist, ist die massentransportlimitierende Stromdichte, sie entspricht der maximalen Stromdichte, mit der das Metall abgeschieden werden kann.

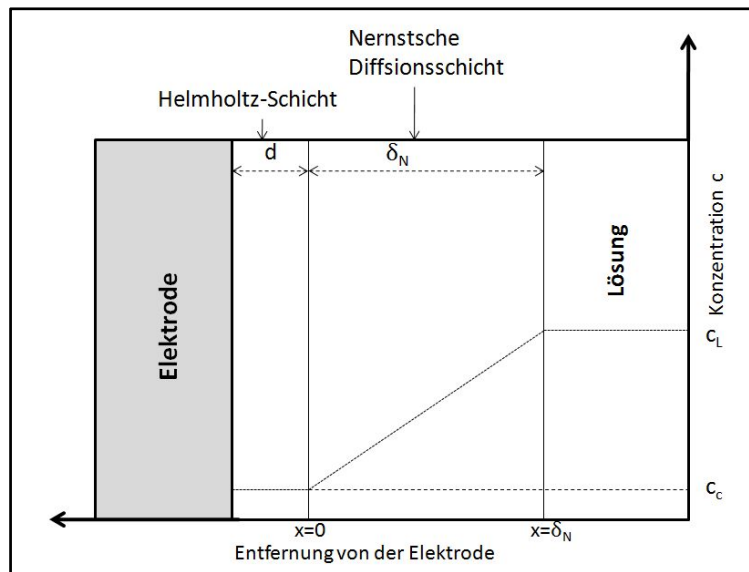


Abbildung 5: Konzentrationsprofil der Metallionen als Funktion des Abstandes zur Elektrodenoberfläche (15)

Die Diffusionsgrenzstromdichte leitet sich von der Diffusionsstromdichte n^* (siehe Formel 15) ab. Sie beschreibt die Stromdichte, bei der sofort alle Edukte an der Oberfläche verbraucht werden, also den Punkt, ab dem der Stofftransport limitierend wirkt und zu einer Überspannung führt. Für diese gilt bei konstanter Diffusionsschichtdicke:

$$j_{diff} = nFD \frac{c_L}{\delta_N} \quad [16]$$

δ_N Diffusionsschichtdicke
 c_L Konzentration in der Lösung

3.1.3 Beschichtungsverfahren ⁽¹⁹⁾

Beschichtungsverfahren sind Schlüsseltechnologien zur Modifizierung der Eigenschaften und Veredelung eines Werkstoffes und zur Verbesserung seiner Korrosionsbeständigkeit. Für die Beschichtung eines Substrates ist eine breite Palette an Möglichkeiten vorhanden, welche von elektrochemischen Methoden, wie der Galvanisierung oder der stromlosen Metallabscheidung bis hin zu Methoden über die Gasphase, wie die physikalische Gasphasenabscheidung, zum Beispiel zur Aluminiumbeschichtung von Lebensmittelverpackungen oder chemische Gasphasenabscheidung, beispielsweise zur Waferbeschichtung mit Siliziumverbindungen ⁽²⁷⁾, reicht. Auf die elektrochemischen Prozesse wird in folgenden Kapiteln näher eingegangen.

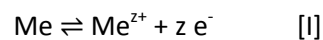
3.1.3.1 Galvanische Metallbeschichtung

In der Galvanotechnik arbeitet man mit Elektroden, die in ein elektrolytisches Bad tauchen. Bei einem angelegten Stromfluss kommt es zur Beschichtung des Werkstückes. Die Kationen werden unter Elektronenaufnahme reduziert und scheiden sich in elementarer Form an der Kathode ab, die Kationen liegen dabei gelöst im Elektrolyten vor. Die Oxidationsreaktion findet an der Anode statt,

dabei kann es sich um eine Permanentelektrode handeln, sie besteht aus einem inerten Material, wie Platin, oder man bedient sich einer sogenannten Opferanode, die aus dem abzuscheidenden Metall besteht. Durch den Oxidationsprozess an der Elektrode gehen dabei Metallionen in Lösung, die Verarmung an Kationen im Elektrolyten wird damit vermieden. Dieses Verfahren wird zum Beispiel zum Härten eines Werkstückes durch Verchromen oder zum Versilbern und Vergolden verschiedener Produkte verwendet.

Es gibt auch Beschichtungsprozesse bei welchen das Werkstück als Anode vorliegt. Ein Beispiel dafür ist das Eloxal-Verfahren. Dabei wird das oberflächennahe Aluminium zu Aluminiumoxid oxidiert. Diese Schicht dient als Korrosionsschutz oder erfüllt dekorative Zwecke⁽²⁸⁾.

Das Metall steht, ohne äußeren Stromfluss, im dynamischen Gleichgewicht mit seinem Ion. Der dabei fließende Strom entspricht der Austauschstromdichte j_0 :



Der angelegte Stromfluss stört das Gleichgewicht und verschiebt es nach rechts oder links, beschleunigt oder verlangsamt also die Reaktion.

Bei galvanischen Beschichtungsverfahren kann man grob zwischen drei Methoden unterscheiden, der Gleichstromabscheidung, der Pulsstromabscheidung und der laserinduzierten Metallabscheidung. Bei der Gleichstromabscheidung werden die Elektroden über einen äußeren Stromkreis mit einer Gleichstromquelle verbunden. Die Beschichtung erfolgt dann mit einer bestimmten Stromdichte. Es handelt sich dabei um eine relativ unkomplizierte Methode für Werkstücke mit einfacher Geometrie. Bei komplexen Formen werden jedoch, vor allem an Ecken und Kanten, sehr ungleichmäßige Schichtdicken erreicht. Der Grund dafür ist ein inhomogenes elektrisches Feld zwischen den Elektroden. Die Feldlinien konzentrieren sich an leichter zugänglichen Teilen des Werkstücks (siehe Abbildung 6).

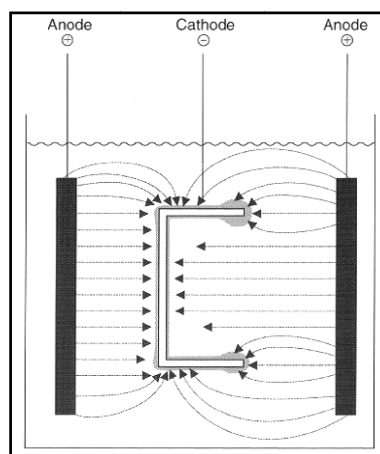


Abbildung 6: Verteilung der Feldlinien zwischen den Elektroden⁽¹⁹⁾

Bei der Pulsstromabscheidung erfolgt die Beschichtung über kurze Strompulse. Dabei unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Arten, deren Verlauf schematisch in Abbildung 7 skizziert ist. Bei Methode **a** werden dem System kathodische Pulse angelegt, zwischen den Pulsen gibt es keinen

Stromfluss. Bei Variante **b** arbeitet man mit einer Überlagerung der kathodischen Pulse mit einem Grundstromfluss. Variante **c** ist eine bipolare Methode, dabei folgt auf den kathodischen Puls ein kürzerer anodischer Puls, welcher wieder eine Auflösung des Metalls bewirkt, bevorzugt an Stellen wo bereits viel Material abgelagert ist. Durch geeignete Wahl der Stromstärke und Dauer der Pulse können damit gezielt homogene Schichten auch auf Werkstücke mit komplizierter Geometrie aufgebracht werden.

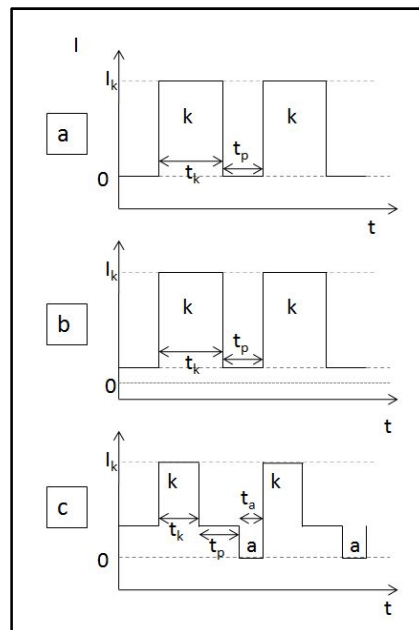


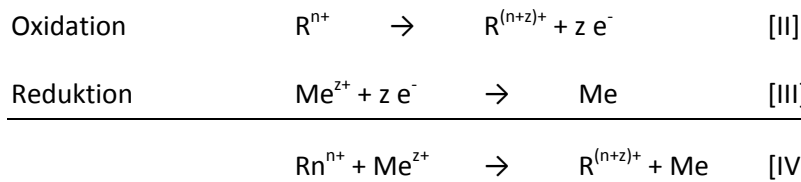
Abbildung 7: Methoden der Pulsstromabscheidung ⁽¹⁹⁾

Bei der laserinduzierten Metallabscheidung handelt es sich um eine relativ neue Methode. Durch die Verwendung eines Lasers kann die Abscheidung beschleunigt werden. Dafür werden folgende Effekte verantwortlich gemacht. Der Laserstrahl bewirkt eine lokale Erwärmung der Elektrode und des Elektrolyten, was stärkere Konvektion und damit auch erhöhten Massentransport zur Folge hat. Die Temperaturveränderung bewirkt nach der Nernst-Gleichung gleichzeitig eine anodische Verschiebung des Gleichgewichtspotentials des Metalls, dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Überspannung, was zu einer Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit führt ⁽¹⁹⁾.

3.1.3.2 Stromlose Metallabscheidung

Bei der stromlosen Metallabscheidung wird auf äußere Stromquellen verzichtet, stattdessen arbeitet man mit einem chemischen Reduktionsmittel ⁽²⁹⁾. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass man damit auch nichtleitende Substrate, wie Polymere, Keramiken oder Gläser beschichten kann. Ein anderer positiver Aspekt ist die sehr homogene Schichtdickenverteilung, die damit erreicht werden kann. Dieses Verfahren wird vor allem zum Vorvernickeln und Vorverkupfern von nichtleitenden Werkstücken verwendet.

Bei der Abscheidung finden zwei Halbreaktionen statt, zunächst wird das Reduktionsmittel an der Werkstückoberfläche unter Elektronenabgabe oxidiert. Die Metallionen scheiden sich, unter Aufnahme der Elektronen dann an der Oberfläche in ihrer elementaren Form ab.



Das Substrat muss vor der Beschichtung mit einer geeigneten Aktivatorlösung vorbehandelt werden, da sonst die Reaktion kinetisch gehemmt ist. Gängige Aktivatoren dafür sind kolloidale oder komplexierte Palladium-Lösungen. Das Palladium adsorbiert dabei an der Substratoberfläche und bildet Metallcluster, welche katalytisch die Abscheidung starten. Ist die Reaktion initiiert, läuft sie autokatalytisch weiter bis das Reduktionsmittel oder die Metallionen im Bad verbraucht sind⁽³⁰⁾.

3.1.4 Galvanisches Element

Eine Batterie besteht aus ein oder mehreren in Serie geschalteten „galvanischen Elementen“ bzw. „galvanischen Zellen“. In einem „galvanischen Element“ wird die gespeicherte chemische Energie in elektrische umgewandelt. Eine Zelle baut sich aus zwei Halbzellen auf. Diese müssen von einander räumlich getrennt, jedoch durch einen Elektronen- und einen Ionenleiter verbunden sein. In jeder dieser Halbzelle, bestehend aus jeweils einer Elektrode in Kontakt mit einem geeigneten Elektrolyten, findet eine elektrochemische Reaktion statt. An der negativen Elektrode, der Anode, handelt es sich dabei um den Oxidationsprozess, Elektronen werden abgegeben. Diese laufen über einen äußeren Stromkreis zur positiven Elektrode, der Kathode, an welcher sie bei der Reduktion verbraucht werden. In der Zelle ist der Ionenstrom durch einen ionenleitenden Separator, eine Membran oder durch eine Salzbrücke gegeben⁽³¹⁾.

Ein bekanntes Galvanisches Element ist das „Daniell Element“, welches 1836 von John Frederic Daniell entdeckt wurde (siehe Abbildung 8). Das „Daniell Element“ besteht aus einem Zinkstab in einer $ZnSO_4$ -Lösung und einem Kupferstab in einer $CuSO_4$ -Lösung⁽²⁾.

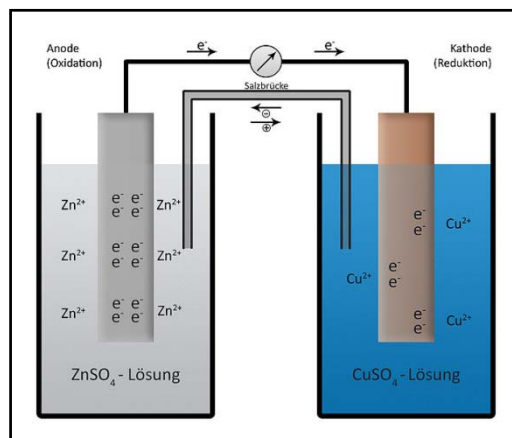


Abbildung 8: Daniell Element⁽³²⁾

Zink hat mit $E_0 = -0,76$ V ein niedrigeres Standardpotential als Kupfer mit $E_0 = +0,34$ V. Daher findet an der Zink-Elektrode die Oxidation, an der Kupfer-Elektrode die Reduktion statt. Die Zellspannung beträgt 1,10 V. Die Reaktion läuft so lange ab, bis sämtliche Kupfer-Ionen aus der Lösung verbraucht sind oder kein Zink mehr für die Oxidation zur Verfügung steht.

Elektrodenreaktionen:

Anode:	Zn	→	$Zn^{2+} + 2e^-$	$E_0 = +0,34$ V (NHE)	[V]
Kathode	$Cu^{2+} + 2e^-$	→	Cu	$E_0 = -0,76$ V (NHE)	[VI]
Zellreaktion	$Zn + Cu^{2+}$	→	$Zn^{2+} + Cu$	$E = 1,10$ V (NHE)	[VII]

3.2 Lithium-Ionen-Batterie

3.2.1 Allgemeines

Eine Batterie ist eine elektrochemische Energiequelle und besteht aus ein oder mehrere in Serie geschaltete galvanische Zellen. Man unterscheidet zwischen primären und sekundären Batterien. Bei primären Zellen handelt es sich um Batteriesysteme, die nach einmaliger Entladung nicht mehr geladen werden können. Bekannte Vertreter sind zum Beispiel das Leclanchè Element ⁽³³⁾, die alkalische Zink-Braunstein-Zelle ⁽³¹⁾ oder die Zink-Luft-Zelle ⁽³⁴⁾.

Bei einem wiederaufladbaren System spricht man von einer sekundären Zelle. Bei der Ladung und Entladung handelt es sich um einen reversiblen Prozess. In diesem Fall finden an jeder Elektrode abwechselnd Oxidation und Reduktion statt. Die übliche Namensgebung der Elektroden mit Anode und Kathode ist hier nicht möglich, da der Begriff Anode über den an der Elektrode stattfindenden Oxidationsprozess, der Begriff Kathode über den an der Elektrode stattfindenden Reduktionsprozess definiert ist. Weil aber eine Elektrode, egal im im Lade- und Entladezustand, immer ein niedrigeres Potential besitzt, wird diese als negative Elektrode, die andere als positive Elektrode bezeichnet. Die kommerziell am weitesten verbreiteten sekundär Batterien sind zum Beispiel der Blei- ⁽³⁴⁾, der Nickel-Cadmium- ⁽³⁵⁾, der Nickel-Metallhydrid- ⁽³⁶⁾ oder der Lithium-Ionen-Akkumulator ⁽³⁷⁾ (siehe Abbildung 9).

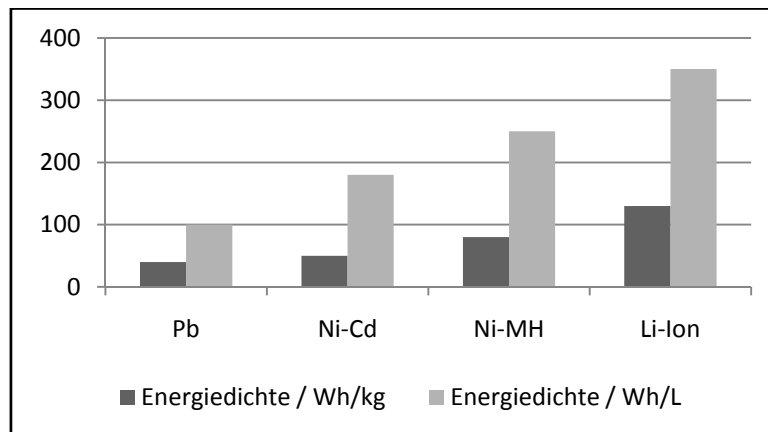


Abbildung 9: Energiedichten unterschiedlicher Batterietypen ⁽³⁸⁾

Die wohl wichtigsten Kenngrößen einer Batterie sind die spezifische Ladung und die spezifische Energie, welche hauptsächlich von den Eigenschaften der Aktivmaterialien abhängen. Die spezifische Ladung (Ah kg^{-1}) beschreibt die Menge an Elektronen, die pro Masseneinheit Aktivmaterial beim Laden bzw. Entladen ab bzw. aufgenommen werden können, welche über das Faraday Gesetz berechnet erhalten wird ⁽³⁹⁾.

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad [17]$$

Für die Graphitinterkalationsverbindung LiC_6 ergibt sich daraus eine spezifische Kapazität von 372 mAh g^{-1} .

Über die spezifische Energie (Wh kg^{-1}) erfasst man den Energieinhalt einer Zelle, welcher in einer Zelle gespeichert ist, sie steigt mit der spezifischen Ladung der beiden Aktivmassen und der Zellspannung. Die Kapazität (Ah) steht für die entnehmbare Ladung aus einer Batterie, sie hängt stark von den Entladebedingungen ab. Dabei ist vor allem darauf zu achten, dass die Entladegeschwindigkeit auf die Kinetik der stattfindenden Reaktionen abgestimmt ist. Das Auftreten von Überspannungen (siehe Kapitel 3.1.2) sollte dabei vermieden werden. Normalerweise sinkt die Kapazität der Zelle mit der Stärke des entnommenen Stroms. Die Ursachen liegen in der Diffusionsüberspannung und in der Konzentrationsüberspannung. Die Reaktanden können nicht schnell genug nachgeliefert werden. Weiters wirken sich auch äußere Einflüsse, wie Temperatur und Druck auf die Kapazität einer Zelle aus. Sinkt die Temperatur, hat das meist auch eine geringere Reaktionskinetik zur Folge. Durch zu schnelles Entladen kann es auch durch Wärmeentwicklung zu einem Energieverlust kommen.

3.3 Aufbau

Eine Batterie besteht im Allgemeinen aus den beiden Elektroden, einem Elektrolyt, einem Batteriegehäuse, einem Separator^{(40) (41)} und den Stromsammlern^{(42) (43)}.

Die Bauarten einer Lithium-Ionen-Batterie werden auf ihre Anwendung abgestimmt. Dabei unterscheidet man hauptsächlich zwischen Knopfzellen und Zellen mit zylindrischer und prismatischer Bauform. Mit Zylindrischen Zellen können höhere Energiedichten, bezogen auf das eingenommene Volumen erzielt werden. Prismatische Zellen können jedoch oft besser auf die räumlichen Anforderungen einer Anwendung angepasst werden⁽⁴⁴⁾. Bei Lithium-Polymer-Batterien ist kein festes Batteriegehäuse notwendig, die Zellen werden in Verbundfolie eingeschweißt. Dadurch und durch die dünnen Elektroden-Stapel ist ein sehr flexibles Zelldesign möglich.

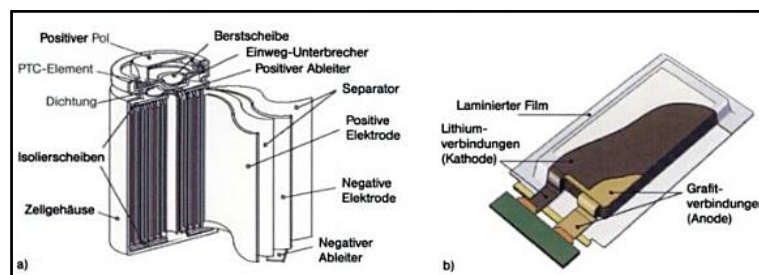


Abbildung 10: Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen⁽⁴⁵⁾

3.3.1 Negative Aktivmassen

Als Aktivmaterial der negativen Elektrode können verschiedene Materialien zum Einsatz kommen. Dabei handelt es sich entweder um Lithium-Speichermaterialien, wie lamellaren Kohlenstoff und Übergangsmetalloxide oder Lithium-Speicherlegierungen, wie $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, welche Lithium-Ionen reversibel aufnehmen und abgeben können.

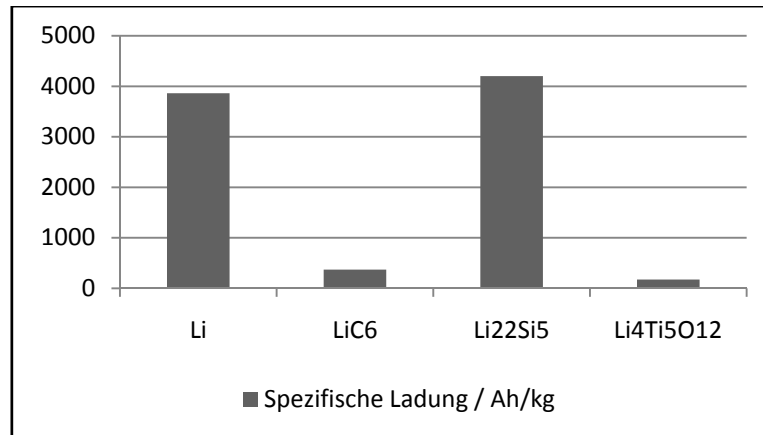


Abbildung 11: Vergleich der spezifischen Ladung und der Ladungsdichte verschiedener Anodenmaterialien ⁽⁴⁴⁾

In den ersten Lade-Entlade-Zyklen einer Zelle kommt es zu großen irreversiblen Kapazitätsverlusten. Grund dafür ist die Ausbildung der SEI (Solid Electrolyte Interface) und die damit verbundenen irreversiblen Verluste an Lithium und Elektrolyt an der Anode ⁽⁴⁶⁾. Die organischen Elektrolyte gehen, aufgrund ihres zu kleinen elektrochemischen Stabilitätsfensters, an der stark reduktiv wirkenden Anode Zersetzungsreaktionen ein und bilden die SEI aus. Dabei handelt es sich um einen Schutzfilm, welcher für Lithium-Ionen permeabel ist, nicht aber für Elektronen und Elektrolytkomponenten, er verhindert somit weitere Korrosion und Verlust an Elektrolyt und Lithium. Diese Deckschichtbildung findet an den meisten negativen Aktivmassen, wie metallischem Lithium, Graphit oder mit Lithium legierenden Elementen statt.

Die SEI besteht aus zwei unterschiedlichen Schichten, direkt an der Grenzfläche befindet sich eine dünne und kompakte Schicht aus anorganischen Zersetzungsprodukten, darauf baut eine dickere und poröse Schicht aus organischen Abbauprodukten auf (siehe Abbildung 12) ⁽⁴⁴⁾.

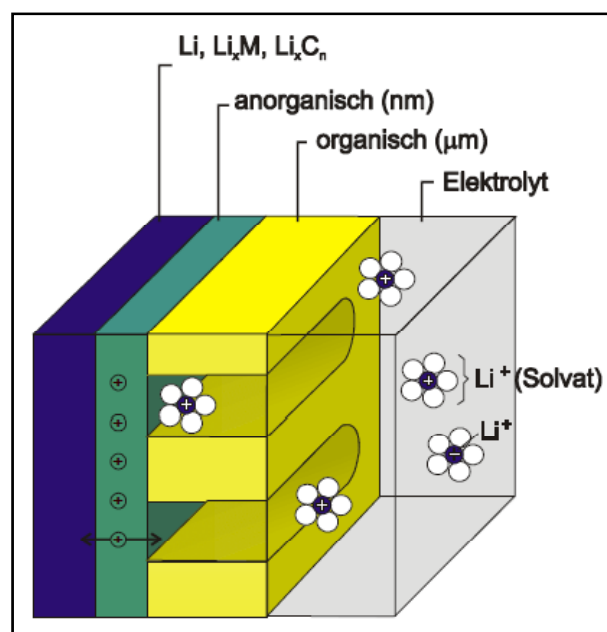


Abbildung 12: SEI-Bildung an der Anode ⁽⁴⁴⁾

3.3.1.1 Graphitinterkalationsverbindungen

Auch wenn Graphit eine wesentlich niedrigere spezifische Ladung als mit Lithium legierende Metalle besitzt, handelt es sich bei Graphitinterkalationsverbindungen um das kommerziell gängigste Material für die negative Aktivmasse einer Lithium-Ionen-Batterie. Grund dafür ist zum einen eine relativ hohe spezifische Ladung und eine bessere Zyklenbeständigkeit als die der meisten mit Lithium legierenden Aktivmassen⁽⁴⁷⁾.

Die Insertion von Lithium-Ionen in Graphit ist ein sehr komplexer Vorgang. Es handelt sich um einen Stufenprozess, zu Beginn der Einlagerung werden nicht alle Schichten des Graphits gleichmäßig besetzt, es liegen gleichzeitig unbesetzte Schichten und Schichten mit hoher Besetzungsdichte vor. Die maximale Beladung des Aktivmaterials ist bei einem Verhältnis 1:6 von Lithium-Ionen zu Kohlenstoff, Graphit besitzt damit eine theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh g^{-1} ⁽⁴⁸⁾.

3.3.1.2 Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Lithiumtitanat (LTO) eignet sich als Anodenmaterial⁽⁴⁹⁾, in Kombination mit z.B. LiMn_2O_4 als Kathode. Die erreichbaren Zellspannungen einer solchen Batterie sind zwar geringer als die von kommerziell gängigeren Typen, die Zelle ist aber dafür sehr sicher, da das Redoxpotential von Lithium nicht in ihrer Arbeitsspannung liegt. Ein weiterer Vorteil dieser Aktivmasse ist, dass sie keine volumetrischen Veränderungen beim Ein- und Auslagern von Lithium durchläuft. Das Arbeitspotential liegt dabei in einem Bereich, in dem die verwendeten Elektrolyte stabil sind, es treten also keine Zersetzungsreaktionen und somit auch keine Aktivmassenverluste auf. Diese beiden Faktoren haben eine sehr gute Zyklenbeständigkeit zur Folge⁽³¹⁾.

Bei der Ladung kann, unter der Bildung von $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$, jede Spinelleinheit drei Lithium-Ionen aufnehmen. Das führt zu einer spezifischen Kapazität von 175 mAh g^{-1} ⁽⁵⁰⁾.

3.3.1.3 Lithium Legierungen

Metalle, welche mit Lithium legieren, können sehr hohe Packungsdichten an Lithium erreichen. Aluminium, Zinn oder Antimon sind dabei sehr vielversprechende Metalle^{(51) (52)}. Von besonderer Bedeutung ist allerdings Silizium, welches mit Lithium die Legierung $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ bildet. Damit können sogar höhere Ladungsdichten als mit metallischen Lithium erreicht werden. Da die Anforderungen, an den Energieinhalt eines Batteriesystems, immer größer werden, handelt es sich bei mit Lithium legierenden Elementen um eine sehr vielversprechende Klasse neuartiger Aktivmaterialien.

Bei der Legierungsbildung nimmt das Metall einen negativen Ladungscharakter an, während die Lithium-Ionen positiv bleiben. Die negativen Metallionen sind größer als ihre Neutralatome, daher ist der Einbau von Lithium in die Metallmatrix mit besonders großen Volumenänderungen von 100-300 % verbunden⁽⁵³⁾. Der stark ausgeprägte ionische Charakter dieser Verbindungen führt dazu, dass die Legierungen sehr porös und brüchig sind. Diese Porosität in Verbindung mit dem mechanischen

Stress, der mit den, beim Lade-, Entladevorgang stattfindenden, Strukturveränderungen einhergeht, ist auch der Grund, warum die Kommerzialisierung von Aktivmassen dieser Art noch nicht gelungen ist⁽⁴⁷⁾.

3.3.2 Positive Aktivmassen

Für die Optimierung einer Batterie muss die negative Aktivmasse mit einem geeigneten positiven Aktivmaterial kombiniert werden. Die Lithium-Ionen werden beim Laden von der positiven Elektrode an die negative abgegeben, beim Entladen werden sie wieder in die positive eingelagert. Es sind verschiedenste Einlagerungsverbindungen bekannt, die diese Funktion übernehmen können, Relevanz besitzen allerdings nur Elemente, wie Übergangsmetalloxide und Chalkogenide⁽⁵⁴⁾.

Grundsätzlich kann man Kathodenmaterialien nach dem Typ ihrer Grundstruktur klassifizieren, man unterscheidet dabei zwischen ein-, zwei- und dreidimensionaler Verbindungen.

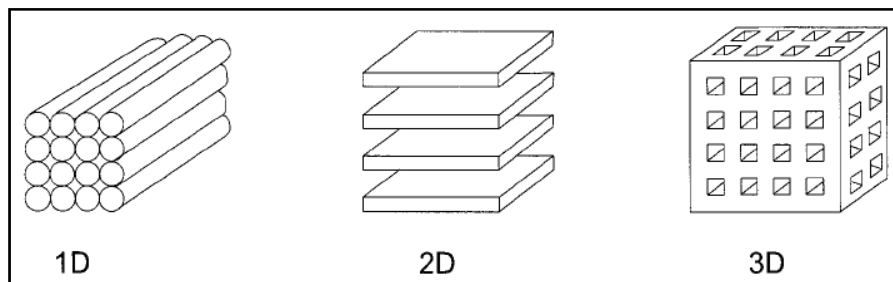


Abbildung 13: Schematische Abbildung von ein-, zwei- und dreidimensionalen Elektrodenmaterialien⁽⁴⁷⁾

Die wohl am weitesten verbreiteten Aktivmaterialien für die Kathode besitzen die Formel LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}$) und weisen eine zweidimensionale Schichtstruktur auf. Auf die wichtigsten Kathodenmaterialien wird in folgenden Kapiteln näher eingegangen.

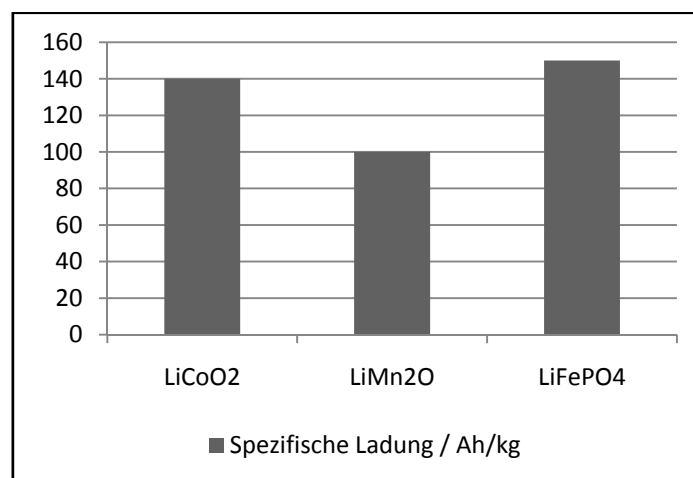


Abbildung 14: Vergleich der spezifischen Ladung verschiedener Kathodenmaterialien⁽⁴⁴⁾

3.3.2.1 *LiCoO₂*

Lithiumcobaltoxid, LiCoO₂, ist das gebräuchlichste Aktivmaterial für die positive Elektrode am Markt.

Das Lithieren bzw. Delithieren von LiCoO₂ ist ein sehr reversibler elektrochemischer Prozess, solange die Stöchiometrie der Verbindung Li_xCoO₂ den Wert $x=0,5$ nicht unterschreitet. Das Material unterliegt beim Überladen sehr starken Kapazitätsverlusten⁽⁵⁵⁾. Statt der spezifischen theoretische Kapazität von LiCoO₂ von 272 mAh g⁻¹ werden nur Werte 130-140 mAh g⁻¹ erreicht⁽⁵⁶⁾.

LiCoO₂ ist aber aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Kobalt und dem damit verbundenen hohen Preis, nicht für große Produktionsmengen geeignet. Gerade für große Zellsysteme, wie sie in der Mobilindustrie benötigt werden, sind andere Übergangsmetalle mit einer besseren Verfügbarkeit, wie Nickel, Eisen oder Mangan, geeignetere Kandidaten für die positive Aktivmasse der Batterie⁽⁵⁵⁾.

3.3.2.2 *LiMn₂O₄-Spinell*

Der LiMn₂O₄-Spinell besitzt eine dreidimensionale Kristallstruktur. Er weist viele gute Eigenschaften auf, wegen welchen er sich hervorragend für die Verwendung als Kathodenmaterial eignet. Mangan ist, im Vergleich zu Kobalt, nicht nur erheblich umweltverträglicher, es besitzt auch eine gute Verfügbarkeit und einen niedrigeren Preis, womit die Kosten vergleichsweise um etwa das Zehnfache reduziert werden können⁽⁵⁷⁾. Die Reversibilität der Ein- und Auslagerung von LiMn₂O₄ ist allerdings weniger zufriedenstellend, genauso wie die relativ niedrige theoretische spezifische Kapazität von 148 mAh g⁻¹.

3.3.2.3 *LiFePO₄*

Ein weiteres vielversprechendes Kathodenmaterial ist Lithiumeisenphosphat. LiFePO₄ ist nicht nur kostengünstig, es weist auch eine gute Umweltverträglichkeit und eine relativ gute theoretische spezifische Kapazität von 170 mAh g⁻¹ auf⁽⁵⁸⁾. Weiters zeigt es beim Laden und Entladen auch nach vielen Lade- und Entladezyklen nur geringe Kapazitätsverluste.

Die Leitfähigkeit von LiFePO₄ ist bei Raumtemperatur mit 10⁻⁹ S cm⁻¹ sehr gering⁽⁵⁹⁾. Um die theoretische spezifische Kapazität von LiFePO₄ vollständig zu nutzen muss man entweder mit erhöhten Temperaturen⁽⁶⁰⁾ oder sehr niedrigen Stromdichten⁽⁶¹⁾ arbeiten.

Diesen Nachteil von Lithiumeisenphosphat konnte durch Carboncoating ausgeglichen werden. Dabei werden die LiFePO₄-Partikel mit einer Kohlenstoffschicht überzogen. Die Leitfähigkeit des Aktivmaterials wird dadurch stark verbessert. Dies macht eine breite Anwendbarkeit von Lithiumeisenphosphat als Elektrodenmaterial möglich⁽⁶²⁾.

3.3.3 Elektrolyt


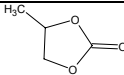
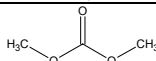
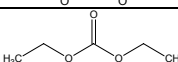
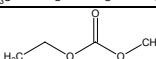
Nicht nur die Aktivmassen, auch der Elektrolyt spielt eine wichtige Rolle für die optimale Arbeitsweise einer Zelle. Er ist für die Ionenleitung zwischen Anode und Kathode verantwortlich. In vielen gängigen Batterietypen finden dabei wässrige Elektrolyte Anwendung. Das elektrochemische Stabilitätsfenster von Wasser ist jedoch relativ klein, seine Zersetzungsspannung liegt bei 1,23 V, was die Arbeitsspannung einer Zelle durch die einsetzende Wasserelektrolyse stark limitiert. Aus diesem Grund und wegen der starken Reaktivität von Lithium mit Wasser werden in Lithium-Ionen Zellen ausschließlich nichtwässrige Elektrolyte eingesetzt⁽⁶³⁾. Die gebräuchlichen Elektrolyte lassen sich in drei Gruppen unterteilen: flüssige nichtwässrige Elektrolyte, Polymerelektrolyte und feste Elektrolyte.

3.3.3.1 Flüssige nichtwässrige Elektrolyte

Einige organische Solventien besitzen im Vergleich zu wässrigen Systemen große Reduktions- und Oxidationsstabilität und einen breiten Temperaturbereich, in dem sie in flüssiger Phase vorliegen (siehe Tabelle 1).

In Fragen der Sicherheit stellen allerdings die Toxizität und die leichte Entflammbarkeit dieser organischen Solventien Probleme dar.

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Lösemittel⁽⁶⁴⁾

	Struktur	T _m / °C	T _b / °C	ε (25 °C)
EC		36,4	248,0	89,78
PC		-48,8	242,0	64,92
DMC		4,6	91,0	3,107
DEC		-74,3	126,0	2,805
EMC		-53,0	110,0	2,958

Als Leitsalz verwendet man lithiumhaltige, anorganische Verbindungen. Die größte Steigerung der Leitfähigkeit würden Lithium-Salze mit einem kleinen Anion, wie z.B. LiCl, ermöglichen. Diese lösen sich aber aufgrund ihrer starken Gitterenergien schlecht in den organischen Lösungsmitteln⁽³¹⁾. Daher werden Verbindungen mit einem großen Anion eingesetzt, die adäquatere Dissoziationskonstanten besitzen, wie LiPF₆, LiClO₄ und LiBF₄⁽⁶⁵⁾. Allerdings führt die Solvatisierung dieser großen Anionen zu einem starken Anstieg der Viskosität der Lösung, was wiederum die Ionenbeweglichkeit und damit auch die Leitfähigkeit einschränkt⁽⁶⁶⁾. Hohe Dielektrizitätskonstanten eines organischen Lösungsmittels gehen mit einer hohen Viskosität einher. Daher ist es unausweichlich, mit Mischelektrolyten zu arbeiten. Dieser besteht aus einer Komponente mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC), und einer Komponente mit niedriger Viskosität, wie Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC)⁽³¹⁾.

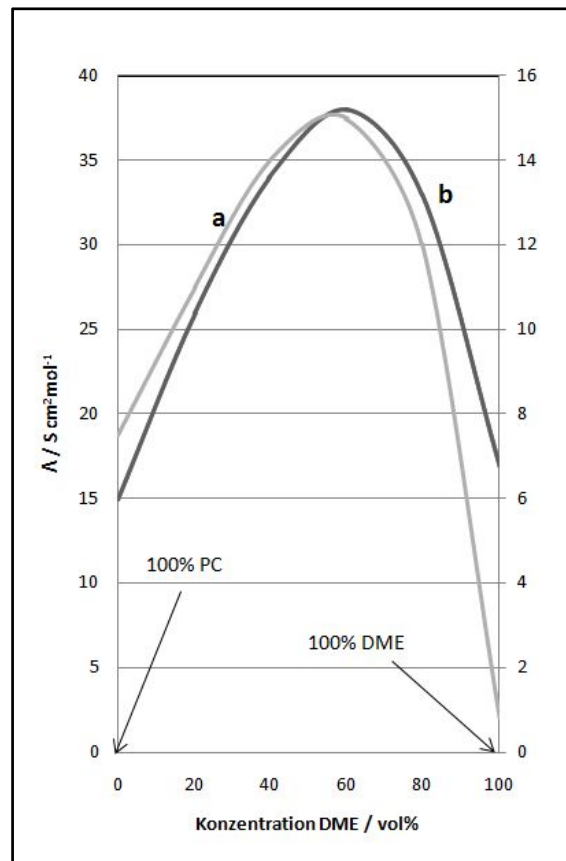


Abbildung 15: Molare Leitfähigkeit von LiClO_4 in PC/DME-System; a: $0,1 \text{ mol-L}^{-1}$; b: $1,0 \text{ mol-L}^{-1}$ ⁽⁶⁷⁾

Zusätzlich wird dem Elektrolyt oft noch ein Additiv, wie zum Beispiel Vinylencarbonat (VC) ⁽⁶⁸⁾, zugegeben, welches bei der SEI-Bildung einen Polymerfilm an der Elektrodenoberfläche ausbildet, der nach vollständiger Ausbildung weitere Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten weitgehend unterdrückt und damit auch irreversible Kapazitätsverluste beim Zyklieren der Zelle reduziert ⁽⁶⁸⁾.

3.3.3.2 Polymerelektrolyte

Die Verwendung eines Polymerelektrolyten bringt einige Vorteile mit sich. Beispielsweise ist die Gefahr des Ausrinnens der Zelle nicht mehr gegeben. Dadurch kann auf schwere Batteriegehäuse verzichtet werden, was die Energiedichte der Zelle erhöht. Des Weiteren eröffnet die Flexibilität des Materials auch neue Möglichkeiten bezüglich des Zelldesigns und der Verarbeitung. Große Nachteile dieser Art von Elektrolyten bestehen aus den schlechten Ionenleitfähigkeiten der Polymere und den großen Übergangswiderständen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ⁽³¹⁾.

Bei einem Elektrolyttypen dieser Art, dem sogenannten „trockenen Polymerelektrolyten“, handelt es sich um ein hochmolekulares, polares Polymer mit einem gelösten Leitsalz. Der wohl bekannteste Vertreter ist ein Komplex aus einem Lithiumsalz und Polyethylenoxid (PEO) ⁽⁶⁹⁾. Der große Nachteil dieses Materials liegt in seiner Leitfähigkeit, welche erst bei erhöhten Temperaturen ab etwa $60 \text{ }^\circ\text{C}$ genügend hohe Werte annimmt ⁽⁷⁰⁾. Außerdem muss man darauf achten, möglichst amorphes PEO zu verwenden, da die Ionenleitung von kristallinen Domänen blockiert wird ⁽⁷¹⁾.

Eine bei weitem höhere Ionenleitfähigkeit weisen „Gel-Elektrolyte“ auf. Bei dieser Art von Elektrolyt wird Leitsalz in einer polaren Flüssigkeit gelöst, die mechanische Stabilität wird durch die Zugabe des Polymers, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid oder Polyacetonitril erreicht⁽³¹⁾.

3.3.3.3 Feste Elektrolyte

Bei festen Elektrolyten handelt es sich um ionenleitende Festkörper mit kristalliner oder amorpher Grundstruktur, wie $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ⁽⁷²⁾ oder $\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_{2,94}$ ⁽⁷³⁾. Die Lithium-Ionenleitung erfolgt dabei über Defekte des Kristallgitters. Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Mechanismen, dem „Vacancy-Mechanismus“, dabei erfolgt die Wanderung der Ionen über Schottky-Defekte, Leerstellen im Kristallgitter, und dem „Interstitial-Mechanismus“, wobei sich die Ionen auf Frenkel-Defekten, Zwischengitterplätzen in der Kristallstruktur, bewegen⁽⁷⁴⁾.

Die gute elektrische, chemische und mechanische Stabilität dieser Elektrolyte machen sie zu einer attraktiven Alternative zu herkömmlichen Systemen, vor allem für Hochleistungsanwendungen.

Um den Widerstand des Elektrolyten zu minimieren, ist es notwendig die Schichtdicke des Elektrolyten so gering wie möglich zu halten. Sie soll dabei im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu maximal mehreren Mikrometern liegen. Die Optimierung von Dünnschichtverfahren spielt daher in der Entwicklung eines geeigneten Festkörperelektrolyten eine große Rolle⁽⁷⁵⁾.

4 Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein neuartiger Stromsammler für die Anode einer Lithium-Ionen-Batterie charakterisiert und modifiziert. Es handelt sich dabei um ein verkupfertes Polymervlies aus Polyethylenterephthalat (PET). Das Polymer wird zuerst stromlos mit Kupfer vormetallisiert. Die Verstärkung der Metallschicht erfolgt galvanisch. Die dreidimensionale Struktur des Stromsammlers soll die Anwendbarkeit von Aktivmaterialien, wie Silizium, mit großen Volumenveränderungen während des Ladens und Entladens verbessern, indem er als „Puffer“ für deren Ausdehnungen dient. Weiters soll das Kupfervlies durch seine große Oberfläche die schlechte Leitfähigkeit von Silizium zu einem großen Teil kompensieren.

Das Vlies wurde zunächst als Stromsammler mit unterschiedlichen Aktivmaterialien elektrochemisch charakterisiert. Bei den dabei eingesetzten Messmethoden handelt es sich um Zyklovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung.

Weiters wurde versucht das Kupfervlies, durch das Auftragen einer großoberflächigen Kupferschicht, zu optimieren. Dadurch sollten die Haftung des Aktivmaterials auf dem Stromsammler und auch der Kontakt an der Grenzfläche gezielt verbessert werden. Dafür wurden galvanische und stromlose Beschichtungsmethoden angewendet. Die Arbeitsvorschriften und Resultate sind in Kapitel 4.1 zu finden.

Auch hier erfolgte die Charakterisierung des Stromsammlers mit Hilfe von Zyklovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung. Zum Vergleich wurden dieselben Untersuchungen auch auf herkömmlicher Kupferfolie als Stromsammler durchgeführt. Die Ergebnisse, die dabei erhalten wurden, sind in Kapitel 4.2 zu finden.

4.1 Kupferbeschichtung

Das Ziel der Kupferabscheidungen war es eine möglichst raue und großoberflächige Kupferschicht gleichmäßig auf die Fasern des Vlieses aufzutragen. Dabei wurden eine stromlose und eine galvanische Beschichtungsmethode angewandt. Dafür wurde das reine Polymervlies zuerst stromlos vormetallisiert (siehe Kapitel 4.1.2). Darauf wurde direkt im Anschluss die strukturierte Kupferschicht aufgebracht (siehe Kapitel 4.1.3 und Kapitel 4.1.4).

Um die Korrosion des Metalls auf dem Vlies zu verhindern, wurden die Proben nach der Beschichtung mit einem Oxidationsschutz behandelt. Es wurde dafür 1,2,3-Benzotriazol verwendet ⁽⁷⁶⁾. Es bildet einen dünnen Schutzfilm an der Kupferoberfläche aus, der eine Korrosionsbarriere darstellt.

Es wurde dafür eine 0,06-0,2 %ige wässrige Lösung hergestellt. Diese wurde auf ca. 60 °C erhitzt. Der Film bildet sich auf dem Werkstück mittels eines einfachen Tauchverfahrens nach etwa 60 sec aus.

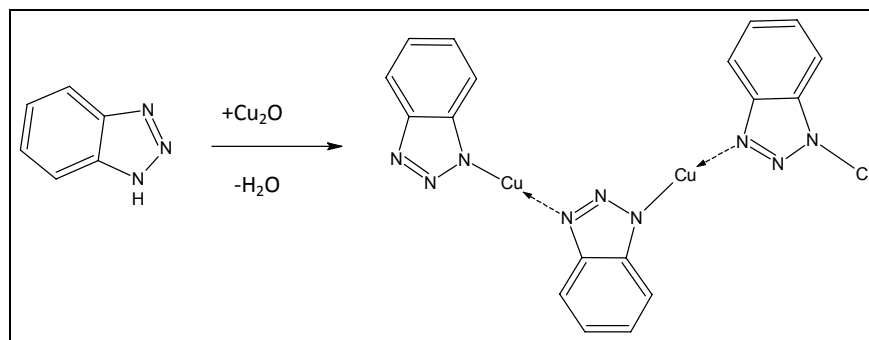


Abbildung 16: Reaktion von 1,2,3-Benzotriazol ⁽⁷⁶⁾

4.1.1 Kupferoberflächenbestimmung

Die Bestimmung der Oberfläche des verkupferten Vlieses stellt aufgrund seiner verwebten Struktur eine Herausforderung dar. Es wurde dafür eine elektrochemische Methode gewählt. Diese beruht auf der Tatsache, dass Thallium bei einer Unterpotentialabscheidung an Kupfer eine Monolage auf dessen Oberfläche ausbildet ^{(77) (78)}.

Unterpotentialabscheidung ist eine Methode, bei der ein Fremdmittel auf einem metallischen Substrat abschieden wird. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallen können dabei stärker oder schwächer ausgeprägt sein, als die zwischen Atomen gleicher Spezies. Ist die Bindung stärker, erfolgt die Ausbildung der ersten Lage bei Potentialen über dem Gleichgewichtspotential für die Abscheidung, dies nennt man Unterpotentialabscheidung (UDP) ⁽²²⁾. Die Zyklovoltammetrie eignet sich gut zur energetischen Untersuchung dieses Phänomens.

Bei der Messmethode erfolgt zuerst die Abscheidung von Thallium auf Kupfer ⁽⁷⁹⁾ bei einem Potential von -0,8 V vs. SCE. Anschließend wird das Thallium durch anodisches Scannen hin zu positiveren Spannungen wieder gelöst. Durch Aufzeichnen des Stroms gegen die Spannung wird dabei eine

„Stripping-Kurve“ erhalten. Es ergeben sich für das Lösen des Bulks bei einem niedrigeren und das Lösen des Monolayers bei einem höheren Potential charakteristische, voneinander getrennte Peaks bei Spannungen von ca. $-0,75\text{ V vs. SCE}$ und $-0,5\text{ V vs. SCE}$ ⁽⁸⁰⁾. Durch Ermittlung der Ladung, welche beim Lösen des Monolayers frei wird, kann auf die Kupferoberfläche rückgerechnet werden.

4.1.1.1 Versuchsdurchführung

Die Bestimmung wird in einem wässrigen Elektrolyten mit folgender Zusammensetzung durchgeführt:

- Natriumsulfat Na_2SO_4 (Aldrich®); 1 M
- Thalliumnitrat TlNO_3 (Fluka®); 1 mM

Die Messungen werden mit einem Potentiostat Galvanostat AUTOLAB™ PGSTST128N von ECO CHEMIE® mit der Software GPES® durchgeführt. Dafür wird eine Glaszelle mit 5 Schliffhälsen verwendet. Für die Messung wird eine Dreielektrodenanordnung gewählt. Als Gegenelektrode dient eine Platinnetzelektrode, als Referenzelektrode eine Kalomel-Elektrode $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2^{2+}$ in 4,2 M KCl. Das Substrat wird in der Mitte der Glaszelle angebracht. Referenz- und Gegenelektrode werden in einem Abstand von etwa 2 cm zum Substrat platziert. Die Lösung muss vor der Verwendung mit einem Inertgas, wie zum Beispiel Stickstoff oder Argon für 15 min zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs gespült werden. Dafür werden zusätzlich noch eine Gaszufuhr und ein Blasenähler zur Kontrolle des Gasflusses angebracht. Die Versuchsdurchführung erfolgt in einem Faraday Käfig, damit die relativ kleinen Ströme der Stripping-Kurve nicht durch äußere Signale überlagert werden.

Man wählt in der GPES®-Software die Methode „*linear sweep normal*“. Als Startpotential werden $-0,8\text{ V vs. SCE}$ eingestellt, dieses Potential wird für 90 Sekunden konstant gehalten. Danach wird von $-0,8\text{ V vs. SCE}$ zu $-0,3\text{ V vs. SCE}$ mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ anodisch gescannt, wobei die Stripping-Kurve detektiert und aufgezeichnet wird. Dieser Vorgang wird für jedes Probenstück viermal wiederholt, um einen repräsentativen Mittelwert aus den Messdaten zu erhalten.

Nach mehreren Testreihen wurde dem Elektrolyt ein Oberflächenaktiver Stoff, SOPROPHOR™ FLK, ein Kaliumpolyarylphenyletherphosphat, zugegeben. Dies hat zur Folge, dass die Auflösung der Stripping-Peaks verbessert wird. Einige Studien bezüglich der UDP von Thallium haben bereits erwiesen, dass eine oberflächenaktive Substanz die Oberflächenspannung des Elektrolyten herabsetzt und damit die Benetzung der Elektrode und damit die elektrochemische Grenzflächenreaktionen verbessert^{(81) (82)}. Die besten Resultate wurden mit einer Zugabe von zwei Tropfen des Tensids pro ca. 50 ml Elektrolyt erreicht.

Zur Validierung der Methode wurden Kupferproben mit unterschiedlichen Rauigkeiten, und somit auch unterschiedlich großen Oberflächen, gewählt. Die resultierenden Ergebnisse zeigten den gewünschten Trend, mit steigender Rauigkeit des Substrates stieg auch die gemessene Oberfläche. Es ist allerdings festzuhalten, dass es sich bei den damit bestimmten Ergebnissen nicht um Absolutwerte handelt, sie aber die richtige Größenordnung besitzen. Daher sind die Werte eher für den Vergleich unterschiedlicher Substrate und zur Bestimmung der Oberflächenvergrößerung nach

der Beschichtung heranzuziehen. Sie stellen aber nicht die tatsächlich exakte Oberfläche der Kupferprobe dar.

4.1.1.2 Auswertung der Messkurven

Abbildung 17 zeigt eine typische Messkurve für die Kupferoberflächenbestimmung eines relativ glatten Substrates. Dafür wurde eine Kupferfolie von Aldrich®, mit einer Dicke von 0,025 mm verwendet. Der Peak bei negativeren Potentialen beschreibt dabei das Lösen des Bulks, der Peak bei -0,5 V vs. SCE entspricht dem Lösen des Thallium-Monolayers.

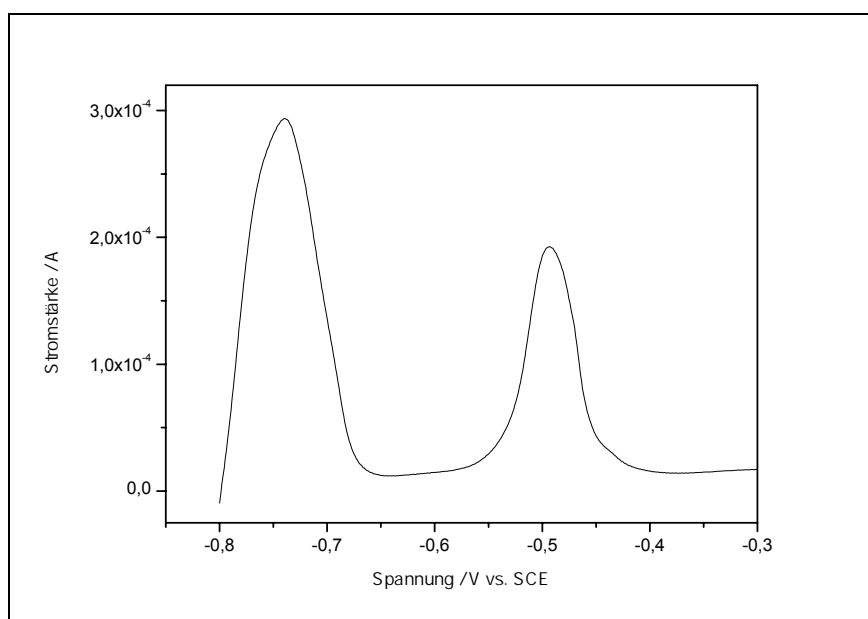


Abbildung 17: Messkurve für die Kupferoberflächenbestimmung

Durch Integration des Peaks bei -0,5 V erhält man die Fläche unter der Kurve mit der Einheit V·A. Diesen Wert kann man mithilfe der Spannungsvorschubgeschwindigkeit in die Ladung, die beim Lösen des Peaks frei wird, umgerechnet werden.

Um einen Thallium-Monolayer auf einem Quadratcentimeter Kupfer auszubilden wird eine Ladung Q_{TI} von $112 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ benötigt⁽⁷⁹⁾, umgekehrt wird diese beim Lösen der Monolage frei. Damit kann die erhaltene Ladung nun durch einfache Division auf die relative Kupferoberfläche rückgerechnet werden.

$$A = \frac{Q_{\text{errechnet}}}{Q_{\text{TI}}} \quad [18]$$

4.1.2 Stromlose Vormetallisierung

Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Abscheidebäder für die Vormetallisierung wurden zunächst titrimetrisch bestimmt und anschließend auf den passenden Wert eingestellt.

4.1.2.1 Bestimmung der Kupferkonzentration

Die Kupferkonzentration der Elektrolytlösung wird über eine iodometrische Titration bestimmt.

Dafür werden folgende Chemikalien benötigt:

- Schwefelsäure konz. (ROTH®); >95%
- Natriumthiosulfat (Titrisol®); 0,1 N
- Kaliumiodid (Sigma Aldrich ®)
- Stärkelösung (Fluka®); 1%ig

Für die Titration werden zunächst 10 ml der Elektrolytlösung entnommen. Dieser werden 2 ml konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Anschließend wird die Lösung mit deionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Nach gutem Mischen werden 2-5 g Kaliumiodid gelöst und 2-3 ml der Stärkelösung zugegeben. Die Lösung färbt sich durch folgende Reaktion dunkelbraun.



CuI fällt als weißlich, gelber Niederschlag aus. Das entstehende Iod wird durch die Zugabe mit Natriumthiosulfat laufend aus der Reaktion entfernt, so dass das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben wird.



Man titriert bis sämtliches Iod aus der Lösung verbraucht ist, was durch einen milchig weißen Farbumschlag indiziert wird⁽⁸³⁾.

Der Verbrauch von 1 ml Natriumthiosulfatlösung entspricht 6,3546 mg Kupfer in der Lösung. Die Kupferkonzentration in $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ wird folgendermaßen berechnet:

$$c_{\text{Cu}} = \text{Verbrauch Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 [\text{ml}] \cdot 0,63546 \quad [19]$$

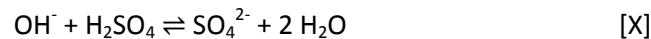
4.1.2.2 Bestimmung der NaOH- und der Formaldehydkonzentration

Die Konzentration von NaOH- und Formaldehyd kann in einem Schritt durch eine Säure-Base-Titration bestimmt werden.

Benötigte Chemikalien:

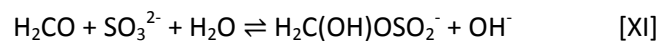
- Schwefelsäure (Titrisol®); 0,5 N
- Natriumsulfit (Sigma®); 126 g·l⁻¹

10 ml der Elektrolytlösung werden entnommen und mit deionisiertem Wasser auf 80 ml aufgefüllt. Die Lösung wird mit einem Magnetrührer gerührt. Während der Titration wird der pH-Wert mit Hilfe eines pH-Meter METTLER TOLEDO® Education Line EL20 verfolgt. Man titriert mit der Schwefelsäure bis zu pH 10,5. Aus dem Verbrauch (Verbrauch 1) lässt sich die Konzentration an Natriumhydroxid bestimmen (siehe Formel 20).



$$c_{\text{NaOH}} [\text{g} \cdot \text{L}^{-1}] = \text{Verbrauch 1 } \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{ml}] \cdot 2,0 \quad [20]$$

Die Bürette wird anschließend wieder mit der 0,5 N Schwefelsäure auf null gestellt. Der Lösung werden 10 ml der Natriumsulfitlösung zugegeben. Das Formaldehyd reagiert mit dem Sulfit zu Formaldehydbisulfit unter Bildung von Hydroxid-Ionen⁽⁸⁴⁾.



Im Anschluss wird die Lösung mit der Schwefelsäure ebenfalls auf pH 10,5 titriert. Der Verbrauch (Verbrauch 2) kann direkt in die Konzentration an Formaldehyd umgerechnet werden (siehe Formel 21).

$$c_{\text{H}_2\text{CO}} [\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}] = \text{Verbrauch 2 } \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{ml}] \cdot 3,7 \quad [21]$$

4.1.2.3 Vorverkupfern des PET-Vlies

Zum verkupfern des PET-Vlieses wurde der Elektrolyt Enplate™ CU 872 von der Fa. Enthone® verwendet.

Tabelle 2: Zusammensetzung des Elektrolyt Enplate™ CU 872

	Sollkonzentration / g·l ⁻¹	Sollkonzentration / ml·l ⁻¹
Kupfersulfat	10	-
Natriumhydroxid	8	-
Formaldehyd	-	11

Zur Vorbehandlung des Vlieses wurde der Cleaner Envision™ DPS Conditioner 5625 und die Aktivatorlösung Udique™ 879 W von der Fa. Enthone® herangezogen. Bei dem Aktivator handelt es sich um eine salzsaure Lösung aus Palladiumchlorid und Zinnchlorid.

Das Verfahren für die Kunststoffbeschichtung ist in Tabelle 3 aufgelistet:

Tabelle 3: Verfahrensschema für die Vormetallisierung

Schritt	Verfahrensschritt	Dauer / min	Temperatur / °C
1	Cleaner	5	65
	Spülen	1	RT
2	Dekapieren	1	RT
3	Aktivator	1	40
	Spülen	1	RT
4	Beschleuniger	1	60
	Spülen	1	RT
5	Beschichtung	4,5	55
6	Korrosionsschutz	1	60

Die Oberfläche des Vlieses wird zuerst nach oben genannten Verfahren im Cleaner entfettet. Dekapiert wird mit Salzsäure der Konzentration $300 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$. Bei diesem Schritt wird eine dünne Oberflächenschicht des Vlieses abgeätzt, um die Haftung der Metallschicht zu verbessern. Nach dem Spülen wird das Polymer in der $\text{PdCl}_2/\text{ZnCl}_2$ -Lösung aktiviert. Man erkennt deutlich eine bräunliche Färbung des Gewebes, die durch die Adsorption des Palladiums entsteht. Das Palladium liegt dabei allerdings noch gebunden an einer Ligandenhülle vor⁽³⁰⁾.



Die Beschleunigerlösung, es handelt sich dabei um 5%ige Zitronensäure, entfernt diese Ligandenhülle und erleichtert damit die Abscheidung des Kupfers. Als Korrosionsschutz wird 1,2,3-Benzotriazol verwendet (siehe Kapitel 4.1).

Es ist hier sehr wichtig mit sauberen Gefäßen zu arbeiten. Vor allem beim Elektrolyten ist darauf zu achten, dass die Gefäße metallkeimfrei sind, um ein autokatalytisches Abscheiden des Kupfers in der Lösung, also das „Kippen“ des Bades zu verhindern. Daher sollten die Behältnisse vor Verwendung mit einer Säure, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, gebeizt werden.

4.1.2.3.1 Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche

Um eine bessere Adhäsion der Metallschicht mit dem Vlies zu erreichen, wurden des Weiteren zwei Methoden zur Vorbehandlung des Polymers getestet. Dabei handelt es sich einmal um eine Modifikation der Oberfläche mit Kaliumpermanganat, KMnO_4 , und einmal mit Ozon, O_3 , während der Bestrahlung mit UV-Licht. Dabei sollen durch Oxidation Ankergruppen an der Oberfläche des Polymers geschaffen werden, die die Haftung des Metalls am Kunststoff verstärken sollen.

Bei der Vorbehandlung mit Kaliumpermanganat wurden zwei verschiedene Lösungen verwendet ⁽⁸⁵⁾ (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Konzentrationen der KMnO_4 -Lösungen

Lösung 1	
$c_{\text{KMnO}_4} / \text{M}$	$c_{\text{HNO}_3} / \text{M}$
0,17	1,24
Lösung 2	
$c_{\text{KMnO}_4} / \text{M}$	$c_{\text{HCl}} / \text{M}$
0,25	0,5

Die Lösungen wurden auf 65 °C erhitzt. Das Vlies wurde unter Rühren 30-60 min damit vorbehandelt. Das Polymer verfärbte sich bräunlich. Darauf folgten die Verfahrensschritte 1-6 der Vormetallisierung (siehe Tabelle 3). Nach dem Dekapieren wurde die dunkle Verfärbung wieder entfärbt.

Für die Ozonbehandlung wurde der Ozongenerator GSF 025.2 verwendet. Die Oxidation des Vlieses erfolgte unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe EFOS® Novacure N 2000-A in einer passenden Kammer unter kontinuierlichem Ozonfluss ⁽⁸⁶⁾.

Der Ozonfluss wurde auf $50 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ eingestellt, die Leistung der UV-Lampe wurde zwischen $500\text{-}1500 \text{ mW cm}^{-2}$ mit einer Wellenlänge von 250 nm eingestellt, die Behandlungsdauer von 10-30 min variiert. Hier wurde keine farbliche Veränderung des Polymers beobachtet. Darauf folgten ebenfalls die Verfahrensschritte 1-6 der Vormetallisierung (siehe Tabelle 3).

Beide Vorbehandlungsmethoden führten unter diesen Bedingungen zu keinen guten Ergebnissen. Vor allem bei der Vorbehandlung mit KMnO_4 konnte keine vollständige Metallisierung der Proben erzielt werden (siehe Abbildung 18). Auffallend war, dass der Aktivierungsschritt nicht zu der bräunlichen Verfärbung des Vlieses führte, die bei den nicht vorbehandelten Proben zu beobachten war. Das deutet darauf hin, dass die Adsorption des Palladiums an der modifizierten Oberfläche nicht optimal verläuft, dies wirkt sich negativ auf die Abscheidung des Kupfers aus. Die aus den Vorbehandlungen resultierenden Veränderungen der Oberfläche wurden analytisch nicht genauer untersucht. Um die Aktivatorlösung auf die Eigenschaften des Substrats abstimmen zu können, sollten dessen Oberflächeneigenschaften genau bekannt sein. Es ist also nicht zu eindeutig auszuschließen, dass diese Methoden zu keiner Verbesserung führen würden, es müssten allerdings die Bäder auf die neuen Oberflächengruppen abgestimmt werden. Dafür sollten weiterführende Untersuchungen bezüglich der Oberflächenveränderungen durchgeführt werden.



Abbildung 18: Abscheidung auf Vlies mit Vorbehandlung mit KMnO_4 , links: Lösung1, 60 min; Mitte: Lösung1, 30 min; rechts: Lösung 2, 30 min

4.1.3 Galvanische Kupferbeschichtung

Für die galvanische Kupferbeschichtung wurde eine Methode gewählt, die zu einer Erhöhung der Oberfläche mit sehr regelmäßiger Strukturierung führt. Es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei dem Wasserstoffbläschen als dynamisches Templat für die Metallabscheidung^{(87) (88)} dienen. Daraus resultiert eine Art Metallschaum, der eine dünne Schicht an der Oberfläche ausbildet (siehe Abbildung 19).

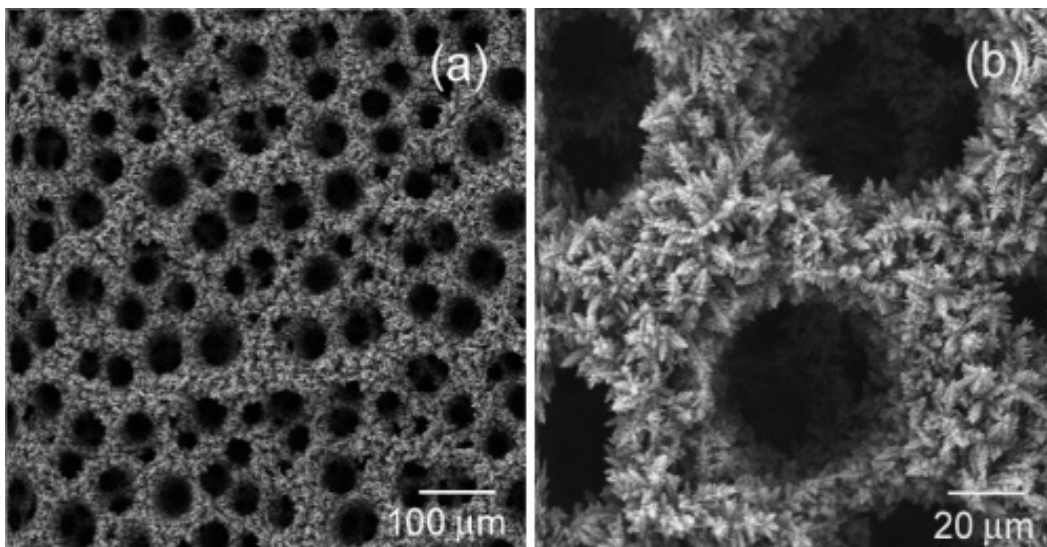


Abbildung 19: dreidimensionale Struktur der Kupferbeschichtung⁽⁸⁷⁾

Diese dreidimensionale Struktur sollte nicht nur die volumetrischen Veränderungen des Aktivmaterials puffern, sondern auch einen größeren Kontakt an der Grenzfläche zum Stromsammler gewährleisten, was die Elektronentransferreaktion erleichtern soll.

Bei dieser Methode wird mit sauren Elektrolyten gearbeitet. An der zu beschichtenden Elektrode stehen die Reaktionen der Kupferabscheidung und der Wasserstoffentwicklung in Konkurrenz. Die Wasserstoffbläschen haften zunächst an der Elektrodenoberfläche an, sie übernehmen dabei die

Funktion eines Templats, das Kupfer scheidet sich entlang der Bläschen ab. Die Größe der Poren ist von denen der Wasserstoffbläschen abhängig. Die Morphologie des Films kann somit mittels zwei Faktoren gesteuert werden. Einerseits durch die Variation der Kupfersalz- und Säurekonzentration, andererseits durch die Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffes, wie Essigsäure (CH_3COOH). Dieser stabilisiert die kleinen Bläschen und hemmt die Koaleszenz indem er die hydrophoben Kräfte, die diese antreiben, reduziert.

4.1.3.1 Versuchsanordnung

Die Kupferschicht wird auf das bereits vormetallisierte PET-Vlies aufgetragen. Für die Versuchsdurchführung wurde mit einem Potentiostat Galvanostat AUTOLAB™ PGSTAT100 von ECO CHEMIE BV® durchgeführt. Um die erforderlichen Stromdichten zu erreichen, wurde zusätzlich ein 10 A Current Booster™ BSTR10A von ECO CHEMIE BV® angeschlossen. Als Gegenelektroden wurden zwei Platinelektroden im Abstand von ca. 1,5 cm beidseitig des Kupfersubstrates platziert. Es wurde mit Stromdichten von $2,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $1,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit einer Abscheidedauer von 5 sek gearbeitet. Die Beschichtung erfolgte in einem stationären Elektrolyt ohne erzwungene Konvektion. Die Zusammensetzungen der verwendeten Elektrolyte sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Elektrolytzusammensetzungen für die galvanische Kupferabscheidung

Elektrolyt	$c_{\text{CuSO}_4} / \text{M}$	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{M}$	$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} / \text{M}$
1	0,2	0,5	-
2	0,4	1,0	-
3	0,8	1,5	-
4	0,8	1,5	0,5

4.1.3.2 Ergebnisse

Die optische Untersuchung der abgeschiedenen Metallschicht erfolgte über ein Rasterelektronenmikroskop JEOL™ JSM-5410. Die eingestellten Messparameter sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Messparameter des Rasterelektronenmikroskopes

Parameter	Größe
Working Distance	10
Beschleunigungsspannung	5 kV
Load Current	25-30 μA
Spot size	8

Folgende Abbildungen zeigen die Oberfläche der beschichteten Vliese.

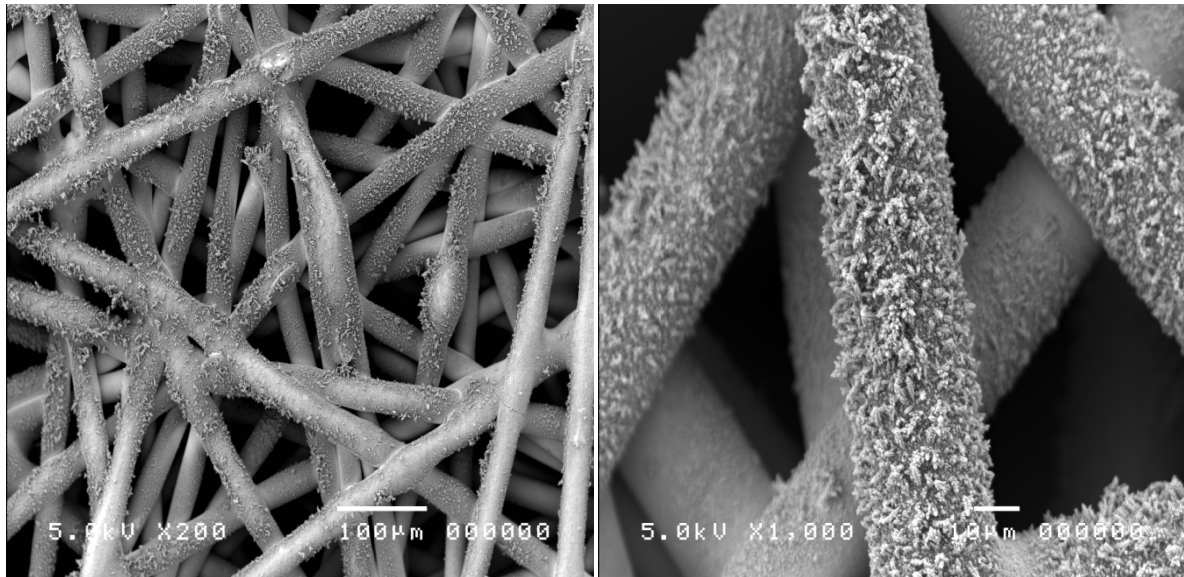


Abbildung 20: Cu-Abscheidung bei $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 1

Die Kupferabscheidung ist in Abbildung 20 nicht sehr homogen, es wurde auch nicht die gewünschte Strukturierung erhalten. Es ist eine deutliche Dendritenbildung zu erkennen. Erst bei stärkerer Vergrößerung sieht man eine etwas gleichmäßigere Beschichtung. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Proben, die in Elektrolyt 2 und Elektrolyt 3 beschichtet wurden, sieht man, dass hier die Kupfersulfat- und die Schwefelsäurekonzentration zu gering waren, um eine homogenere Oberflächenbeschichtung zu erreichen.

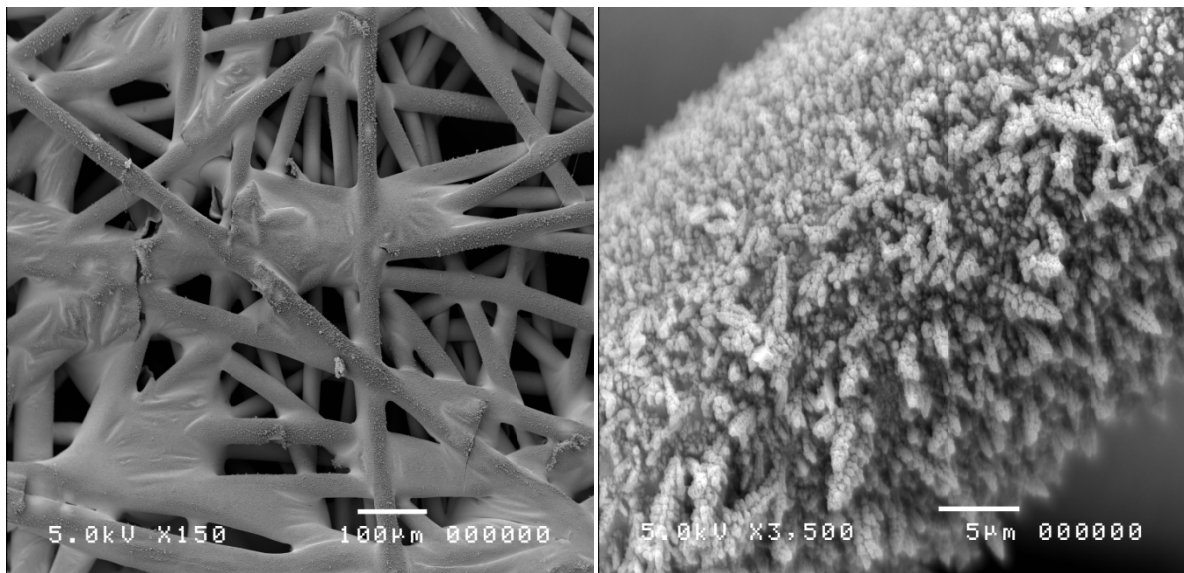


Abbildung 21: Cu-Abscheidung bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 1

In Abbildung 21 erkennt man, dass die Kupferabscheidung bei der niedrigeren Stromdichte von $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ wesentlich schlechter funktioniert hat. Es ist hauptsächlich ein Zuwachsen der Fasern zu beobachten. Einzelne Kupferdendriten sind erst bei einer sehr starken Vergrößerung beobachtbar.

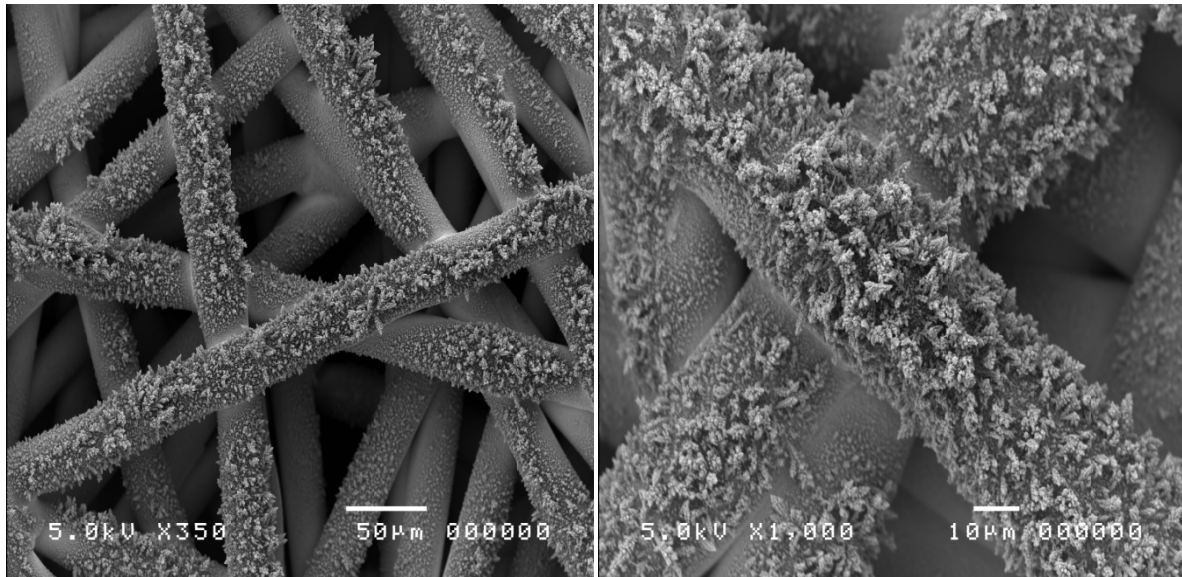


Abbildung 22: Cu-Abscheidung bei $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 2

Abbildung 22 zeigt die Kupferabscheidung aus Elektrolyt 2 bei einer Stromdichte von $2,0 \text{ A cm}^{-2}$. Die Beschichtung hat hier bei einer höheren Badkonzentration eindeutig besser funktioniert als aus Elektrolyt 1. Allerdings erfolgte hier auch nicht die Bildung der gewünschten Porenstruktur.

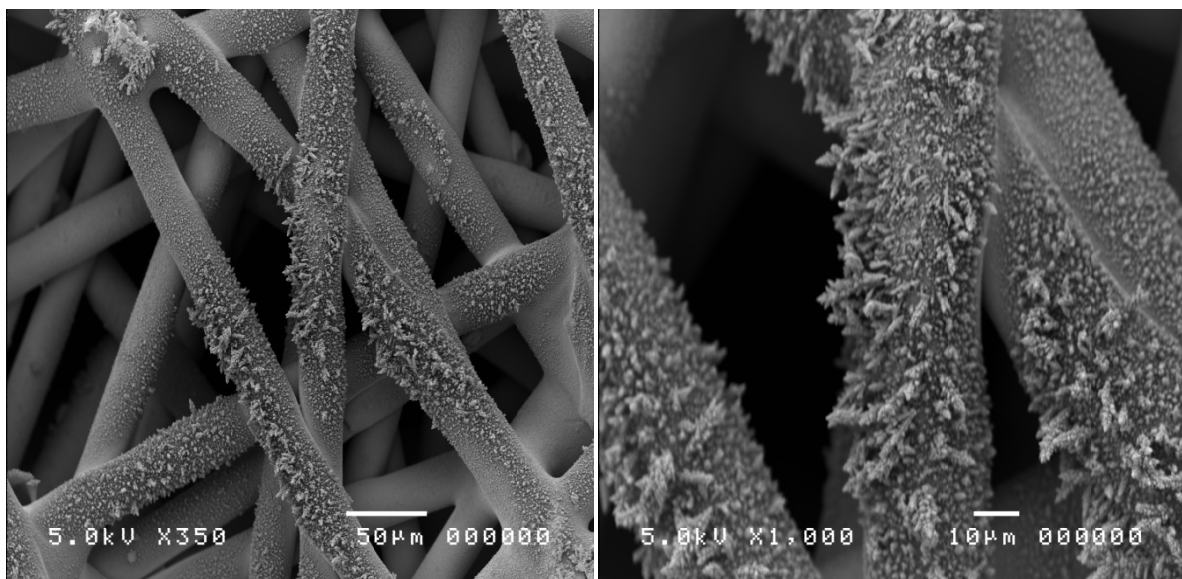


Abbildung 23: Cu-Abscheidung bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 2

Abbildung 23 bestätigt den vorhin beobachteten Trend, dass die Abscheidung des Kupfers bei niedrigeren Stromdichten eindeutig schlechter funktioniert. Das Kupfer hat sich bevorzugt an höher liegenden Stellen des Vlieses abgeschieden, was auf eine inhomogene Feldlinienverteilung hinweist. An tiefer liegenden Fasern scheidet sich kaum Kupfer ab.

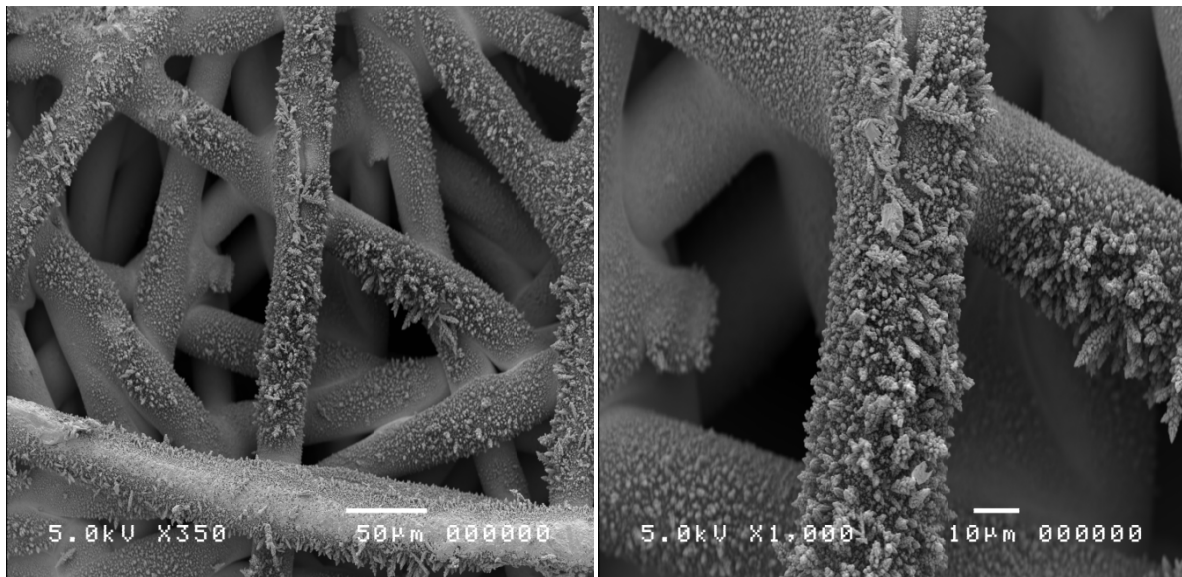


Abbildung 24: Cu-Abscheidung bei $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 3

In Abbildung 24 sieht man die beschichtete Probe aus Elektrolyt 3 mit $2,0 \text{ A cm}^{-2}$. Es sind ähnliche Ergebnisse, wie in Abbildung 22 zu erkennen. Jedoch ist hier das Dendritenwachstum an erhöhten Stellen noch deutlicher ausgeprägt. Dies ist vermutlich auf die erhöhten Badkonzentrationen zurückzuführen.

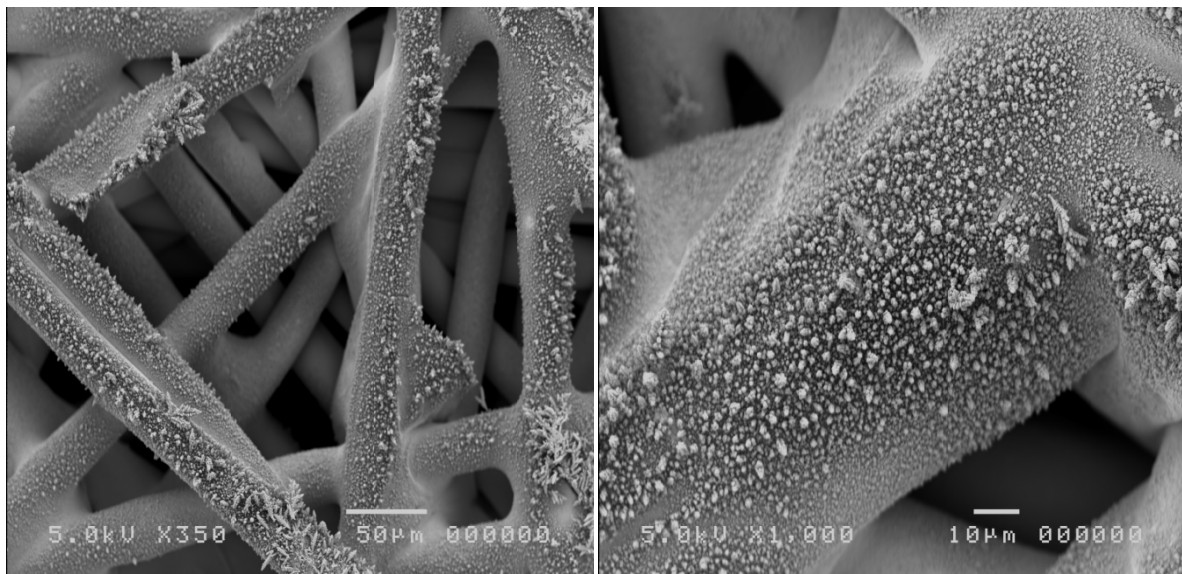


Abbildung 25: Cu-Abscheidung bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 3

Abbildung 25 zeigt die Probe der Kupferabscheidung aus Elektrolyt 3 bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$. Auch hier ist eher das Zuwachsen der Fasern, als die Dendritenbildung zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Abscheidung mit einer Stromdichte von $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ zu gering ist, um eine grobe Oberflächenstruktur zu erhalten.

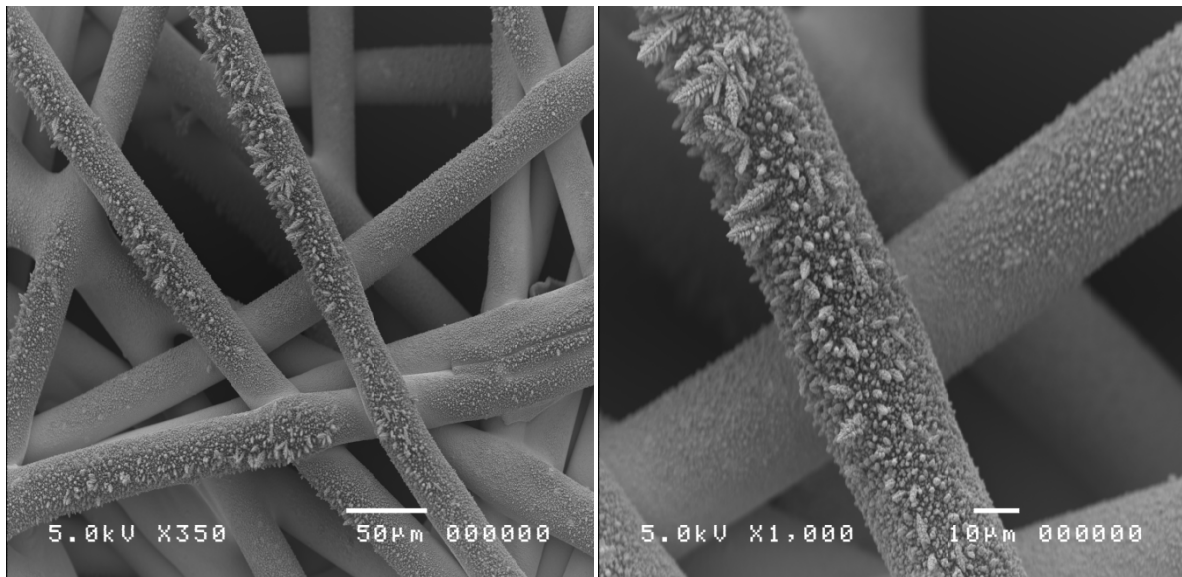


Abbildung 26: Cu-Abscheidung bei $2,0 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 4

Abbildung 26 zeigt die Kupferbeschichtung aus Elektrolyt 4 mit $2,0 \text{ A cm}^{-2}$. Hier wurde dem Elektrolyt zusätzlich zu den elektroaktiven Komponenten ein oberflächenaktiver Stoff, CH_3COOH , zugegeben. Er sollte zur Verfeinerung der Oberflächenstruktur dienen. Dies wird auch in Abbildung 26 bestätigt. Es wurde nicht die gewünschte Porenstruktur erhalten. Jedoch ist die Dendritenbildung wesentlich schwächer ausgeprägt, als bei den bisherigen Proben. Es sind hier die tiefer liegenden Fasern relativ gleichmäßig mit Kupfer beschichtet worden. Es ist auch zu erkennen, dass es dabei um eine deutlich feinere Struktur handelt, was auf die Verwendung von CH_3COOH zurückzuführen ist. Diese Probe zeigt das bisher beste Ergebnis.

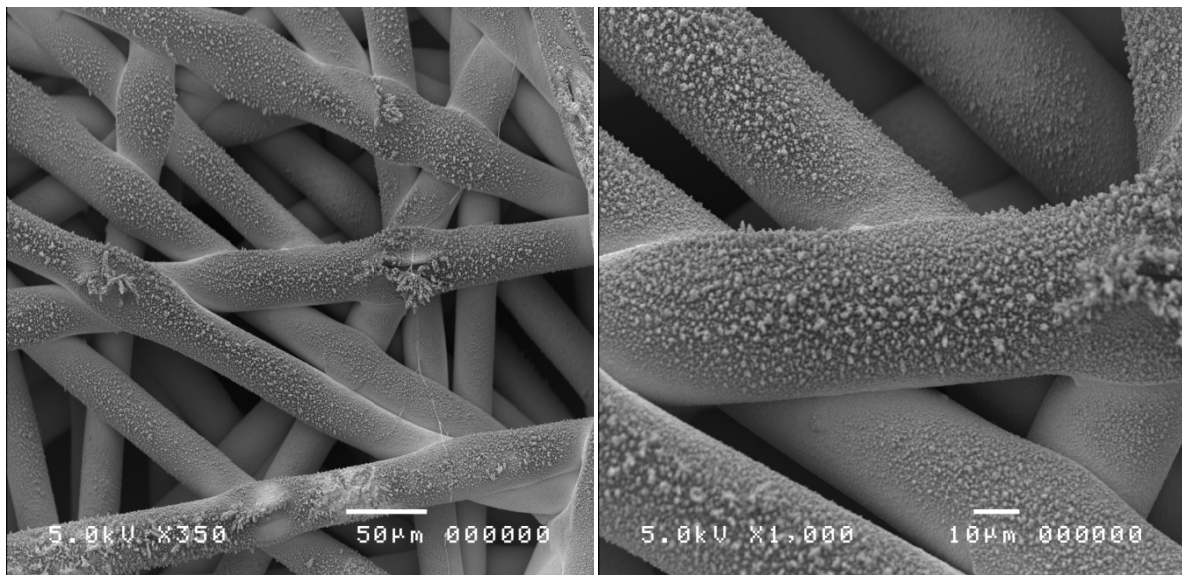


Abbildung 27: Cu-Abscheidung bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ aus Elektrolyt 4

In Abbildung 27 erkennt man die Kupferprobe nach der Beschichtung aus Elektrolyt 4 bei $1,5 \text{ A cm}^{-2}$. Es zeigen sich ähnliche Resultate, wie in Abbildung 26. Der Oberflächenaktive Stoff hat auch hier zu einer geringeren Bildung von Dendriten geführt. Weiters ist zu erkennen, dass hier ebenfalls bei der niedrigeren Stromdichte wieder eine weniger stark ausgeprägte Strukturierung der Oberfläche als bei der höheren Stromdichte zu beobachten ist.

4.1.3.3 Zusammenfassung

Man erkennt in den Aufnahmen, dass die gewünschte Porenstruktur (siehe Abbildung 19) nicht erhalten wurde. Mit steigenden Badkonzentrationen und Stromdichte erfolgt eine stärker ausgeprägte Kupferabscheidung.

Die Beschichtung erfolgte eher an Regionen mit hoher Feldliniendichte. Tiefer liegende und überlappende Fasern scheinen beinahe unberührt. Der Grund dafür liegt in der geometrischen Form des Vlieses. Die zylindrischen Fasern erlauben bei der galvanischen Metallbeschichtung keine homogene Verteilung der elektrischen Feldlinien entlang der Oberfläche des Substrates. Es kommt zum sogenannten „Knocheneffekt“. Das Kupfer wird dadurch bevorzugt an der Oberfläche und an hervorstehenden Teilen des Vlieses abgeschieden. Es kommt dadurch zum „Zuwachsen“ der oberen Fasern und zur Dendritenbildung an höher liegenden Stellen. Dies ist für die folgende Anwendung als Stromableiter nicht erwünscht. Durch die Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffes konnte ebenfalls nicht die gewünschte Porenstruktur an der Oberfläche erreicht werden. Dennoch konnte dadurch die Dendritenbildung weitgehend vermindert werden und es wurde eine homogenere Strukturierung erzielt.

Vielversprechender scheint in diesem Fall die stromlose Abscheidung von Kupfer, die Beschichtung ist dabei nicht von der Geometrie des Substrates abhängig und erfolgt überall gleichmäßig.

4.1.4 Stromlose Kupferabscheidung

Die meisten stromlosen Beschichtungsmethoden dienen zur Produktion glatter Metalloberflächen. Die Aufgabenstellung bestand hier allerdings darin eine möglichst raue und große Oberfläche zu schaffen, um den Kontakt zwischen Stromsammel und Aktivmaterial zu verbessern. Dafür wurde die Beschichtung mit Hilfe eines sterisch anspruchsvollen Kupferkomplexes gewählt. Bei dem Liganden handelt es sich um 4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure (Sigma®) ⁽⁸⁹⁾ (siehe Abbildung 28).

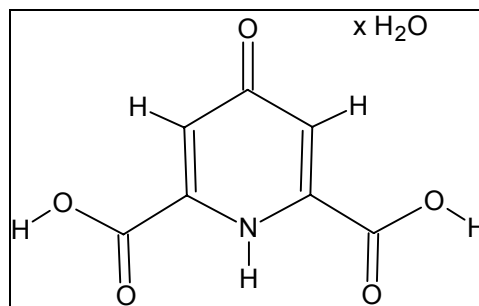
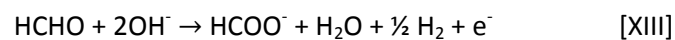


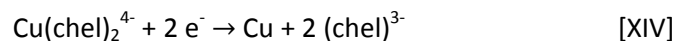
Abbildung 28: 4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure

Die Kupfer-(II)-Ionen bilden mit der dreifach deprotonierten 4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure einen Diligandenkomplex $\text{Cu}(\text{chel})_2^{4-}$. Erst ab pH 6 erfolgt die Deprotonierung des Liganden in ausreichendem Maße für die Komplexbildung⁽⁹⁰⁾.

Bei der stromlosen Kupferabscheidung passieren die anodisch Oxidation des Reduktionsmittels und die kathodische Reduktion der Kupferionen an der Oberfläche desselben Substrates. Als Reduktionsmittel wird Formaldehyd verwendet. Bei der Oxidation von Formaldehyd werden unter Wasserstoffbildung Elektronen frei. Unter Aufnahme dieser Elektronen scheidet sich das Kupfer dann in elementarer Form an der Oberfläche des Substrates ab. Kupfer ist in alkalischen Lösungen ein sehr guter Katalysator für die Oxidation des Reduktionsmittels die Reaktion wird folgendermaßen beschrieben⁽⁹¹⁾:



Die Reduktion des Kupfers passiert nach folgendem Reaktionsschema⁽⁷⁹⁾:



Die Morphologie der abgeschiedenen Oberfläche ist maßgeblich von der Elektrokristallisation des Kupfers aus dem, am Substrat adsorbierten Komplex abhängig. Verschiedene Kupferkomplexe zeigen unterschiedliches Adsorptionsverhalten, 4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure führt zu einer stark aufgerauten und sehr großen Oberfläche (siehe Abbildung 29).

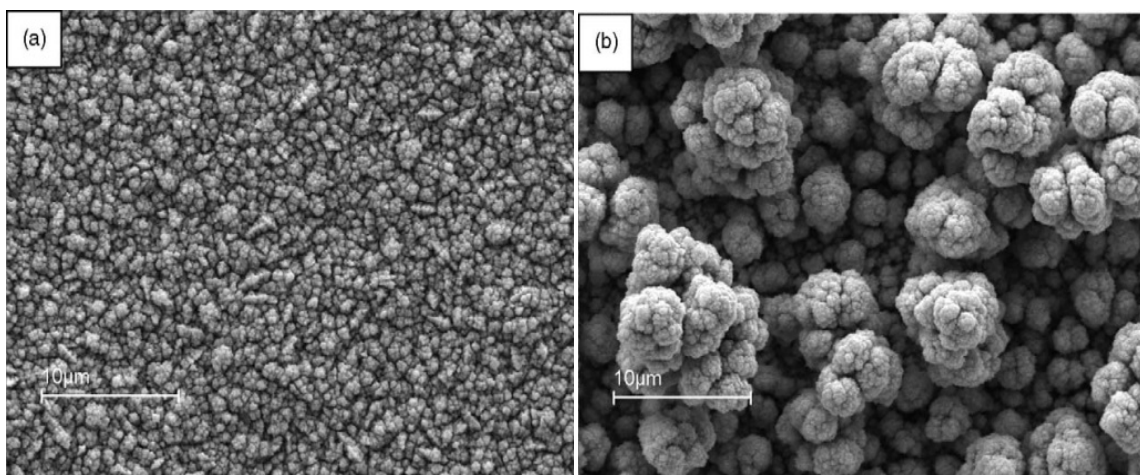


Abbildung 29: Morphologie der Kupferoberfläche durch Komplexabscheidung (89)

4.1.4.1 Versuchsdurchführung

Der Basiselektrolyt für die stromlose Kupferabscheidung setzt sich folgendermaßen zusammen:

Tabelle 7: Zusammensetzung des Abscheidebades für die stromlose Kupferabscheidung

Chemikalie	Konzentration / M
Kupfersulfat Pentahydrat (Sigma-Aldrich®)	0,5
4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure (Aldrich®)	0,101
Formaldehyd (37%ig) (Sigma-Aldrich®)	0,15

Um eine vollständige Komplexbildung zu erreichen und um das Vorliegen freier Kupferionen zu vermeiden wird die 4-Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure in einem leichten Überschuss zugegeben. Es ist darauf zu achten, dass in sauberen Kunststoffbehältnissen, wie PP-Flaschen, gearbeitet wird. Diese sollten vor der Verwendung mit einer Säure, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure gebeizt werden, um eine metallkeimfreie Oberfläche zu schaffen, da die Kupferabscheidung ansonsten an den katalytisch wirkenden Keimen initiiert werden kann.

Bei der Herstellung des Elektrolyten hat sich gezeigt, dass es sich um die beste Vorgehensweise handelt, wenn zuerst das Kupfersulfat in deionisiertem Wasser vollständig gelöst wird und danach erst die Hydroxypyridin-2,6-Dicarboxylsäure zugegeben wird. Die Lösung besitzt eine hellblaue, trübe Farbe, der Komplexbildner wird bei niedrigen pH-Werten nicht deprotoniert, es kommt zu keiner Komplexbildung des Kupfers. Der gewünschte pH-Wert wird mit fester NaOH eingestellt. Ab pH 6 kann die Komplexbildung, durch die grüne Färbung und das Lösen des weißen Niederschlages, beobachtet werden. Wichtig ist die eine starke Rührung bei der Einstellung des pH-Wertes.

Es wurde drei Lösungen hergestellt (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: pH-Werte der verwendeten Abscheidebäder

Lösung	pH-Wert
1	12,44
2	12,73
3	13,00

Erst durch die Zugabe des Formaldehyds wird das System reaktiv. Daher wird es erst kurz vor Beginn der Beschichtung zugegeben, um einen vorzeitigen Reaktionsstart zu vermeiden.

Lösung 3 zeigte eine sehr starke Reaktivität. Die Stabilität des Bades ist schwer zu kontrollieren und macht es für den praktischen Einsatz nur durch sehr sauberes Arbeiten, zur Vermeidung des „Kippen“ des Bades, zugänglich.

Die Beschichtung wurde zunächst auf 1 cm x 1 cm großen Vliesföhnchen durchgeführt. Diese wurden gemäß Kapitel 4.1.2 vormetallisiert. Danach erfolgte die Aktivierung der Kupferoberfläche mit der Aktivatorlösung UdiqTM 879 W.

Es wurden insgesamt 6 verschiedene Proben hergestellt (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Proben der stromlosen Kupferabscheidung

Probe	Lösung	Abscheidezeit / min
1	1	30
2	1	60
3	2	30
4	2	60
5	3	30
6	3	60

Nach Beenden der Abscheidung werden die Föhnchen mit dem Korrosionsschutz 1,2,3-Benzotriazol behandelt.

Als Folge der rauen Oberfläche besitzen die Probeföhnchen eine dunkelbraune Färbung, typisch roter Kupferglanz ist nicht mehr zu beobachten.

4.1.4.2 Ergebnisse

Die Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop (SEM), optisch untersucht. Weiters wurde durch die Gewichtszunahme die Abscheiderate der Reaktion bestimmt. Die Oberflächenvergrößerung wurde elektrochemisch durch Thallium-Unterpotentialabscheidung bestimmt (siehe Kapitel 4.1.1)

4.1.4.2.1 SEM-Untersuchung

Die optische Untersuchung der abgeschiedenen Metallschicht erfolgte über ein Rasterelektronenmikroskop JEOL™ JSM-5410. Die eingestellten Messparameter sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Messparameter des Rasterelektronenmikroskopes

Parameter	Größe
Working Distance	10
Beschleunigungsspannung	5 kV
Load Current	25-30 μ A
Spot size	8

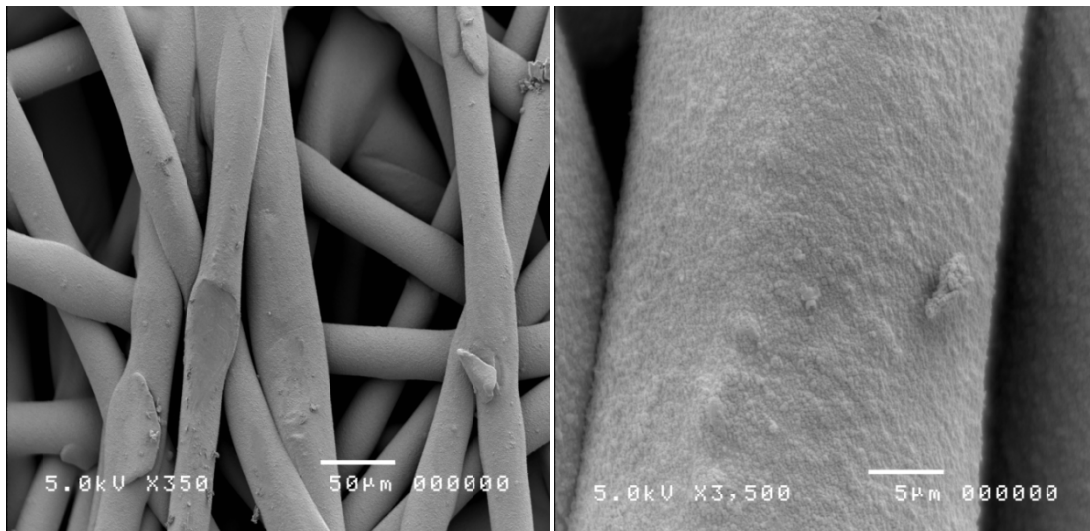


Abbildung 30: SEM Aufnahmen Probe1

In Abbildung 30 kann man erkennen, dass die Kupferabscheidung aus dem Elektrolyt mit pH 12,44 mit einer Beschichtungszeit von 30 min nicht die gewünschte Oberflächenstruktur des Vlieses brachte. Der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf die Abscheidung. Der pH-Wert von Lösung 1 zeigt bei einer Beschichtungszeit von 30 min nur eine geringfügige Veränderung der Oberflächenstruktur (vgl. Abbildung 2).

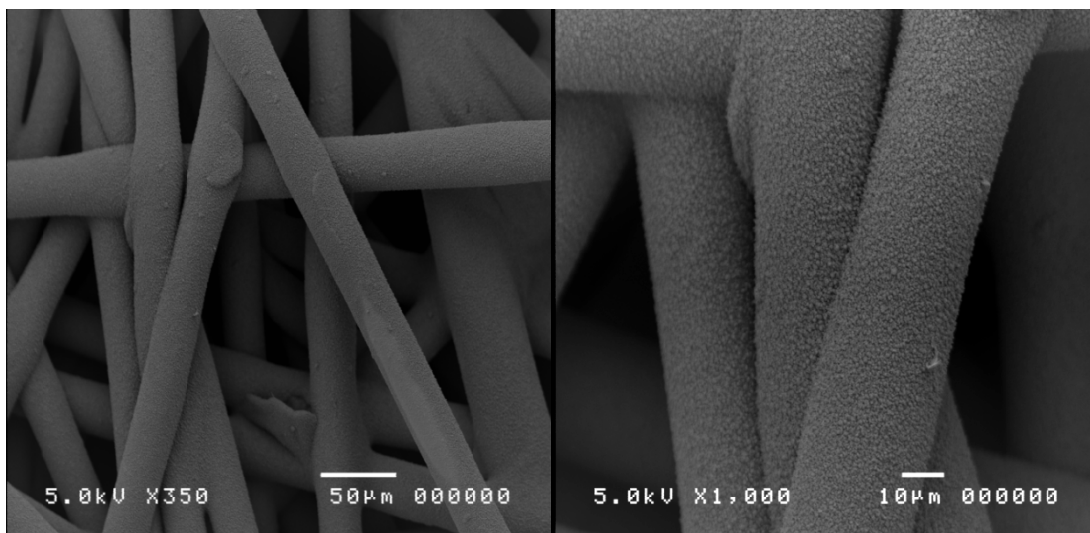


Abbildung 31: SEM-Aufnahmen Probe2

Abbildung 31 zeigt das Kupfervlies, das ebenfalls in Lösung 1 bei pH 12,44 beschichtet wurde. Hier betrug die Abscheidung jedoch 60 min. Im Vergleich zu Abbildung 30 ist durch die längere Beschichtungszeit die Aufrauung der Oberfläche viel deutlicher ausgeprägt.

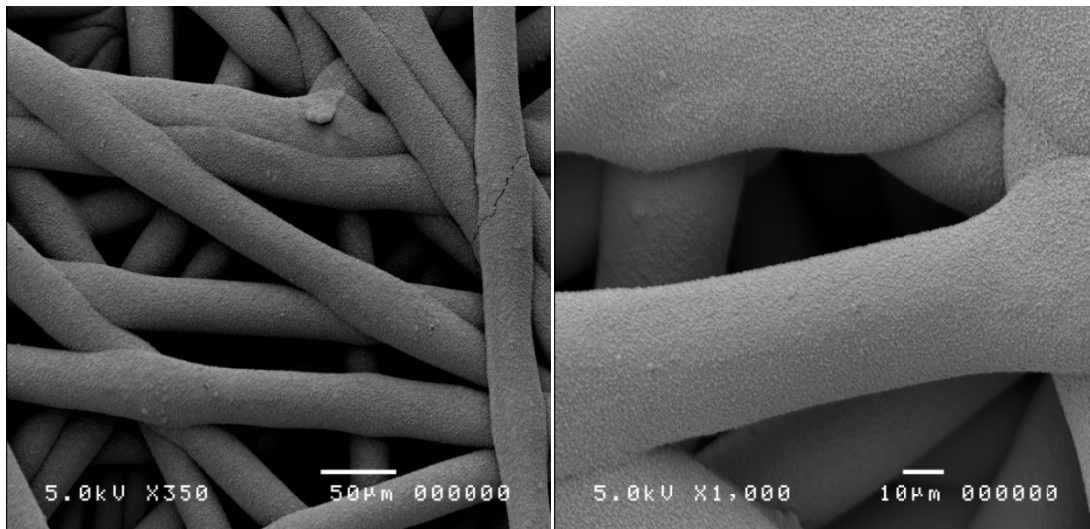


Abbildung 32: SEM-Aufnahmen Probe3

Die Beschichtung des Vlieses in Lösung 2 mit pH 12,73 führte zu wesentlich besseren Ergebnissen, als die aus Lösung 1, was man in Abbildung 32 deutlich erkennen kann. Die Oberfläche wurde durch die Kupferabscheidung stark aufgeraut. Man sieht auch, dass nicht nur oberflächennahe, sondern auch tiefer liegende Fasern beschichtet wurden. Des Weiteren ist auch abzuschätzen, dass die Beschichtung mit einer Zunahme der Dicke der Fasern verbunden ist. Bei dem Abscheiden von dickeren Kupferschichten, kommt es allerdings durch mechanische Spannungen im Material zur Bildung von Rissen. Dies passiert bevorzugt an Bereichen, bei denen mehrere Fasern überlappen.

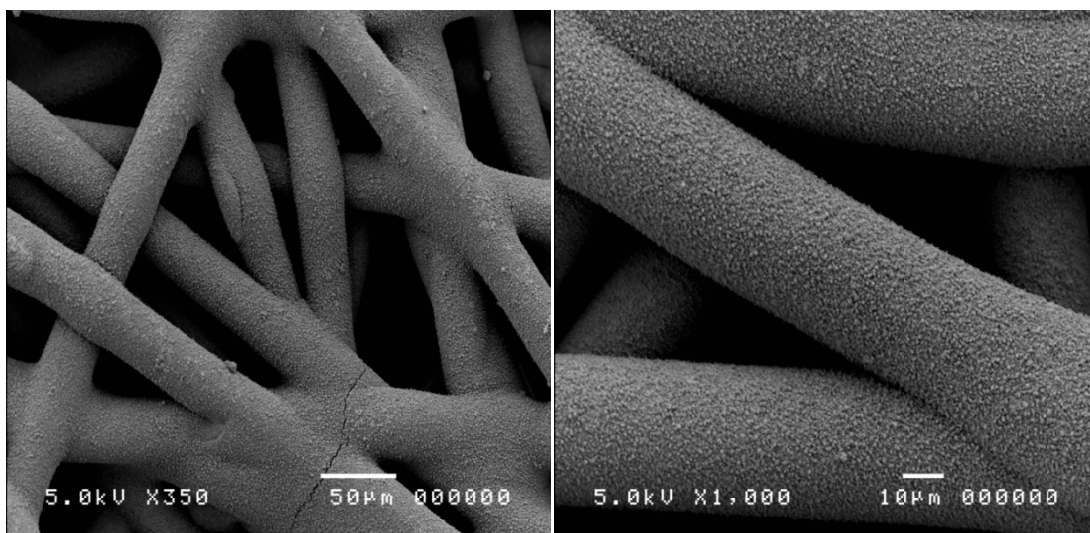


Abbildung 33: SEM-Aufnahmen Probe4

Probe 4 zeigt mit zunehmender Beschichtungszeit eine besser ausgeprägte Oberflächenstrukturierung als Probe 3, wie man in Abbildung 33 erkennen kann. Auch hier ist wieder das Auftreten von Rissen zu beobachten.

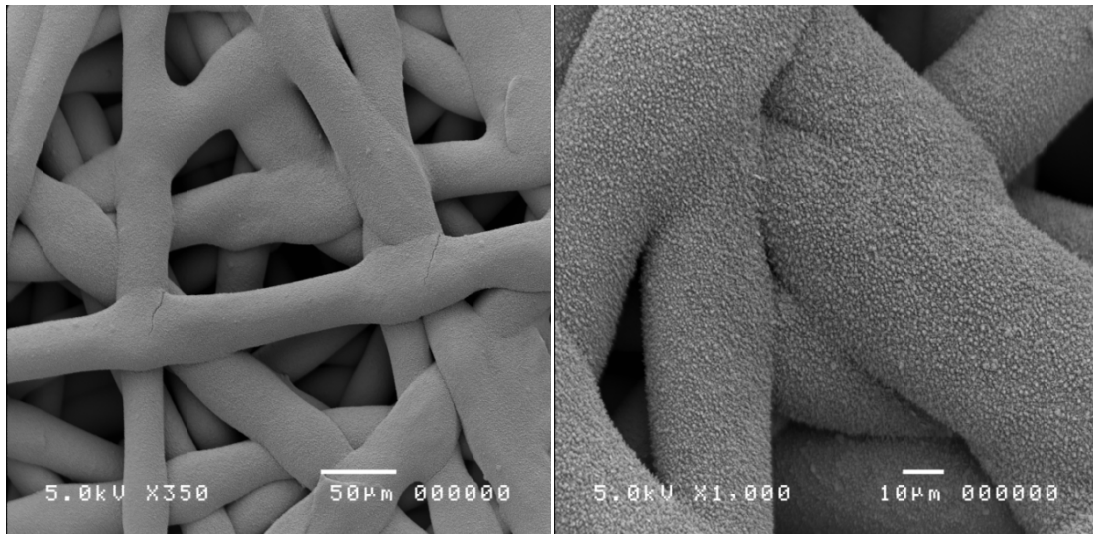


Abbildung 34: SEM-Aufnahmen Probe5

Probe 5 wurde in Lösung 3 bei pH 13,00 für 30 min beschichtet. In Abbildung 34 erkennt man, dass auch hier durch steigenden pH-Wert die Rauigkeit der Oberfläche zunimmt. Allerdings ist die steigende Reaktivität des Systems auch eine stärker ausgeprägte Zunahme des Durchmessers der Fasern zur Folge. Dies führt zu einem leichten Zuwachsen der Oberfläche. Auch hier ist wieder das Auftreten von Rissen an überlappenden Fasern zu beobachten.

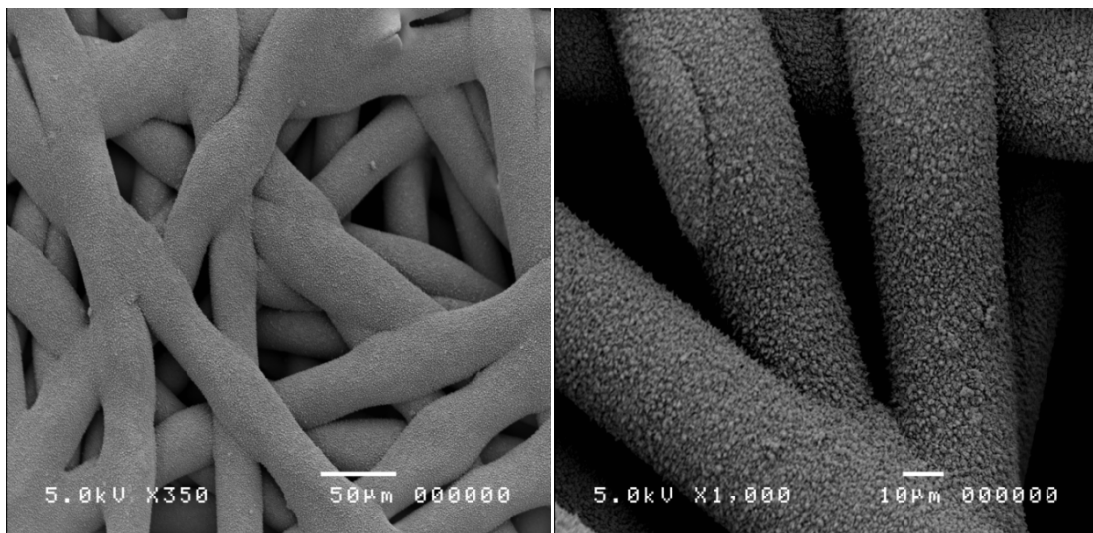


Abbildung 35: SEM-Aufnahmen Probe6

Probe 6 wurde für 60 min in Lösung 3 beschichtet. Auch in Abbildung 35 ist der Trend von einer steigenden Aufrauhung der Oberfläche mit längerer Beschichtungszeit zu beobachten. Die Fasern des Vlieses sind hier schon sehr stark zugewachsen. Es sind hier allerdings keine Risse in der Oberfläche des Kupfers zu erkennen.

4.1.4.2.2 Zusammenfassung

Die SEM-Aufnahmen zeigen sehr gute Ergebnisse bezüglich der korrelierenden Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit steigendem pH-Wert und der Dauer der Beschichtungszeit. Im Gegensatz zur galvanischen Beschichtung, wurde eine sehr gleichmäßige Beschichtung auch bei Überlappungen und bei tiefer liegenden Fasern des Vlieses erreicht. Auch die gewünschte raue Oberflächenmorphologie und die damit verbundene Vergrößerung der Kupferoberfläche konnte erzielt werden.

Mit dem Abscheiden der Kupferschicht geht allerdings auch eine Verbreiterung des Durchmessers der Fasern einher. Daher ist die Vergrößerung der Oberfläche nicht alleine auf die raue Struktur sondern auch auf die Zunahme der Dicke der Fasern zurückzuführen.

Die besten Ergebnisse weisen Probe 4 und Probe 6 auf. Daher wurden weiterführende Untersuchungen auf diese bezogen.

4.1.4.2.3 Oberflächenbestimmung

Für die Bestimmung der Oberfläche wurden ebenfalls 1 cm x 1 cm große Fähnchen des Vlieses verwendet. Die Oberfläche wurde nach der Bestimmungsmethode gemäß Kapitel 4.1.1 durchgeführt.

Aufgrund der Inhomogenität des Vlieses variiert die Oberfläche einzelner Proben stark. Daher musste die Oberfläche desselben Fähnchens vor und nach der Beschichtung bestimmt werden. Dies wurde für jeweils 4 Proben durchgeführt um daraus einen Mittelwert bestimmen zu können.

Es ist noch einmal anzumerken, dass es sich bei den Ergebnissen nicht um absolute Werte handelt sondern eher um vergleichbare Richtwerte, aus welchen sich die ungefähre Oberflächenvergrößerung der Proben ermitteln lässt.

Die Beschichtungen von Probe 1a, 1b, 1c und 1d wurde in Lösung 2 (siehe Tabelle 8), die Beschichtung von Probe 2a, 2b, 2c und 2d wurde in Lösung 3 (siehe Tabelle 8) für jeweils 60 min durchgeführt.

Es wurden bei jeder Messung einer Probe 4 Scans aufgezeichnet, um daraus dem Mittelwert zu bestimmen. Die schwarzen Kurven entsprechen den Messungen der unbeschichteten Proben, die roten denen der beschichteten Proben.

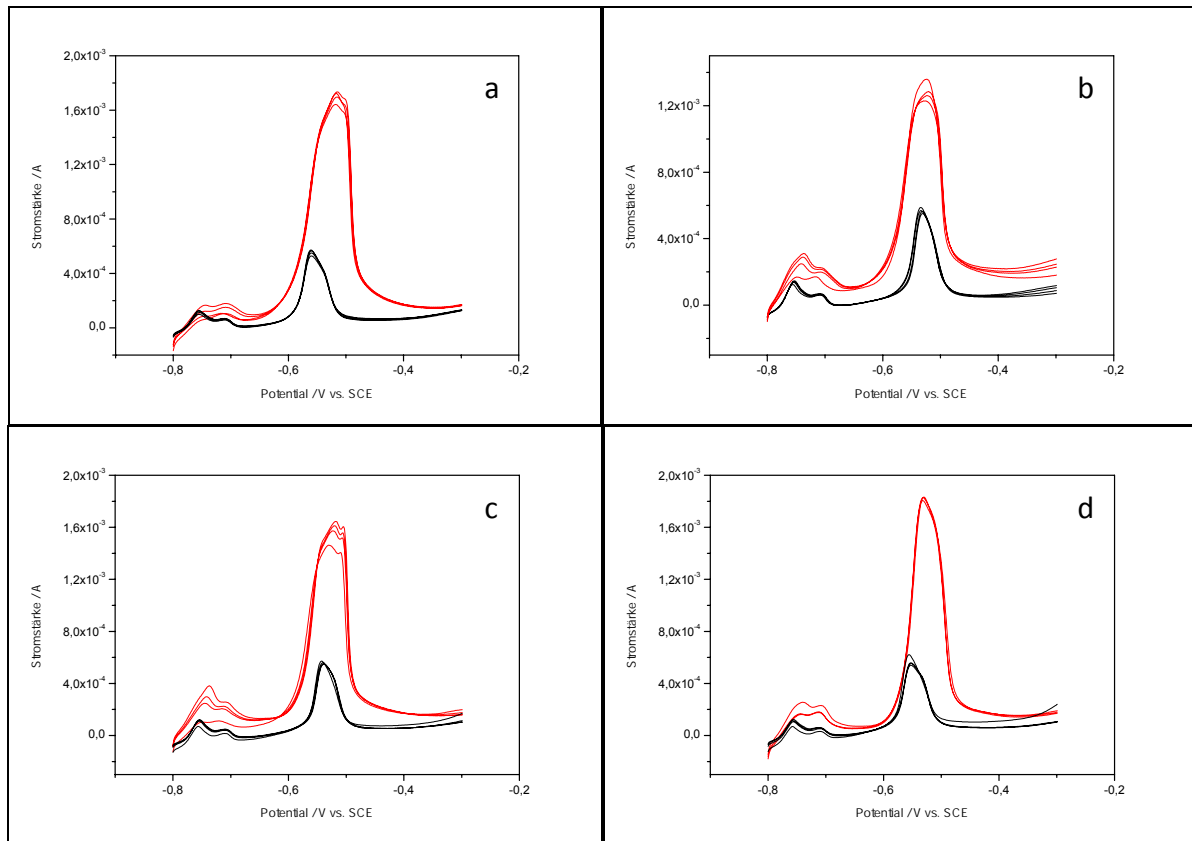


Abbildung 36: Oberflächenbestimmung von a: Probe 1a; b: Probe 1b; c: Probe 1c; d: Probe 1d

Abbildung 36 zeigt die „Stripping-Kurven“ der Proben 1a-1d, die in Lösung 2 bei pH 12,73 beschichtet wurden. Die schwarzen Kurven beschreiben dabei die Messungen an den unbeschichteten Proben, die roten die der beschichteten. Die Flächen unter den roten Kurven wurden erwartungsgemäß größer. Die Auswertung der Messungen erfolgte gemäß Kapitel 4.1.1.2.

Tabelle 11: Oberfläche von Probe 1a

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,27E-05	7,3	1,63E-04	36,4
2	3,38E-05	7,5	1,67E-04	37,2
3	3,49E-05	7,8	1,70E-04	37,9
4	3,55E-05	7,9	1,64E-04	36,7

In Tabelle 11 zeigt die ermittelten Oberflächen der einzelnen Scans von Probe 1a. Es ist, wie erwartet eine deutliche Oberflächenvergrößerung ersichtlich. Des Weiteren erkennt man an der Werten auch, dass die Wiederholungsmessungen notwendig sind, um einen repräsentativen Mittelwert daraus zu bestimmen.

Tabelle 12: Oberfläche von Probe 1b

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,03E-05	6,8	1,19E-04	26,6
2	3,15E-05	7,0	1,19E-04	26,5
3	3,25E-05	7,2	1,20E-04	26,8
4	3,35E-05	7,5	1,21E-04	27,0

Probe 1b weist, wie man in Tabelle 12 erkennen kann, eine niedrigere Oberflächenvergrößerung als Probe 1a auf. Dies ist auf die Inhomogenität des Vlieses zurückzuführen. Die für die Abscheidung vorhandene Oberfläche ist nicht bei jeder Probe gleich groß. Die Größenordnung der Steigerung der Oberfläche ist aber miteinander vergleichbar.

Tabelle 13: Oberfläche von Probe 1c

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,03E-05	6,8	1,34E-04	30,0
2	3,01E-05	6,7	1,39E-04	31,1
3	3,04E-05	6,8	1,40E-04	31,2
4	3,10E-05	6,9	1,41E-04	31,5

In Tabelle 13 sieht man, dass auch bei Probe 1c die Vergrößerung der Oberfläche ähnlich stark ausgeprägt ist, wie bei den vorherigen Proben.

Tabelle 14: Oberfläche von Probe 1d

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,83E-05	8,5	1,35E-04	30,1
2	3,37E-05	7,5	1,37E-04	30,5
3	3,38E-05	7,5	1,38E-04	30,7
4	3,46E-05	7,7	1,35E-04	30,1

Auch bei Probe 1d ist (siehe Tabelle 14) ein analoger Trend, wie bei den vorangehenden Proben zu beobachten.

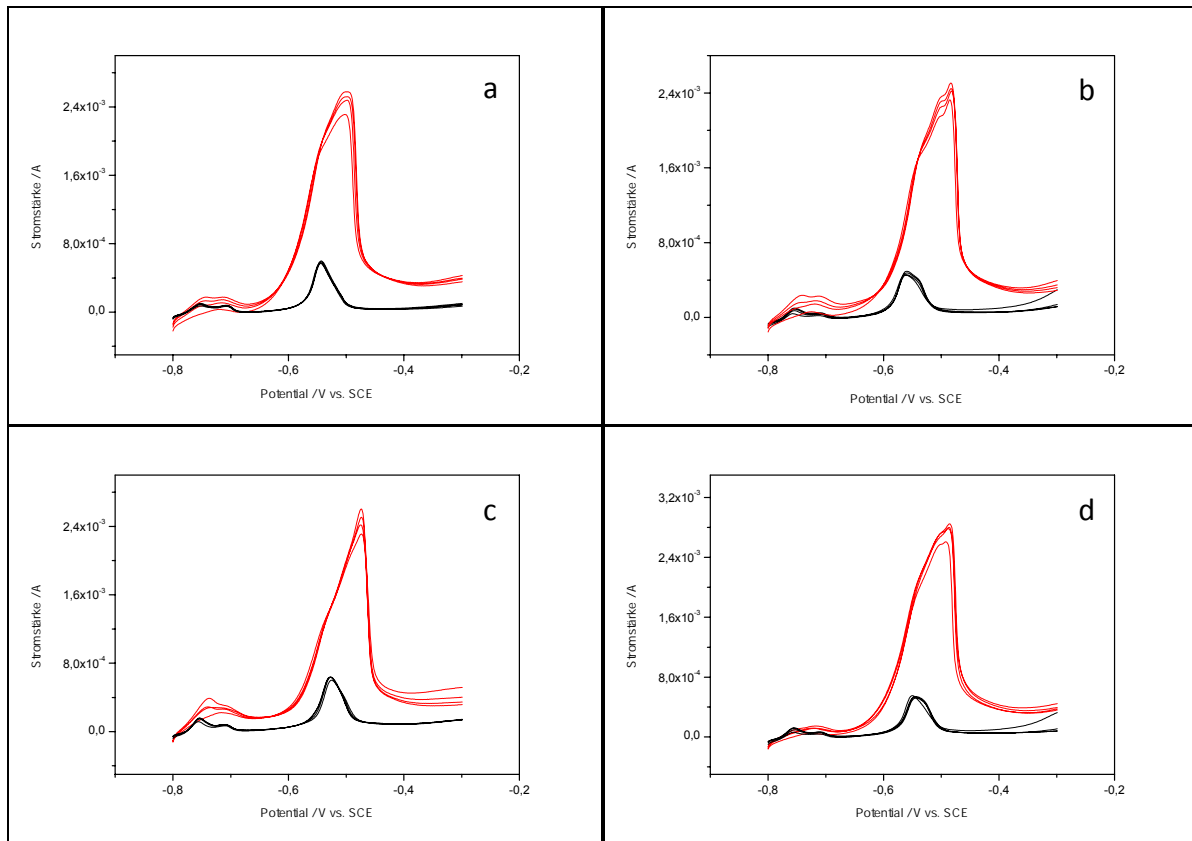


Abbildung 37: Oberflächenbestimmung von a: Probe 2a; b: Probe 2b; c: Probe 2c; d: Probe 2d

In Abbildung 37 sind die „Stripping-Kurven“ der Proben 2a-2d abgebildet. Die Proben wurden in Lösung 3 bei pH 13,00 beschichtet. Auch hier erreichen die roten Kurven, die der beschichteten Proben, wesentlich höhere Werte als die der unbeschichteten. Weiters ist zu beobachten, dass die Flächen unter den roten Kurven erwartungsgemäß größer sind als bei Probe 1a-1d (siehe Abbildung 36).

Tabelle 15: Oberfläche von Probe 2a

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	2,95E-05	6,6	2,46E-04	54,9
2	3,09E-05	6,9	2,61E-04	58,3
3	3,14E-05	7,0	2,62E-04	58,4
4	3,00E-05	6,7	2,67E-04	59,5

Die ermittelten Oberflächen von Probe 2a sind in Tabelle 15 aufgelistet. Die Oberflächenvergrößerung ist hier erwartungsgemäß deutlich stärker ausgeprägt, als bei Probe 1a-1b.

Tabelle 16: Oberfläche von Probe 2b

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,16E-05	7,0	2,41E-04	53,8
2	2,88E-05	6,4	2,51E-04	56,1
3	3,04E-05	6,8	2,54E-04	56,7
4	3,21E-05	7,2	2,56E-04	57,2

Auch Probe 2b zeigt, wie man in Tabelle 16 erkennen kann, eine ähnlich starke ausgeprägte Oberflächenvergrößerung wie Probe 2a.

Tabelle 17: Oberfläche von Probe 2c

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,70E-05	8,3	2,29E-04	51,1
2	3,85E-05	8,6	2,29E-04	51,1
3	3,88E-05	8,6	2,31E-04	51,6
4	3,86E-05	8,6	2,33E-04	51,9

Die Oberflächenvergrößerung von Probe 2c (siehe Tabelle 17) ist etwas weniger intensiv, als bei den vorangehenden Proben, aber immer noch deutlich höher, als die der Proben 1a-1d. Auch hier sind die niedrigeren Werte wieder auf die Inhomogenität des Polymervlieses zurückzuführen.

Tabelle 18: Oberfläche von Probe 2d

Scan	Unbeschichtete Probe		Beschichtete Probe	
	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²	Area / AV	Fläche pro cm ² geometrischer Oberfläche / cm ²
1	3,48E-05	7,8	3,07E-04	68,6
2	3,23E-05	7,2	3,12E-04	69,6
3	3,38E-05	7,5	2,77E-04	61,9
4	3,35E-05	7,5	2,95E-04	65,8

Probe 2d weist die größte Steigerung der Oberfläche auf (siehe Tabelle 18). Sie folgt aber trotzdem demselben Trend, der bereits bei Probe 2a-2c beobachtet wurde.

Aus den Flächen der einzelnen Scans der Proben 1a-1d und der Proben 2a-2d wurden die Mittelwerte bestimmt.

Tabelle 19: Oberflächenvergrößerung von Probe 1

Probe	Oberfläche unbeschichtet / cm²	Oberfläche beschichtet / cm²
1a	7,1	26,7
1b	6,8	30,9
1c	7,6	37,4
1d	7,8	30,4

Tabelle 19 zeigt die gemittelten Oberflächen von Probe 1a-1c, Tabelle 20 die Oberflächen von Probe 2a-2d.

Tabelle 20: Oberflächenvergrößerung von Probe 2

Probe	Oberfläche unbeschichtet / cm²	Oberfläche beschichtet / cm²
2a	6,8	57,8
2b	6,9	55,9
2c	8,5	51,4
2d	7,5	66,5

Daraus ergibt sich eine Oberflächenvergrößerung um den Faktors 4 für Probe 1 und eine Vergrößerung um den Faktors 8 für Probe 2. Dies wird auch durch die optische Untersuchung durch das Rasterelektronenmikroskop bestätigt. Doch ist auch hier noch einmal anzumerken, dass es sich hier nicht um absolute Werte handelt, sondern um Vergleichswerte, die nicht exakt der tatsächlichen Oberfläche des Kupfervlieses entsprechen. Außerdem ist die Vergrößerung der Oberfläche nicht nur auf die aufgeraute Morphologie, sondern auch auf die Verbreiterung der Fasern an sich zurückzuführen.

Die wesentlich größere Oberfläche bei der Beschichtung bei pH 13,00 entspricht den Erwartungen. Die Oxidation des Formaldehyds wird mit steigendem pH-Wert beschleunigt. Daher steigt auch die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Die schnellere Kinetik führt dazu, dass die Kupferabscheidung bevorzugt an leicht zugänglichen Stellen passiert, und so die Strukturierung besser ausgeprägt wird.

4.1.4.2.4 Bestimmung der Abscheiderate

Die Proben aus Kapitel 4.1.4.2.3 wurden ebenfalls auf ihre Gewichtszunahme durch die Kupferbeschichtung untersucht. Dafür wurden die Föhnchen vor und nach der Abscheidung gewogen. Die Abscheiderate ist aber von Temperatur und Badkonzentration abhängig. Deshalb gelten die ermittelten Abscheideraten nur für diese Methoden bei Raumtemperatur. Tabelle 21 und Tabelle 22 zeigen die Massezunahme der Proben durch die Beschichtung.

Tabelle 21: Gewichtszunahme bei der Beschichtung von Probe 1

Probe	Masse unbeschichtet / mg	Masse beschichtet / mg	Differenz / mg
1a	28,910	39,150	10,240
1b	25,735	33,790	8,055
1c	28,730	36,505	7,775
1d	27,175	37,205	10,030

Tabelle 22: Gewichtszunahme bei der Beschichtung von Probe 2

Probe	Masse unbeschichtet / mg	Masse beschichtet / mg	Differenz / mg
2a	27,665	39,610	11,945
2b	29,105	40,065	10,960
2c	26,795	39,125	12,330
2d	29,480	40,105	10,625

Aus der mittleren Gewichtszunahme der Proben und der Beschichtungsdauer lässt sich die Abscheiderate der Reaktionen bestimmen (siehe Tabelle 23).

Tabelle 23: Abscheiderate der Beschichtungsmethode

Probe	Mittlere Gewichtszunahme / mg	Abscheiderate / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$
1	9,275	1,546E-01
2	11,465	1,911E-01

Man sieht, dass die Beschichtung bei pH 13,00 etwa um 25 % schneller abläuft als bei pH 12,77. Dies beruht auf der steigenden Oxidationsgeschwindigkeit von Formaldehyd mit steigendem pH-Wert. Die Stärke der Gewichtszunahme bei den unterschiedlichen pH-Werten ist jedoch geringer als die der Oberflächenvergrößerung, da diese auf sterische und nicht kinetische Ursachen zurückzuführen ist.

4.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die Präparation der Elektroden erfolgt immer nach demselben Verfahrensschema, welches folgend beschrieben wird. Dafür wird der Binder, wie zum Beispiel Polyvinylidenfluorid (PVdF) oder Carboxymethylcellulose (CMC), zunächst ca. 5 %ig in einem geeigneten Lösemittel, wie zum Beispiel N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP), Aceton oder Wasser dest. gelöst. Verwendet man ein wässriges System, muss eine kleine Menge des Tensids SOPROPHOR® FLK zugegeben werden, um eine gute Dispersion der apolaren Komponenten zu gewährleisten. Die Zugabe der einzelnen Bestandteile erfolgt nach dem Anteil ihrer Massen, gereiht von den niedrigsten Anteilen zu den höchsten. Um Klumpenbildung zu vermeiden müssen kompaktere Pulver vor dem Mischen gesiebt werden. Die Dispersionen werden mehrere Stunden gerührt um eine möglichst homogene Durchmischung zu erreichen.

Die fertige Masse wird mit einer Rakel in gewünschter Schichtdicke auf den Stromsammler aufgetragen. Das Lösemittel wird bei ca. 60 °C im Trockenschrank entfernt. Die Elektroden werden mit einem Stanzeisen mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt, danach erfolgt die vollständige Trocknung der Elektroden am Vakuum ($<10^{-2}$ mbar) bei erhöhter Temperatur.

Die Messungen werden in T-Zellen des Typs Swagelok® mit Dreielektrodenanordnung durchgeführt (siehe Abbildung 38). Das Assemblieren der Zellen erfolgt unter Argonatmosphäre in einer Glovebox. Die Zelle wird aus folgende Komponenten aufgebaut:

- *Separator:* 6 Freudenberg®-Vlies FS2190, Durchmesser 12/13 mm
Celgard® 2400, Durchmesser 13 mm
- *Gegenelektrode:* metallisches Lithium, Durchmesser 12 mm, Dicke 600 µm
- *Referenzelektrode:* metallisches Lithium, auf den Referenzstempel aufgetragen
- *Elektrolyt:* EC/DEC 3:7 (v:v), 1 M LiPF₆

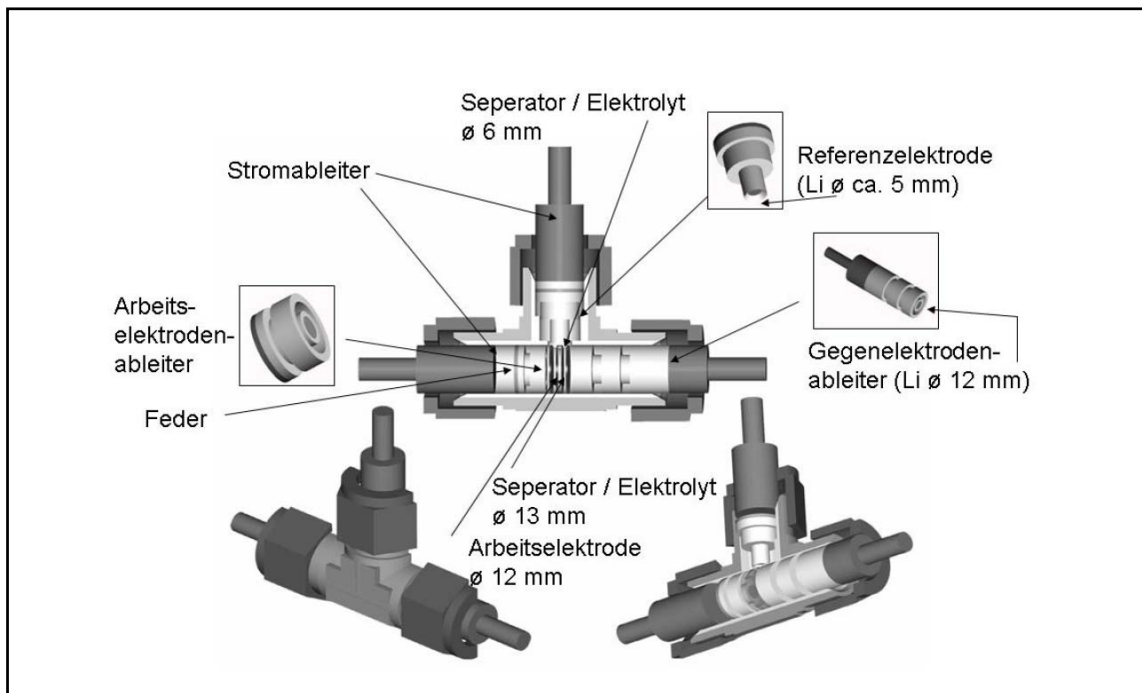


Abbildung 38: Aufbau einer Swagelok®-Zelle

Bei den elektrochemischen Untersuchungen der Elektroden mit dem Kupfervlies als Stromsammler stellte deren inhomogene Massenverteilung ein großes Problem dar. Um die Standardabweichung der Massenverteilung des verkupferten Vlieses zu bestimmen wurden mehrere Stück des Stromsammlers mit denselben Dimensionen wie die verwendeten Elektroden ausgestanzt und deren Massen bestimmt (siehe Tabelle 24). Das Resultat war eine Standardabweichung der Massen von 1,056 mg bei einer Durchschnittlichen Masse von 15,182 mg. Dies erschwerte das Rückrechnen auf den Aktivmasseanteil der Elektroden stark.

Tabelle 24: Gewichtsverteilung des Vlieses

	Gewicht / mg
1	14,800
2	14,165
3	15,260
4	15,120
5	16,815
6	14,615
7	17,730
8	15,405
9	14,675
10	15,360
11	15,455
12	14,760
13	15,775
14	14,500
15	13,300

4.2.1 Messmethoden

Für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Reaktionskinetik einer Zellreaktionen ist die Zyklovoltammetrie die geeignete Methode⁽⁹²⁾. Es wird bei einem vorgegebenen Spannungsverlauf der Stromfluss gemessen und aufgezeichnet. Dabei fährt das Potential mit einer bestimmten Spannungsvorschubgeschwindigkeit bis zu einem bestimmten Wert, dem ersten Umkehrpotential, danach wird es in die entgegengesetzte Richtung, bis zum zweiten Umkehrpotential, geregelt. Die Spannung besitzt dadurch einen dreieckigen Verlauf.

Durch den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve lassen sich Rückschlüsse über stattfindende Reaktionen, die Einlagerung von Lithium in das Wirtsmaterial oder über die Reaktionskinetik treffen. Damit sich die Spannungsvorschubgeschwindigkeit nicht limitierend auf die Zellreaktion auswirkt, sollte sie an die Reaktionskinetik angepasst werden.

Um Aussagen über das Zyklierverhalten einer Zelle zu treffen führt man Konstantstromzyklisierungen durch. Dabei wird die Zelle mit einem konstanten Strom, der C-Rate bis zu einem festgelegten Potential, dem „cut-off Potential“ geladen. Die C-Rate beschreibt den Strom, mit dem die Zelle geladen wird. Sie wird auf die Elektrodenmasse und die theoretische Nennkapazität des Aktivmaterials bezogen. Wird mit 1C geladen entspricht dies der vollständigen Ladung der Zelle in einer Stunde. Das Entladen der Zelle erfolgt gleichermaßen, wie das Laden. Bei dem verwendeten Konstantstromzyklisierer handelt es sich um einen Maccor®-Test Series 4000.

4.2.2 Zyklovoltammetrische Untersuchungen

Für die Zyklovoltammetrischen Untersuchungen handelte es sich bei den beschichteten Proben um Vliese, die nach dem Verfahren, welche in Kapitel 4.1.2.3 und Kapitel 4.1.4 beschrieben wurden. Es wurde nur die Proben herangezogen, die bei einem pH-Wert von 12,73 bei einer Abscheidezeit von 60 min Beschichtet wurden.

4.2.2.1 *Kinetische Untersuchung mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$*

Für die Untersuchung des kinetischen Verhaltens des Vlieses wurde LTO als Aktivmaterial herangezogen. Das Material weist nur einen Ein- bzw Auslagerungspeak beim Laden und Entladen auf. Durch die Auflösung der Peaks können Rückschlüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Übertragungsreaktionen getroffen werden. Dafür wurden die Peaks bezüglich ihrer Breite auf halber Höhe, ihrer Höhe und ihrer Symmetrie ausgewertet.

Der Elektrodenlurry setzt sich folgendermaßen zusammen, die Ansätze wurden auf 6 g ausgelegt:

Tabelle 25: Zusammensetzung des LTO Elektrodenlurrys

Chemikalie		Anteil / %
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Aktivmasse	78
PVdF Kynar™ 761	Binder	15
Super P	Leitruß	7

Zusätzlich wurden dem Slurry noch 10 m-% an Dibutylphthalat (DBP) als Weichmacher zugegeben. Dieser muss nach dem Trocknen und Stanzen der Elektroden wieder entfernt werden, dies erfolgt durch dreimaliges Extrahieren in n-Hexan für 2-3 min.

Die Aktivmasse wird mit einer Rakel mit einer Schichtdicke von 200 µm auf die Kupferfolien aufgetragen. Bei den Vliesen wurde beidseitig eine 200 µm dicke Schicht aufgetragen.

Zum Vergleich wurden Elektroden auf der herkömmlichen Kupferfolie der Fa. Schlenk® SE-Cu walzhart 0,01×100 mm als Stromsammelr, auf einem industriell gefertigten, verkupferten Polymervlies (Fa. Platingtech) und auf dem Vlies mit vergrößelter Oberfläche, nach der Methode, welche in Kapitel 4.1.4 beschrieben ist, hergestellt und vermessen.

Die Messparameter wurden folgendermaßen gewählt:

Tabelle 26: Messparameter für zykvoltammetrische Messungen an LTO

Startpotential	2000 mV
1. Umkehrpotential	1000 mV
2. Umkehrpotential	2000 mV
Spannungsvorschubgeschwindigkeit	30 µV·s ⁻¹

Das Messprogramm für die Konstantstromzyklisierung ist in Tabelle 27 beschrieben.

Tabelle 27: Messeinstellungen für die Konstantstromzyklisierung

Schritt	Zeit	Strom	Cut-off Potential	Wiederholungen
Ruheschritt	4 h		-	1
Entladen	-	1,0 C	1,0 V	100
Laden	-	1,0 C	2,0 V	

Die Elektroden wurden unterschiedlich stark kalandriert. Dadurch werden Stromsammelr und Aktivmaterial miteinander verpresst und deren Kontakt verbessert. Es wurden dabei drei verschiedene Kalandrierstufen (Stufe 1, Stufe 0,75 und Stufe 0,5) verwendet.

Die Verdichtung der Elektroden durch das Kalandrieren wurde durch Messungen mit einer Mikrometerschraube vor und nach dem Kalandrieren gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 angegeben.

Tabelle 28: Verdichtung der Elektrode durch das Kalandrieren

	Verdichtung der Kalandrierstufe / %		
	0,5	0,75	1
Kupferfolie	-*	91	73
Vlies unbeschichtet	73	71	66
Vlies beschichtet	74	70	68

* Es erfolgte keine Verdichtung der Elektrodenfolie bei dieser Kalandrierstufe

Zur optischen Untersuchung der Elektroden auf dem Kupfervlies wurden Aufnahmen im Lichtmikroskop gemacht. Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen die Oberfläche der Elektroden mit 20facher Vergrößerung.

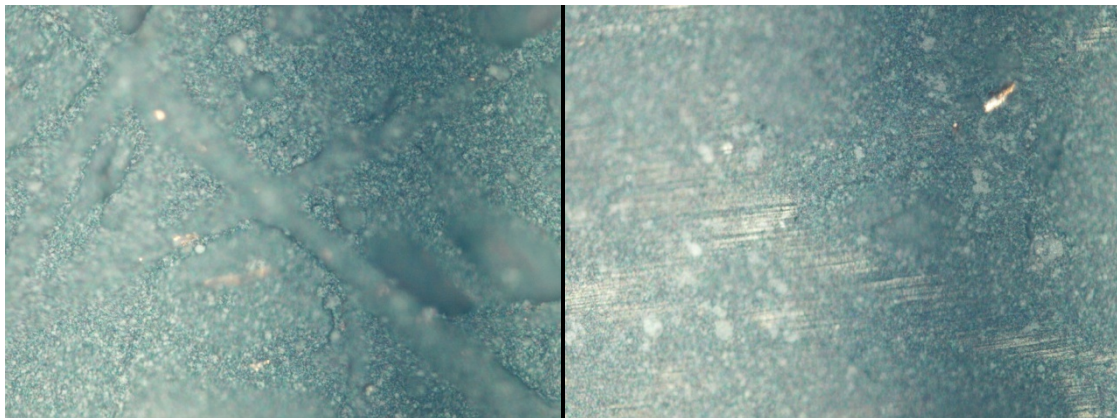


Abbildung 39: Lichtmikroskopaufnahme von LTO auf dem Kupfervlies; links nicht kalandriert; rechts Kalandrierstufe 1



Abbildung 40: Lichtmikroskopaufnahme von LTO auf dem Kupfervlies; links Kalandrierstufe 0,75; rechts Kalandrierstufe 0,5

Man erkennt deutlich, dass mit steigendem Verdichtungsgrad der Elektroden die Oberflächenmorphologie stark verändert wird. Die Oberfläche der Elektroden wird mit zunehmender

Kalandrierstärke geglättet und stärker mit dem Stromsammler verpresst. Dies führt zu einem besseren Kontakt an der Grenzfläche, was die Elektronenübertragungsreaktion erleichtern sollte. Bei starker Verdichtung sind die Abdrücke der Riefen des Kalanders zu erkennen. Bei der Probe, die mit Kalandrierstufe 0,5 verpresst wurde ist eine deutlich Ausbildung von Rissen zu erkennen. Dies hat negative Auswirkungen auf die mechanische Stabilität der Elektrode. Das Abplatzen von einzelnen Aktivmassepartikeln kann dadurch zu großen Kapazitätsverlusten führen.

4.2.2.1.1 Nicht kalandriert

Abbildung 41 zeigt das Zyklovoltammogramm von Lithiumtitanat auf der Kupferfolie als Stromsammler.

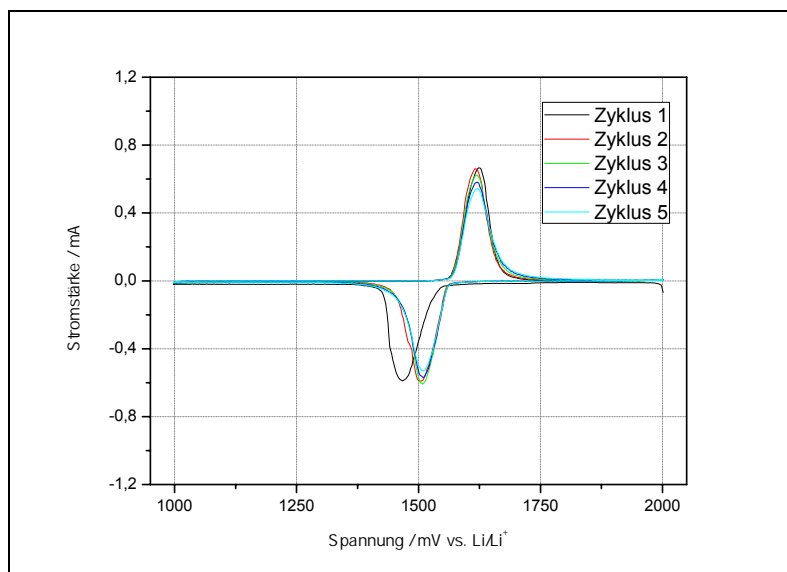


Abbildung 41: Zyklovoltammogramm von LTO auf der Kupferfolie, nicht kalandriert

Es ist beim Laden der Lithium-Einlagerungspeak bei ca. 1500 mV, beim Entladen der Lithium-Auslagerungspeak bei etwa 1620 mV zu erkennen. Diese Interkalations- und Deinterkalationspeaks von Lithium sind für dieses Aktivmaterial charakteristisch. Der erste Einlagerungspeak ist durch Überspannungen beim ersten Einlagern von Lithium zu einem etwas niedrigeren Potential verschoben.

Tabelle 29: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf der Kupferfolie; nicht kalandriert

Zyklus	Ladekapazität / $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Entladekapazität / $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Effizienz / %
1	246,8	168,1	68,1
2	186,5	169,1	90,7
3	179,6	167,6	93,3
4	177,7	166,6	93,8
5	176,2	164,6	93,4

Es sind in Tabelle 29, vor allem im ersten Lade- und Entladezyklus, starke Kapazitätsverluste zu beobachten. Aber auch in den weiteren Zyklen liegt die Effizienz der Zelle bei relativ niedrigen Werten.

Tabelle 30: Kinetische Auswertungen von LTO auf der Kupferfolie; nicht kalandriert

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peakposition / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,59	67,35	1466,97	1,35	9,87E-03
2	0,59	63,66	1504,62	1,05	9,28E-03
3	0,61	53,93	1508,49	1,27	1,13E-02
4	0,57	57,83	1509,53	1,13	9,82E-03
5	0,53	60,64	1510,39	0,98	8,74E-03
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,66	54,16	1624,40	1,43	1,23E-02
2	0,66	52,89	1616,30	1,03	1,25E-02
3	0,62	54,52	1619,66	1,16	1,14E-02
4	0,58	56,49	1620,24	1,07	1,03E-02
5	0,54	58,48	1620,60	1,00	9,31E-03

Für die kinetischen Auswertungen der Zelle, wurden der Ein- und Auslagerungspeak bezüglich ihrer Symmetrie und ihrer Auflösung untersucht. Dafür wurden die Peaklage, die Peakhöhe und die Breite des Peaks auf halber Höhe bestimmt. Die Peakbreite wurde dabei bezüglich der Lage des höchsten Punktes des Peaks in zwei Abschnitte geteilt. Die Symmetrie des Peaks wurde durch das Verhältnis der Breitenabschnitte des Peaks auf halber Höhe ausgedrückt. Bei idealer Symmetrie erhält man einen Wert von 1,0. Gute kinetische Aussagen lassen sich durch das Verhältnis von Peakhöhe zu der gesamten Peakbreite treffen. Je höher der Wert dabei ist, umso besser Verläuft ist die Kinetik der Reaktion.

Man erkennt in Tabelle 30, dass die Symmetrie der Peaks mit der Zyklenzahl zunimmt. Das durchschnittliche Verhältnis von Höhe zu Breite der Ladepeaks liegt hier bei $1,16 \cdot 10^{-2}$.

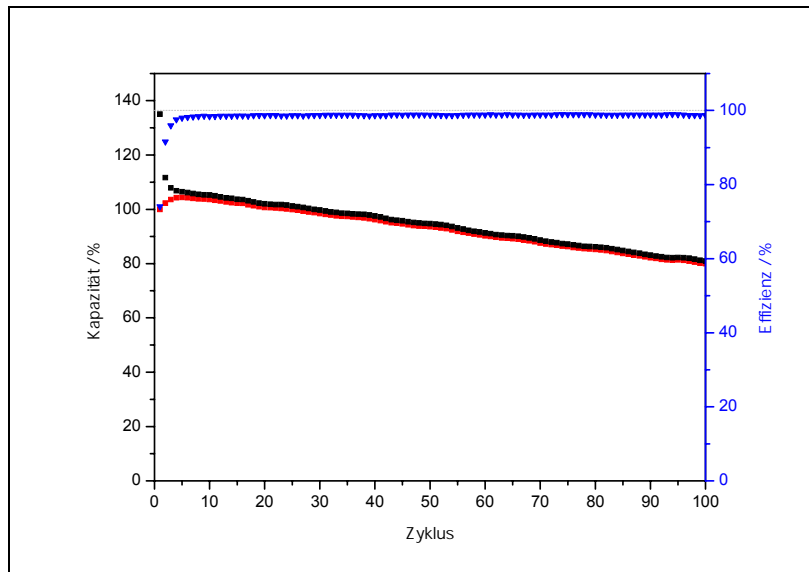


Abbildung 42: Zyklisierung von LTO auf der Kupferfolie; nicht kalandriert

Abbildung 42 zeigt die Konstantstromzyklisierung von LTO auf der Kupferfolie. Die schwarzen Markierungen beschreiben die Ladekapazität, die roten die Entladekapazität. Die Effizienz der Zelle ist mit den blauen Markierungen aufgetragen. Die Zelle zeigt eine relativ gute Effizienz von etwa 99 %.

Abbildung 43 zeigt ein Zyklovoltammogramm von Lithiumtitanat auf dem Kupfervlies.

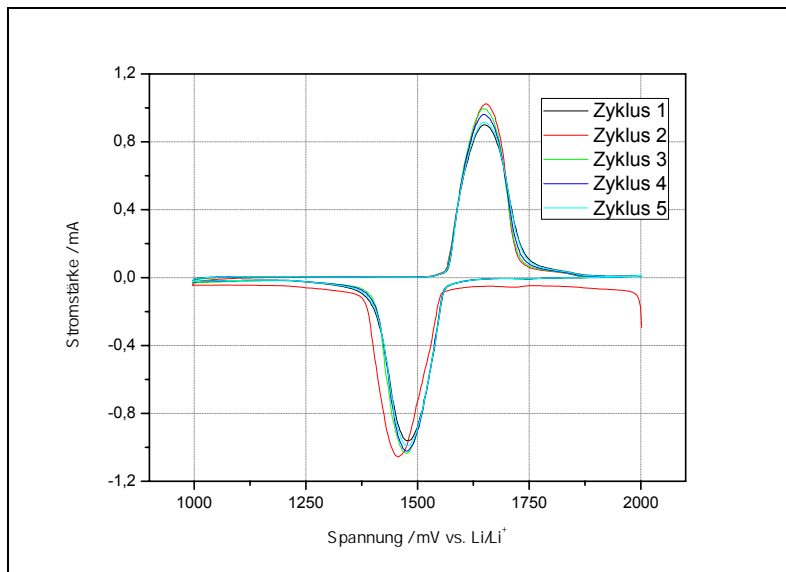


Abbildung 43: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem Kupfervlies, nicht kalandriert

Es ist zu erkennen, dass die Peaks beim Laden und Entladen, im Vergleich zur Kupferfolie als Stromsammelner, deutlich breiter sind. Es werden hier auch wesentlich höhere Ströme erreicht. Beides lässt sich durch die höhere Massenbeladung der Elektrode begründen.

Tabelle 31: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf dem Kupfervlies; nicht kalandriert

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1528,5	1036,2	67,8
2	1095,9	1036,6	94,6
3	1074,8	1036,2	96,4
4	1064,5	1032,9	97,0
5	1053,7	1025,8	97,4

In Tabelle 31 kann man erkennen, dass die Effizienz der Zelle im Zyklovoltammogramm bessere Werte besitzt als die mit der Kupferfolie als Stromsammelner (siehe Tabelle 29).

Tabelle 32: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem Kupfervlies; nicht kalandriert

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,06	110,81	1457,01	1,24	9,53E-03
2	1,03	103,00	1475,68	1,11	1,00E-02
3	1,02	99,83	1476,34	1,20	1,02E-02
4	0,99	100,55	1477,62	1,16	9,85E-03
5	0,96	102,77	1478,44	1,14	9,36E-03
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,02	104,48	1652,73	1,19	9,80E-03
2	1,00	105,95	1647,01	1,00	9,41E-03
3	0,96	109,47	1649,38	1,05	8,80E-03
4	0,92	114,20	1651,37	1,07	8,02E-03
5	0,90	115,02	1650,20	1,02	7,81E-03

Tabelle 32 zeigt, dass die Peaks hier auf dem Vlies zwar wesentlich breiter sind, allerdings besitzen sie dafür eine größere Symmetrie. Das deutet darauf hin, dass die Elektronentransferreaktion auf dem Vlies besser verläuft. Das Verhältnis zwischen Höhe und Breite der Peaks zeigt ähnliche Werte, wie in Tabelle 30. Das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks liegt hier durchschnittlich bei $8,77 \cdot 10^{-3}$. Dieser Wert ist niedriger als der, der Probe auf der Kupferfolie (siehe Tabelle 30), was auf eine etwas schlechtere Kinetik auf dem Vlies hinweist. Auch dies ist vermutlich auf höhere Massenbeladung zurückzuführen.

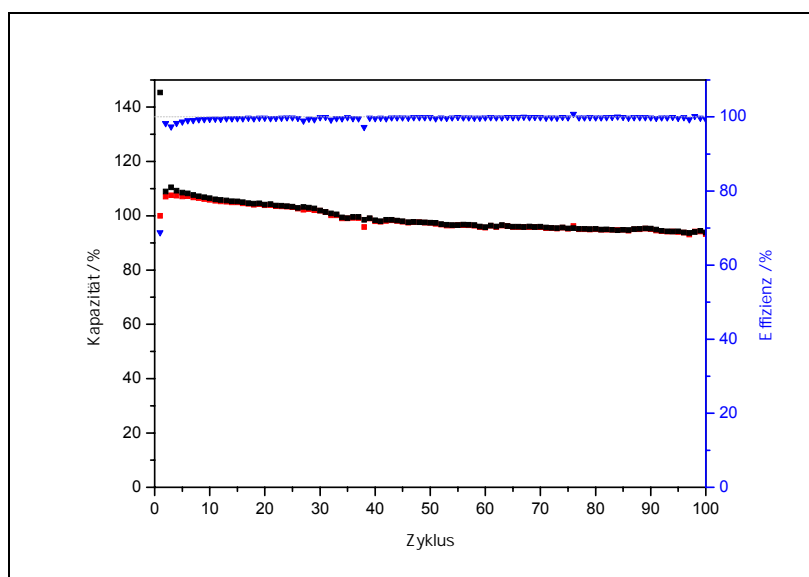


Abbildung 44: Zyklierung von LTO auf dem Kupfervlies; nicht kalandriert

Auch bei der Zyklisierung wurden höhere Kapazitäten erreicht, wie man in Abbildung 44 erkennen kann, was ebenfalls auf die stärkere Beladung der Elektrode dafür zurückzuführen ist. Die Zelle zeigt hier ein deutlich schlechteres Zyklierverhalten, als die Elektrode auf der Kupferfolie (siehe Abbildung 42).

Die Kapazitäten der einzelnen Zellen sind, wie vorhin bereits erwähnt, nicht direkt mit einander vergleichbar, da die Inhomogenität des Vlieses eine Bestimmung des Aktivmasseanteils der Elektrode nicht leicht zugänglich macht.

Abbildung 45 zeigt das Zyklovoltammogramm von Lithiumtitanat auf dem beschichteten Vlies als Stromsammler.

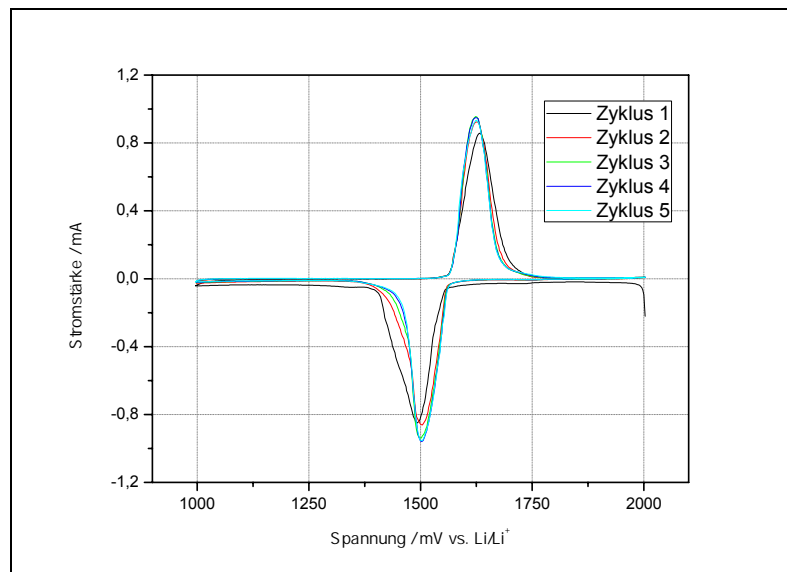


Abbildung 45: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies, nicht kalandriert

Die Interkalations- und Deinterkalationspeaks von Lithium sind hier eindeutig schmaler als auf dem unbeschichteten Vlies (siehe Abbildung 43), der Grund dafür liegt in der größeren Kontaktfläche mit dem Stromsammler.

Tabelle 33: Lade, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; nicht kalandriert

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	953,1	618,6	64,9
2	701,2	620,5	88,5
3	681,1	618,5	90,8
4	669,0	616,7	92,2
5	658,9	616,6	93,6

In Tabelle 33 erkennt man, dass hier deutlich niedrigere Kapazitätswerte als auf dem Kupfervlies (siehe Tabelle 31) erreicht werden, obwohl die Elektroden nach demselben Verfahren hergestellt wurden. Dies hat mehrere Ursachen, zum einen kann durch das Verwenden unterschiedlicher Elektrodenslurrys es zu einer unterschiedlichen Massenbeladung kommen. Ein weiterer Grund findet sich in der Beschichtung und der damit verbundenen Verbreiterung der Fasern. Durch das „Zuwachsen“ der Fasern kann weniger Aktivmasse in das Vlies eingebracht werden. Auch die Werte für die Effizienz sind niedriger als bei dem unbeschichteten Kupfervlies.

Tabelle 34: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; nicht kalandriert

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,85	83,20	1491,48	0,65	1,02E-02
2	0,86	67,50	1503,14	1,12	1,27E-02
3	0,94	61,00	1499,93	1,83	1,54E-02
4	0,96	61,45	1502,60	1,51	1,56E-02
5	0,95	62,17	1503,27	1,52	1,53E-02
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,86	71,91	1632,44	1,07	1,19E-02
2	0,93	65,07	1625,42	1,07	1,42E-02
3	0,95	63,46	1623,17	1,06	1,50E-02
4	0,95	63,04	1624,28	1,18	1,51E-02
5	0,93	65,66	1625,33	1,33	1,42E-02

Tabelle 34 zeigt, dass die Peaks bei dem beschichteten Vlies eine deutlich niedrigere Symmetrie besitzen, als die des unbeschichteten. Das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks liegt bei einem durchschnittlichen Wert von $1,41 \cdot 10^{-2}$, dieser Wert ist wesentlich niedriger als auf dem unbeschichteten Vlies (siehe Tabelle 32). Dies bestätigt die Annahme, dass die Kinetik der Übertragungsreaktionen auf dem beschichteten Kupfervlies durch die Vergrößerte Oberfläche deutlich besser ist, als auf dem herkömmlichen Vlies.

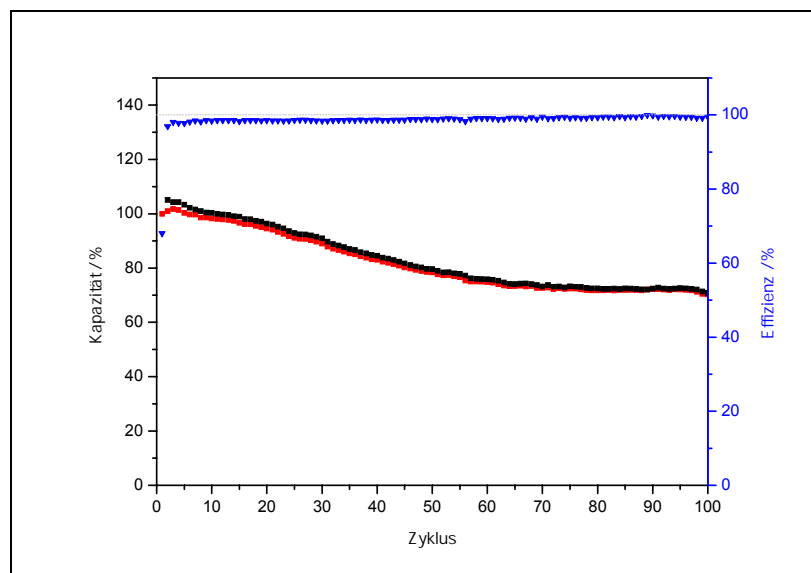


Abbildung 46: Zyklisierung von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; nicht kalandriert

Man erkennt in Abbildung 46, dass es bei dieser Zelle zu starken Kapazitätsverlusten während des Zyklisierens kommt. Nach 100 Zyklen sind nur noch rund 65 % der ursprünglichen Kapazität vorhanden. Die Effizienz der Zelle liegt mit etwa 98,5% bei eindeutig zu niedrigen Werten.

4.2.2.1.1 Kalandrierstufe 1

Abbildung 47 zeigt das Zyklovoltammogramm von Lithiumtitanat auf der Kupferfolie mit der schwächsten Kalandrierstufe.

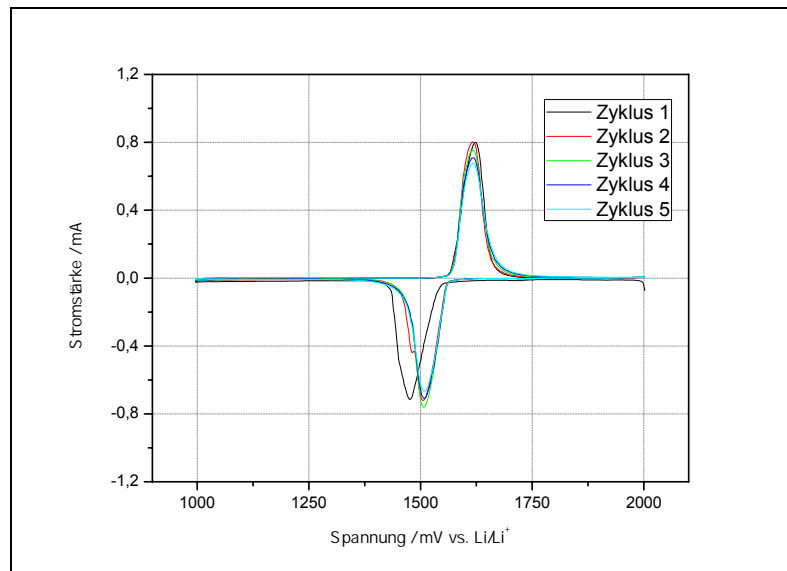


Abbildung 47: Zyklovoltammogramm von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 1

Es sind keine großen Unterschiede zu den Messungen der nicht kalandrierten Elektrode zu erkennen. Es wurde aber auch keine messbare Verdichtung der Elektrode durch das Kalandrieren festgestellt.

Tabelle 35: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf Kupferfolie; Kaladrierstufe 1

Zyklus	Ladekapazität / mAh·g ⁻¹	Entladekapazität / mAh·g ⁻¹	Effizienz / %
1	237,3	173,5	73,1
2	191,6	174,9	91,3
3	184,7	175,8	95,2
4	181,5	175,3	96,6
5	179,6	174,4	97,1

Die Auswertungen in Tabelle 35 zeigen, dass die Zelle hier bezüglich ihrer Kapazität und ihrer Effizienz, bessere Ergebnisse aufweist als die nicht kalandrierte Zellen (siehe Tabelle 29).

Tabelle 36: Kinetische Auswertung von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 1

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,80	63,79	1476,36	1,14	1,25E-02
2	0,81	62,03	1505,60	1,06	1,30E-02
3	0,85	51,53	1507,02	1,68	1,66E-02
4	0,79	55,44	1508,64	1,33	1,43E-02
5	0,75	56,99	1507,80	1,39	1,31E-02
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,90	52,25	1622,33	1,46	1,72E-02
2	0,90	49,90	1616,33	1,24	1,80E-02
3	0,85	53,19	1617,82	1,29	1,59E-02
4	0,80	54,90	1617,83	1,17	1,45E-02
5	0,76	56,67	1617,77	1,11	1,34E-02

Die kinetischen Auswertungen der Elektrode in Tabelle 36 zeigen auch hier ähnliche Ergebnisse, wie in Tabelle 30. Die Zelle weist hier eine etwas bessere Kinetik als auf der nicht kalandrierten Probe auf, da das Verhältnis von Höhe zu Breite der Ladepeaks hier einen etwas höheren Wert von $1,58 \cdot 10^{-2}$ besitzt.

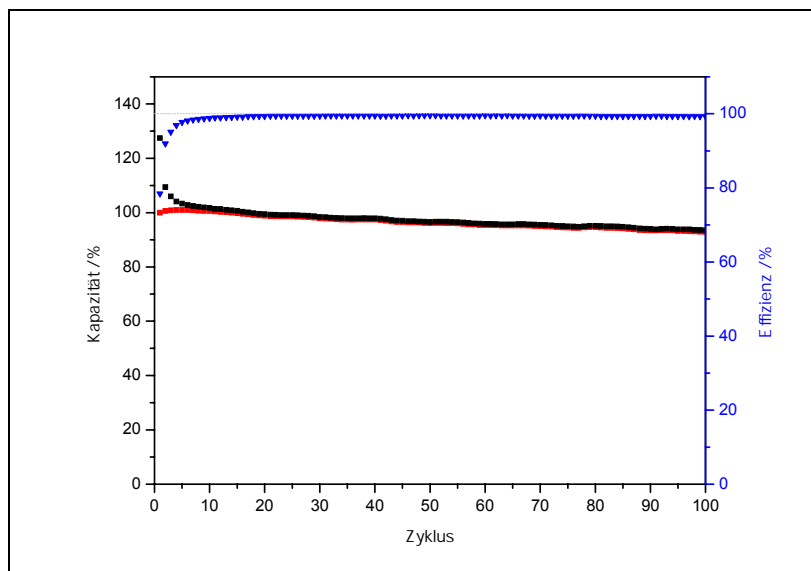


Abbildung 48: Zyklisierung von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 1

Die Zyklisierung der Zelle zeigt auch in Abbildung 48 einen deutlich besseren Verlauf, als in Abbildung 42. Es kommt zu geringeren Kapazitätsverlusten.

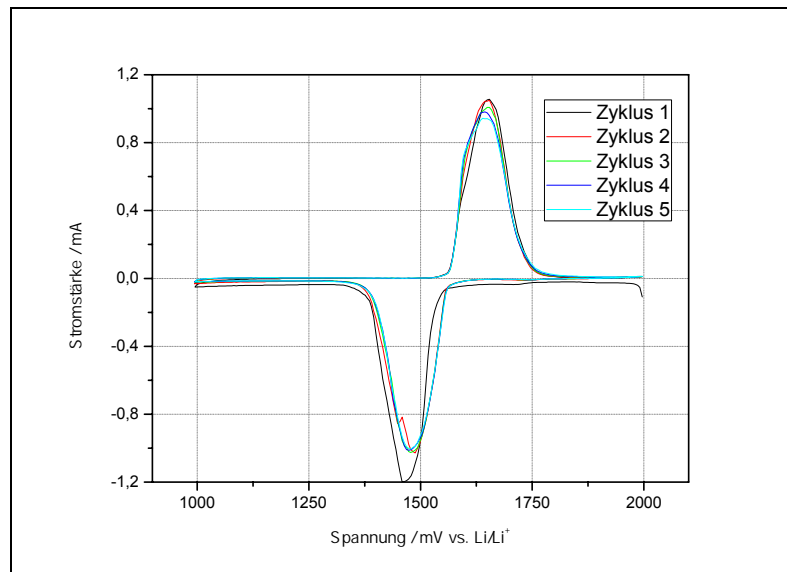


Abbildung 49: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Das Zyklovoltammogramm der kalandrierten Elektrode auf dem Kupfervlies zeigt auch hier einen ähnlichen Verlauf, wie in Abbildung 43. Es ist anzunehmen, dass die Stärke der Kalandrierung von Kalandrierstufe 1 nicht ausreicht, um zu erkennbaren Veränderungen zu führen.

Tabelle 37: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf dem Kupfervlies; Kaladrierstufe 1

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1378,8	1034,6	75,0
2	1123,5	1042,6	92,8
3	1093,9	1042,9	95,3
4	1080,1	1039,7	96,3
5	1072,1	1037,2	96,7

Die Effizienz ist hier etwas schlechter als die der nicht kalandrierten Probe.

Tabelle 38: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,20	97,05	1461,74	1,12	1,24E-02
2	1,03	110,19	1487,44	0,71	9,33E-03
3	1,03	105,32	1478,44	1,11	9,74E-03
4	1,01	104,81	1473,71	1,37	9,66E-03
5	1,01	106,36	1476,97	1,17	9,45E-03
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,06	101,81	1653,46	1,23	1,04E-02
2	1,05	102,57	1653,90	1,53	1,03E-02
3	1,01	105,41	1652,83	1,48	9,57E-03
4	0,98	107,62	1644,00	1,09	9,12E-03
5	0,94	110,65	1640,22	0,93	8,53E-03

Die kinetischen Auswertungen in Tabelle 38 zeigen, dass die Interkalations- und Deinterkalationspeaks etwas schmaler sind als die, der nicht kalandrierten Probe. Das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks ist mit $9,58 \cdot 10^{-3}$ höher als das der nicht kalandrierten Probe (siehe Tabelle 32). Das Kaladrieren der Probe führt somit zu einer leichten Verbesserung der Kinetik der Zellreaktion.

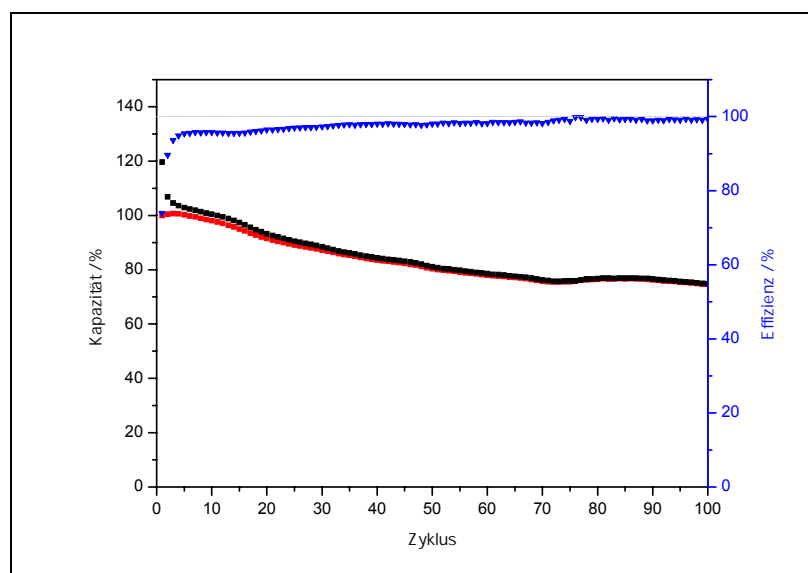


Abbildung 50: Zyklisierung von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Die Zyklisierung (siehe Abbildung 50) der Zelle zeigt stärkere Kapazitätsverluste, als in Abbildung 44. Es sind größere Schwankungen der Effizienz zu beobachten. Nach 100 Zyklen sind noch etwa 80 % der ursprünglichen Kapazität vorhanden.

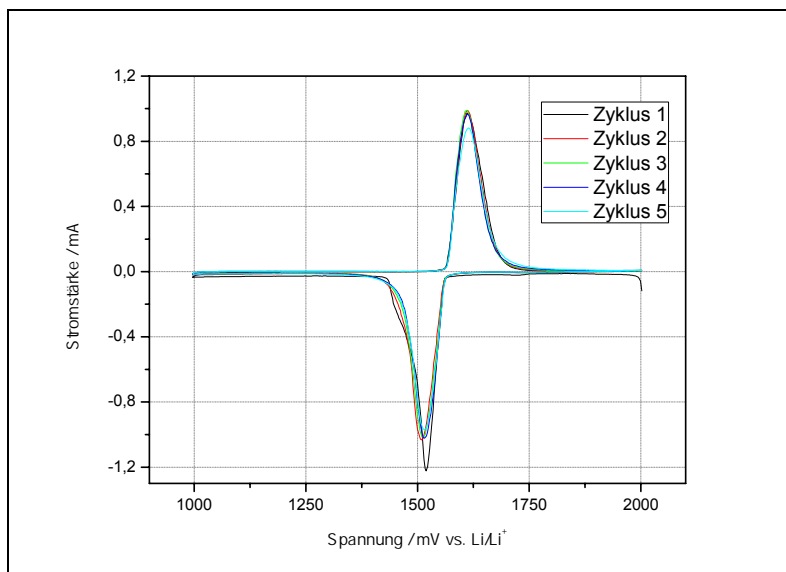


Abbildung 51: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Durch das Kalandrieren kam es bei der Elektrode auf dem beschichteten Vlies zu einer leichten Verschmälerung der Ein- und Auslagerungspeaks. Die Zelle läuft stabiler als in Abbildung 45.

Tabelle 39: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	849,1	615,1	72,4
2	682,6	617,1	90,4
3	661,7	616,8	93,2
4	650,3	613,0	94,3
5	640,9	607,4	94,8

Es ist eine Steigerung der Effizienz der Zelle im Vergleich zur nicht kalandrierten Probe (siehe Tabelle 33) zu beobachten. Dies ist auf die stärkere Verdichtung der Elektrode und den dadurch besseren Kontakt zum Stromsammler zurückzuführen.

Tabelle 40: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,22	45,25	1519,13	0,93	2,70E-02
2	1,03	55,16	1509,59	1,13	1,87E-02
3	1,02	57,28	1511,96	1,10	1,77E-02
4	1,02	54,90	1515,31	1,05	1,86E-02
5	0,97	57,02	1514,95	1,08	1,70E-02
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,97	64,22	1611,80	0,67	1,52E-02
2	0,99	62,15	1612,33	0,81	1,59E-02
3	0,99	60,25	1610,33	0,84	1,64E-02
4	0,96	60,09	1612,05	0,96	1,60E-02
5	0,88	64,17	1614,47	0,92	1,38E-02

Auch hier (siehe Tabelle 40) ist eine Verschmälerung der Ein- und Auslagerungspeaks im Vergleich zur nicht kalandrierten Probe zu beobachten. Auch der Wert für das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks mit $1,55 \cdot 10^{-2}$ ist hier etwas höher, das Kalandrieren führte auch hier zu einer verbesserten Reaktionskinetik. Das beschichtete Kupfervlies zeigt ebenfalls wieder einen deutlich höheren Wert als das industriell gefertigte Vlies (Vgl. Tabelle 38).

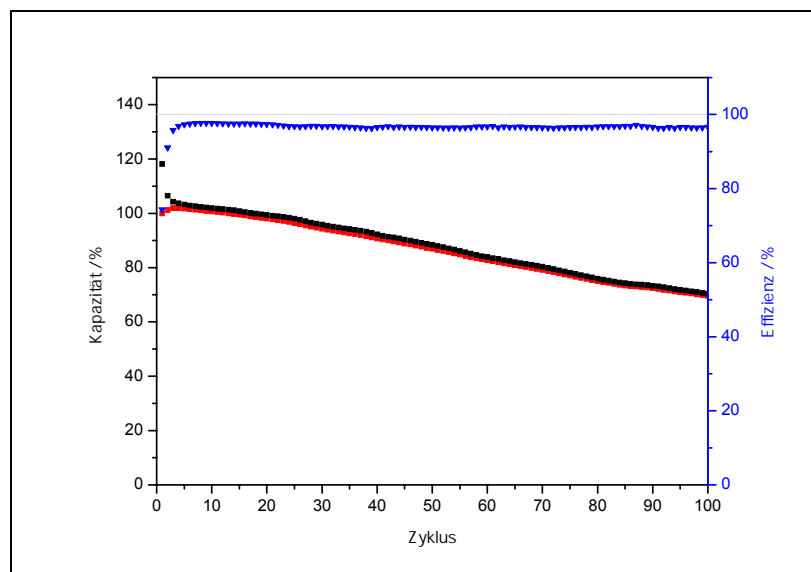


Abbildung 52: Zyklisierung von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 1

Bei der Zyklisierung (siehe Abbildung 52) sind auch hier Kapazitätsverluste zu beobachten, allerdings sind sie hier deutlich schwächer ausgebildet als in Abbildung 45, nach 100 Zyklen sind hier noch etwa 75 % der ursprünglichen Kapazität vorhanden.

4.2.2.1.2 Kalandrierstufe 0,75

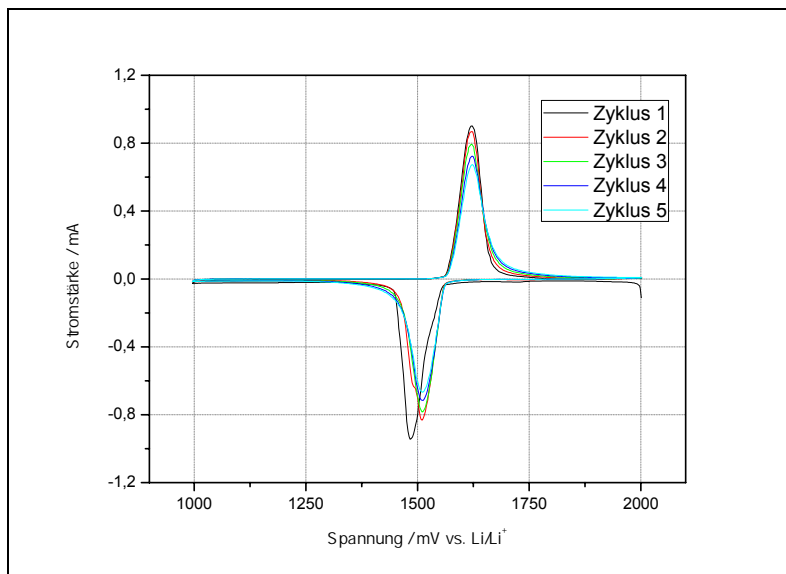


Abbildung 53: Zyklovoltammogramm von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,75

Das Zyklovoltammogramm in Abbildung 53 weist einen relativ starken Abfall der Stromstärke während der einzelnen Zyklen auf. Diese sind deutlicher ausgeprägt als in Abbildung 41 und Abbildung 47.

Tabelle 41: Lade-, Entladekapazitäten und Effizienz von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,75

Zyklus	Ladekapazität / mAh·g ⁻¹	Entladekapazität / mAh·g ⁻¹	Effizienz / %
1	230,5	164,1	71,2
2	182,7	165,1	90,4
3	176,7	163,6	92,6
4	173,8	161,7	93,0
5	171,3	157,6	92,0

Die Lade- und Entladekapazität der Zelle zeigt hier eindeutig zu starke Verluste. Die Effizienz der Zelle weist hier die bisher schlechtesten Werte auf.

Tabelle 42: Kinetische Auswertungen von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,75

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,95	50,30	1483,58	1,75	1,88E-02
2	0,83	60,21	1509,97	0,93	1,38E-02
3	0,78	57,45	1511,14	1,04	1,36E-02
4	0,71	59,17	1511,24	1,07	1,21E-02
5	0,67	59,96	1510,44	1,08	1,11E-02
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,90	52,31	1621,97	1,28	1,73E-02
2	0,87	50,56	1620,03	1,07	1,72E-02
3	0,79	53,03	1620,18	1,02	1,50E-02
4	0,73	55,17	1622,21	1,01	1,32E-02
5	0,67	56,91	1622,37	0,97	1,18E-02

Die Lade- und Entladepeaks weisen hier die höchste Symmetrie auf. Die Breite der Peaks ist bei allen Proben auf der Kupferfolie in etwa gleich. Der Wert für das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks zeigt auch mit einem Wert von $1,49 \cdot 10^{-2}$ einen schlechteren Wert als die Probe mit Kalandrierstufe 1 (siehe Tabelle 36).

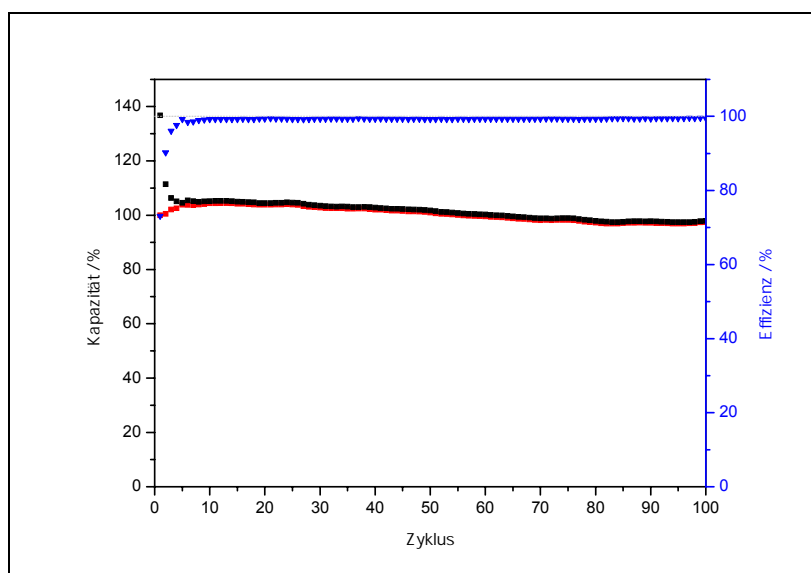


Abbildung 54: Zyklierung von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,75

Das Zyklovoltammogramm in Abbildung 54 zeigt auch hier einen etwas stärkeren Abfall der Lade- und Entladekapazität, als die unkalandrierte Probe und die Elektrode bei Kalandrierstufe 1 (siehe Abbildung 42 und Abbildung 48). Dies weist auf eine zu starke Kalandrierung der Elektrode hin.

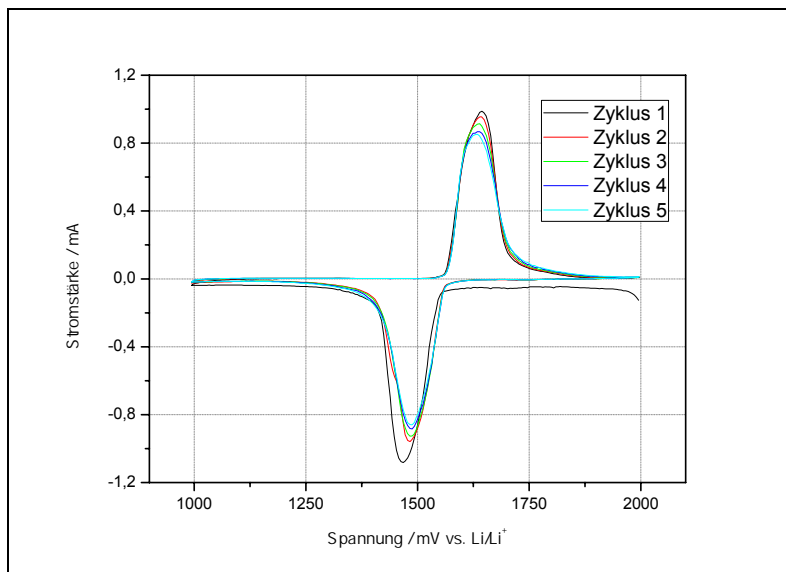


Abbildung 55: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Das Zyklovoltammogramm (siehe Abbildung 55) zeigt hier die bisher besten Ergebnisse für Lithiumtitanat auf dem Kupfervlies. Die Kapazitätsverluste während der einzelnen Zyklen sind hier am geringsten.

Tabelle 43: Lade-, Entladekapazitäten und Effizienz von LTO auf dem Kupfervlies; Kaladrierstufe 0,75

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1349,5	889,7	65,9
2	932,6	886,9	95,1
3	915,0	878,0	96,0
4	906,7	875,5	96,6
5	897,4	863,5	96,2

Tabelle 43 zeigt mit Kalandrierstufe 0,75 die besten Effizienzen der Elektrode auf dem Kupfervlies als Stromsammler.

Tabelle 44: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,08	87,41	1467,35	1,52	1,24E-02
2	0,96	92,97	1483,01	1,15	1,03E-02
3	0,93	89,78	1485,62	1,18	1,03E-02
4	0,88	91,61	1486,31	1,13	9,63E-03
5	0,86	91,70	1486,55	1,12	9,39E-03
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,99	86,91	1643,62	1,55	1,14E-02
2	0,96	88,04	1641,37	1,34	1,09E-02
3	0,91	88,73	1638,17	1,16	1,03E-02
4	0,87	92,56	1636,50	1,08	9,36E-03
5	0,85	92,46	1632,66	0,93	9,22E-03

In Tabelle 44 erkennt man, dass hier die Lade- und Entladepeaks durch die Kalandrierung wesentlich schmaler sind, als bei den vorherigen Proben (siehe Tabelle 32 und Tabelle 38). Auch der durchschnittliche Wert des Höhen- und Breitenverhältnis weist mit $1,02 \cdot 10^{-2}$ den bisher höchsten Wert für die Proben auf dem Kupfervlies auf. Diese Kalandrierstufe zeigt für diese Art von Elektrode die bislang besten Ergebnisse bezüglich ihrer Effizienz und Reaktionskinetik.

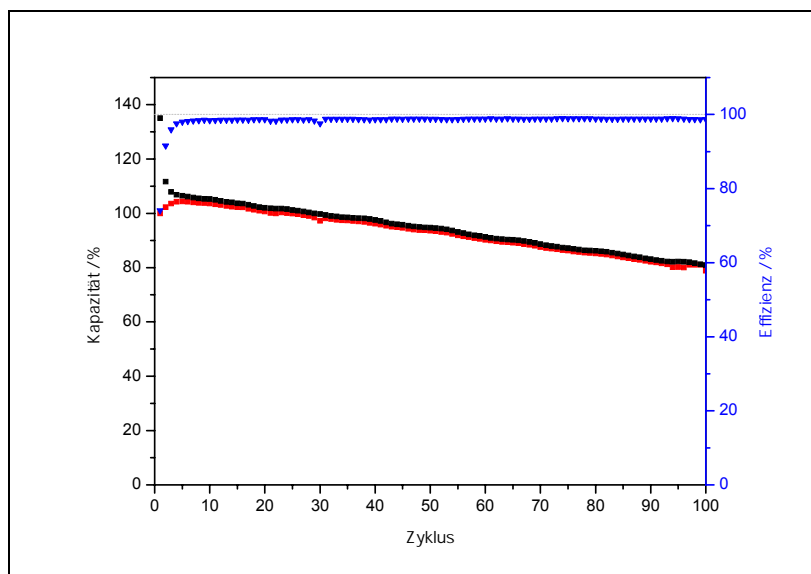


Abbildung 56: Zyklisierung von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Trotz der bisher guten Ergebnissen kommt es aber trotzdem (siehe Abbildung 56) zu starken Kapazitätsverlusten während des Konstantstromzyklisierens.

In Abbildung 57 zeigt das Zyklovoltammogramm von Lithiumtitanat auf dem beschichteten Kupfervlies mit Kalandrierstufe 0,75.

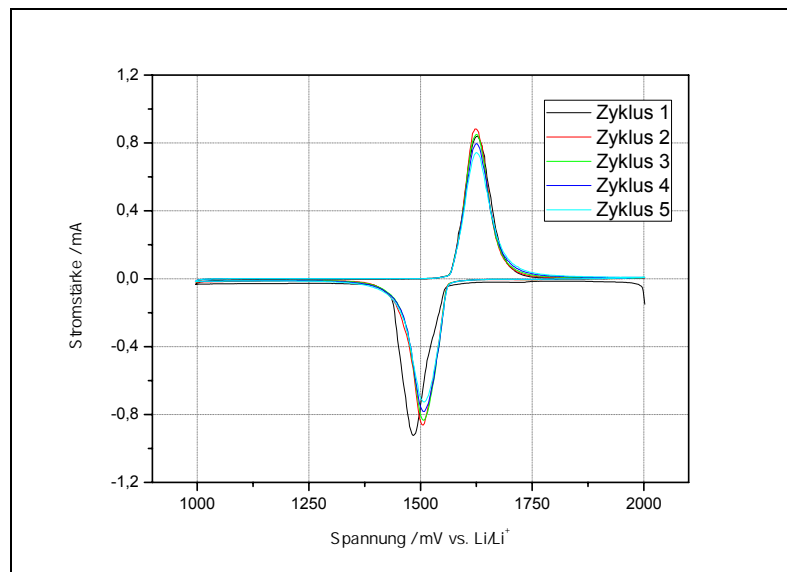


Abbildung 57: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Bei der Elektrode auf dem beschichteten Vlies ist nicht derselbe Trend, wie auf dem unbeschichteten beobachtbar. Das Zyklovoltammogramm bei Kalandrierstufe 1 (siehe Abbildung 51) weist hier die besseren Ergebnisse auf.

Tabelle 45: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	802,5	557,6	69,5
2	619,7	557,9	90,0
3	598,6	556,0	92,9
4	588,3	550,9	93,6
5	579,4	543,8	93,9

In Tabelle 45 sind auch hier stärkere Verluste der Lade- und Entladekapazität zu erkennen als bei der Probe mit Kalandrierstufe 1 (siehe Tabelle 39).

Tabelle 46: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,92	62,61	1483,24	0,88	-1,48E-02
2	0,86	60,95	1505,80	1,11	1,42E-02
3	0,83	61,72	1506,69	1,18	1,35E-02
4	0,78	64,76	1507,26	1,13	1,21E-02
5	0,73	67,57	1507,85	1,01	1,07E-02
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,84	65,15	1626,18	0,91	1,29E-02
2	0,88	58,41	1623,45	0,86	1,51E-02
3	0,85	59,18	1625,38	0,96	1,44E-02
4	0,80	61,17	1625,25	0,92	1,30E-02
5	0,74	63,35	1624,69	0,86	1,17E-02

In Tabelle 46 erkennt man, dass das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks hier mit einem Wert von $1,34 \cdot 10^{-2}$ den bisher niedrigsten Wert für des beschichtete Kupfervlies. Dies deutet darauf hin, dass die Kalandrierung zu stark war und bereits zu einer mechanischen Beschädigung der Elektrode führte.

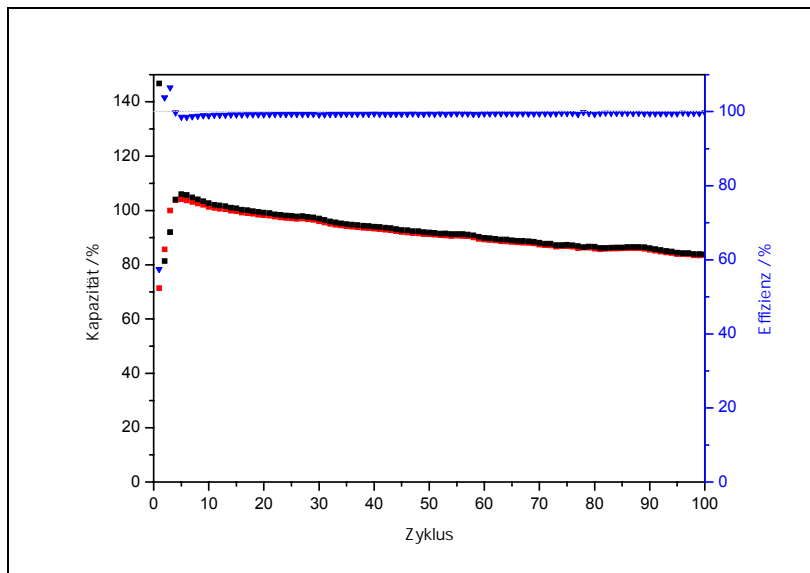


Abbildung 58: Zyklisierung von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,75

Auch hier sind, wie man in Abbildung 58 erkennt, bei längerem Zyklisieren relativ starke Kapazitätsverluste von ca. 20 % zu beobachten. Es handelt sich aber trotzdem um das bislang beste Ergebnis für diese Elektrode.

4.2.2.1.1 Kalandrierstufe 0,5

Abbildung 59 weist das Zyklovoltammogramm von Lithiumtitanat auf der Kupferfolie mit Kalandrierstufe 0,5 auf.

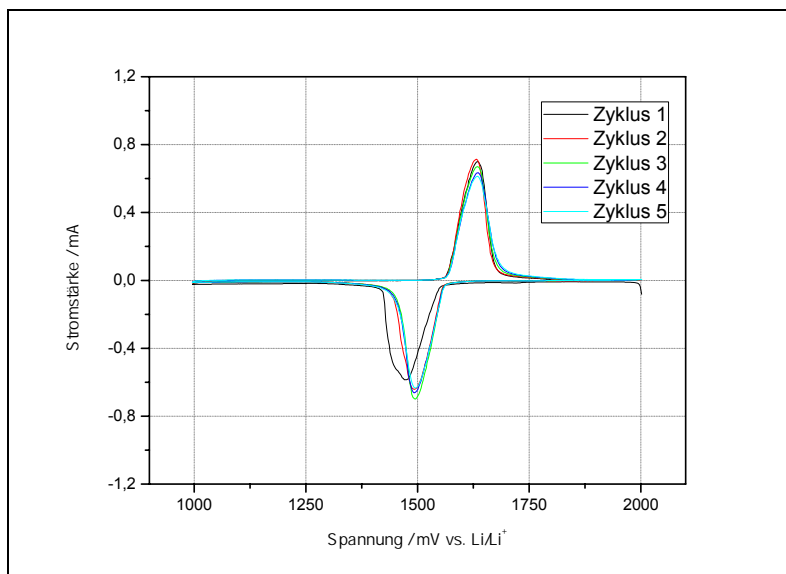


Abbildung 59: Zyklovoltammogramm von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,5

Hier wurden für diese Elektrode die besten Ergebnisse erhalten. Die Kapazitätsverluste während der einzelnen Zyklen sind hier am geringsten.

Tabelle 47: Lade-, Entladekapazitäten und Effizienz von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,5

Zyklus	Ladekapazität / $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Entladekapazität / $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Effizienz / %
1	232,0	170,3	73,4
2	190,0	172,4	90,8
3	183,8	173,0	94,1
4	180,6	172,9	95,7
5	178,6	172,4	96,6

Kalandrierstufe 0,5 liefert hier durch das Verdichten der Elektrode, wie man in Tabelle 47 erkennen kann, die besten Werte für die Effizienz der Lade- und Entladeprozesse für die Proben auf der Kupferfolie.

Tabelle 48: Kinetische Auswertungen von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,5

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,59	84,21	1473,89	0,97	8,32E-03
2	0,64	71,69	1492,95	1,25	8,96E-03
3	0,70	60,60	1495,05	1,69	1,15E-02
4	0,66	63,07	1492,98	1,72	1,05E-02
5	0,63	64,02	1495,87	1,53	9,92E-03
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	0,70	65,01	1634,14	1,71	1,08E-02
2	0,71	61,31	1631,42	1,79	1,16E-02
3	0,67	63,61	1634,51	1,76	1,05E-02
4	0,63	66,70	1634,89	1,55	9,52E-03
5	0,61	69,11	1634,03	1,45	8,86E-03

Die Werte für das Verhältnis von Höhe und Breite der Ladepeaks bestätigen den bisherigen Trend nicht. Mit einem Wert von $1,03 \cdot 10^{-2}$ (siehe Tabelle 48) weist diese Probe eine etwas schlechtere Kinetik als die vorangehenden Proben auf der Kupferfolie.

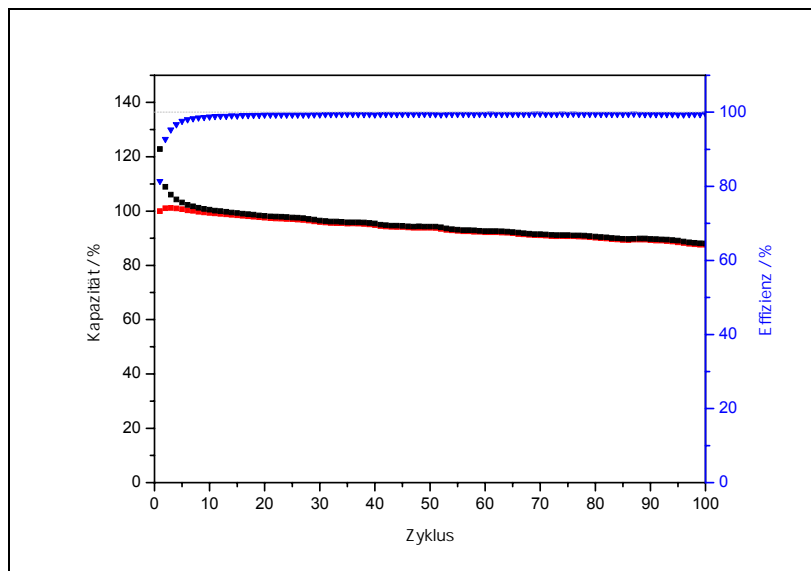


Abbildung 60: Zyklisierung von LTO auf der Kupferfolie; Kalandrierstufe 0,5

Auch in Abbildung 60 weist die Zelle das beste Zyklisierverhalten der Messserie auf. Die Kapazitätsverluste sind hier für diese Elektrode mit einem Verlust von ca. 11 % nach 100 Zyklen am geringsten.

Abbildung 61 zeigt das Zyklovoltammogramm von LTO auf dem Kupfervlies als Stromsammler mit Kalandrierstufe 0,5.

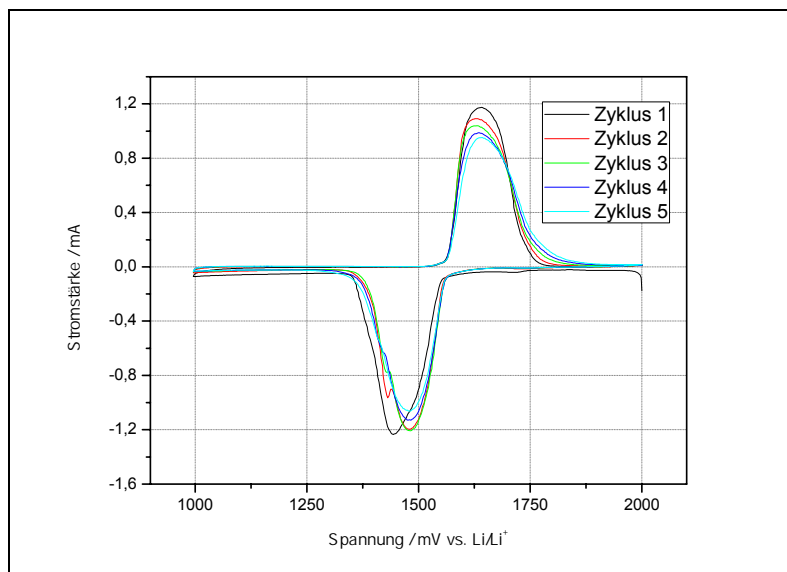


Abbildung 61: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Das Zyklovoltammogramm in Abbildung 61 weist während der einzelnen Zyklen enorme Verluste der Stromstärke auf. Kalandrierstufe 0,5 verpresst das Material vermutlich zu stark, so dass es zu mechanischen Schäden der Elektrode kommt.

Tabelle 49: Lade-, Entladekapazitäten und Effizienz von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1732,9	1319,0	76,1
2	1441,2	1318,9	91,5
3	1397,6	1315,5	94,1
4	1375,6	1308,1	95,1
5	1357,5	1297,4	95,6

In Tabelle 49 verdeutlicht hier noch einmal die großen Kapazitätsverluste der Zelle bei den zyklovoltametrischen Untersuchungen. Die Zelle weist hier die schlechtesten Werte der Effizienz auf (Vergleiche Tabelle 31, Tabelle 38 und Tabelle 44). Die Verdichtung mit Kalandrierstufe 0,5 hat einen zu großen mechanischen Stress auf die Elektrode ausgeübt, wie man auch in Abbildung 39 und Abbildung 40 durch eine deutliche Rissbildung erkennen kann.

Tabelle 50: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,24	120,21	1443,90	1,67	1,03E-02
2	1,20	119,80	1479,72	0,83	9,99E-03
3	1,21	118,93	1480,79	0,85	1,01E-02
4	1,13	123,39	1478,92	0,86	9,15E-03
5	1,06	125,38	1479,67	0,79	8,47E-03
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,17	119,16	1641,03	0,80	9,85E-03
2	1,09	127,13	1629,45	0,55	8,58E-03
3	1,04	130,20	1628,32	0,53	7,97E-03
4	0,99	134,66	1634,88	0,59	7,33E-03
5	0,95	135,92	1640,98	0,60	7,01E-03

Auch in Tabelle 50 zeigt sich eine deutliche Verschlechterung der Reaktionskinetik im Vergleich zur vorangehenden Probe (siehe Tabelle 44). Das Höhen- und Breitenverhältnis weist mit $8,15 \cdot 10^{-3}$ einen wesentlich kleineren Wert auf.

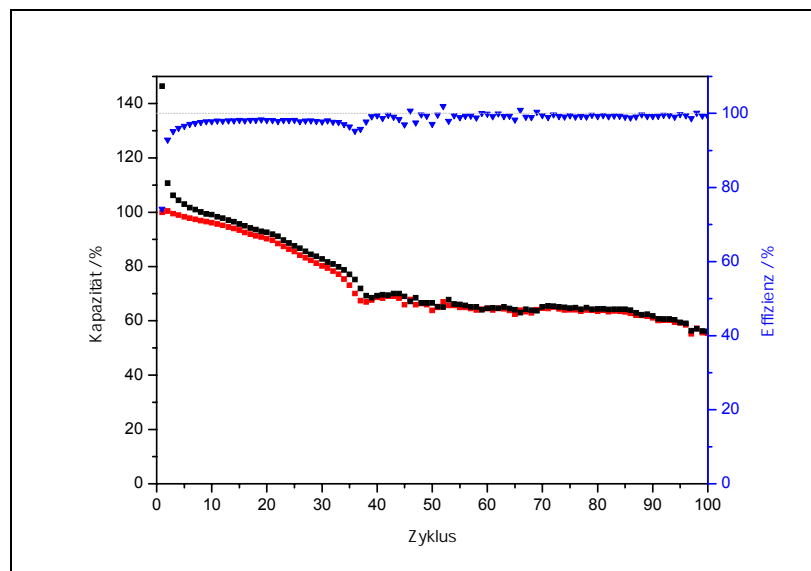


Abbildung 62: Zyklisierung von LTO auf dem Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Die Konstantstromzyklisierung (siehe Abbildung 62) zeigt eine sehr schlechte Zyklenfähigkeit der Zelle. Dies bestätigt die Annahme, dass die Schäden der Elektrode durch das Kalandrieren sehr groß sind.

Abbildung 63 zeigt das Zyklovoltammogramm von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies mit Kalandrierstufe 0,5.

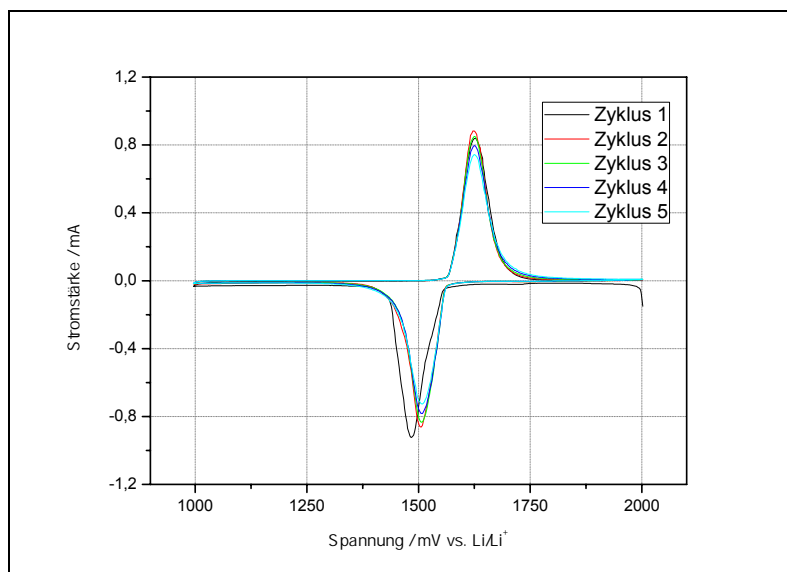


Abbildung 63: Zyklovoltammogramm von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Auch bei dieser Probe zeigt Abbildung 63 relativ große Verluste während der zykovoltammetrischen Messung. Auch hier lässt sich das schlechte Verhalten der Zelle durch eine zu starke Kalandrierung begründen.

Tabelle 51: Lade-, Entladetkapazität und Effizienz von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladetkapazität / mAh	Effizienz / %
1	1160,1	635,7	54,8
2	732,6	638,2	87,1
3	693,6	637,9	92,0
4	682,2	635,7	93,2
5	673,0	631,1	93,8

Tabelle 51 bestätigt die bisherigen Annahmen. Es treten ebenfalls starke Kapazitätsverluste während der einzelnen Zyklen auf.

Tabelle 52: Kinetische Auswertungen von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Laden					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,14	64,88	1480,81	1,38	1,76E-02
2	0,93	73,44	1509,62	0,68	1,27E-02
3	0,91	69,32	1498,84	1,28	1,31E-02
4	0,79	72,95	1497,31	1,25	1,08E-02
5	0,77	73,99	1498,83	1,06	1,04E-02
Entladen					
Zyklus	Peakhöhe / mA	Breite / mV	Peaklage / mV	Verhältnis Breitenabschnitt	Verhältnis Höhe:Breite
1	1,03	60,26	1623,47	1,14	1,72E-02
2	0,94	62,20	1621,82	1,05	1,52E-02
3	0,81	67,78	1623,88	1,07	1,20E-02
4	0,69	71,89	1628,74	1,10	9,65E-03
5	0,66	74,95	1493,38	1,08	8,86E-03

Auch hier (siehe Tabelle 52) zeigt sich der gleiche Trend, wie bisher. Die Kinetik der Zellreaktionen ist auch hier deutlich schlechter als bei den niedrigeren Kalandrierstufen. Das Verhältnis zwischen Höhe und Breite der Ladungspeaks ist mit $1,26 \cdot 10^{-2}$ niedriger als die bisherigen Werte für diese Elektrode. Jedoch sind die Werte hier immer noch deutlich besser als bei der Elektrode auf dem industriell gefertigten Kupfervlies.

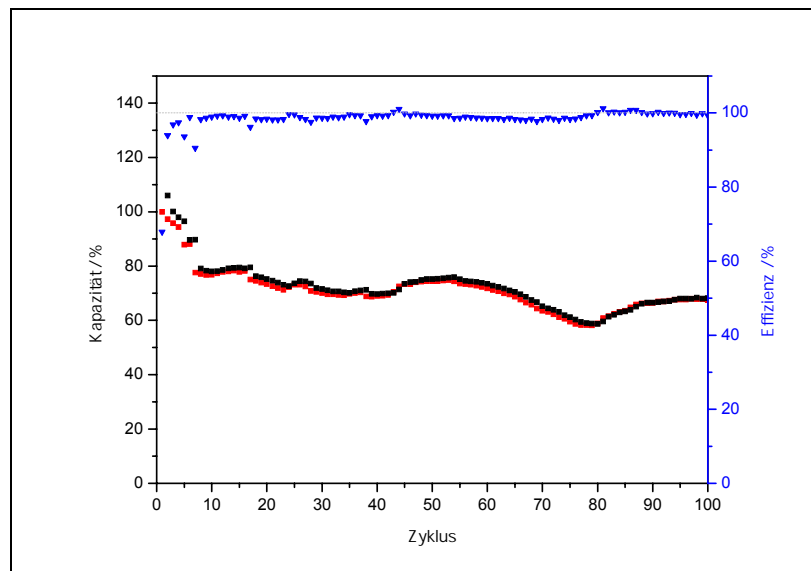


Abbildung 64: Zyklisierung von LTO auf dem beschichteten Kupfervlies; Kalandrierstufe 0,5

Abbildung 64 zeigt denselben Trend, der bereits bei dem unbeschichteten Kupfervlies festgestellt wurde. Die Zelle zeigt ein sehr schlechtes Zykliserverhalten, was auf die starke Kalandrierung zurückzuführen ist.

4.2.2.1.2 Zusammenfassung

Das Kalandrieren der Elektroden auf der Kupferfolie als Stromsammler zeigt keine großen Veränderungen. Bei den Proben auf dem Kupfervlies hingegen kann man in den Zyklovoltammogrammen und Konstantstromzyklisierungen deutlich erkennen, dass hier die Kalandrierung Auswirkungen auf die Leistung der Zelle nimmt. Vor allem bei der stärksten Verdichtung der Elektroden, bei Kalandrierstufe 0,5 ist die Zyklenstabilität der Proben auf dem Kupfervlies als Stromsammler wie erwartet relativ schlecht. Es sind große Schwankungen zu beobachten. Dies bestätigt die Annahme, dass durch die starke Verpressung der Elektrode die mechanische Belastung auf das Material zu groß war, die Auswirkungen werden in Abbildung 40 optisch deutlich gemacht.

Die kinetischen Auswertungen zeigen, dass die Vergrößerung der Oberfläche des Stromsammlers auch die Kinetik der Transferreaktion an der Grenzfläche beschleunigt. Die Peaks der Lithium Ein- und Auslagerungsreaktion sind bei dem beschichteten Kupfervlies als Stromsammler deutlich besser aufgelöst und besitzen eine höhere Symmetrie. Die besseren kinetischen Eigenschaften gehen hier allerdings mit schlechteren Werten für die Reversibilität der Zelle ein. Für die Ermittlung der genauen Ursachen sollten noch weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden.

Der Vergleich der unterschiedlichen Proben bezüglich ihrer Kapazitäten ist leider eher schwer durchzuführen. Die Inhomogenität des Polymervlieses gestaltet den Vergleich der unterschiedlichen Elektroden untereinander sehr schwierig.

4.2.2.2 Untersuchungen mit SiC-Komposit

Die Zusammensetzung der Verwendeten Aktivmasse ist in Tabelle 53 aufgelistet.

Tabelle 53: Zusammensetzung des Elektrodenslurrys

Stoff		Massenanteil / %
Graphit Quintao	Aktivmasse	67
Si Los Al.	Aktivmasse	20
CMC E	Binder	8
Super P	Leitruß	5

Die Aktivmasse wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Schichtdicke von 100 µm auf den Stromableiter aufgetragen.

Die Messparameter für die Zyklovoltammetrie wurden folgendermaßen gewählt:

Tabelle 54: Messparameter für zykvoltammetrische Messungen

Startpotential	3000 mV
1. Umkehrpotential	0 mV
2. Umkehrpotential	1500 mV
Spannungsvorschubgeschwindigkeit	30 µV·s ⁻¹

Das Messprogramm für die Konstantstromzyklisierung ist in Tabelle 55 beschrieben.

Tabelle 55: Messeinstellungen für die Konstantstromzyklisierung

Schritt	Zeit	Spannung	Strom	Cut-off Potential	Wiederholungen
Ruheschritt	4 h	-	-	-	1
Entladen	-	-	0,1 C	0,005 V	1
	2 h	0,005	-	-	
Laden	-	-	0,1 C	1,5 V	1
Entladen	-	-	0,2 C	0,005 V	
	2 h	0,005			
Laden	-		0,2	1,5 V	98
Entladen	-		0,5	0,005 V	
	1 h	0,005			
Laden	-		0,5	1,5 V	

Abbildung 65 zeigt das Zyklovoltammogramm des Silizium-Graphit-Komposits auf der Kupferfolie als Stromsammler.

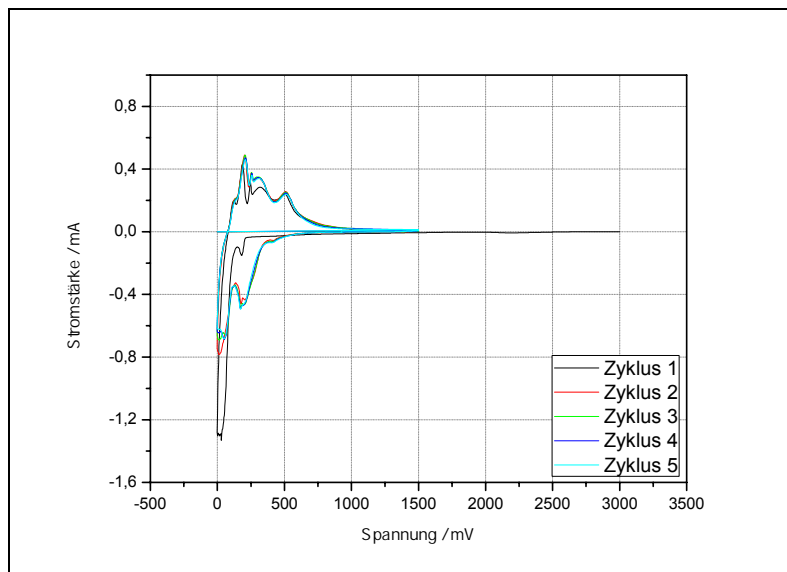


Abbildung 65: CV von SiC-Komposit auf der Kupferfolie

Charakteristisch für das Material sind der Ladepik der Lithiumeinlagerung in das Silizium knapp über 0 mV und der Entladepik bei ca. 250 mV-500 mV vs Li/Li^+ , welcher von der Auslagerung des Lithiums aus dem Silizium stammt. Die Ladepiks bei höheren und die Entladepiks bei niedrigeren Potentialen stammen von der Lithiuminterkalation und der Lithiumdeinterkalation des Graphits⁽⁹³⁾.

Tabelle 56: Lade- und Entladekapazitäten und Effizienz von SiC-Komposit auf Folie

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1621,2	1099,5	67,8
2	1575,8	1454,9	92,3
3	1569,2	1450,9	92,5
4	1550,1	1433,4	92,5
5	1526,0	1401,0	91,8

Tabelle 56 zeigt deutlich die starken Kapazitätsverluste der Zelle bei den zykvoltammetrischen Messungen. Die großen irreversiblen Kapazitätsverluste im ersten Zyklus entstehen durch die Ausbildung der SEI.

In Abbildung 66 sieht man das Zyklovoltammogramm der Silizium-Graphit-Elektrode auf dem Kupfervlies.

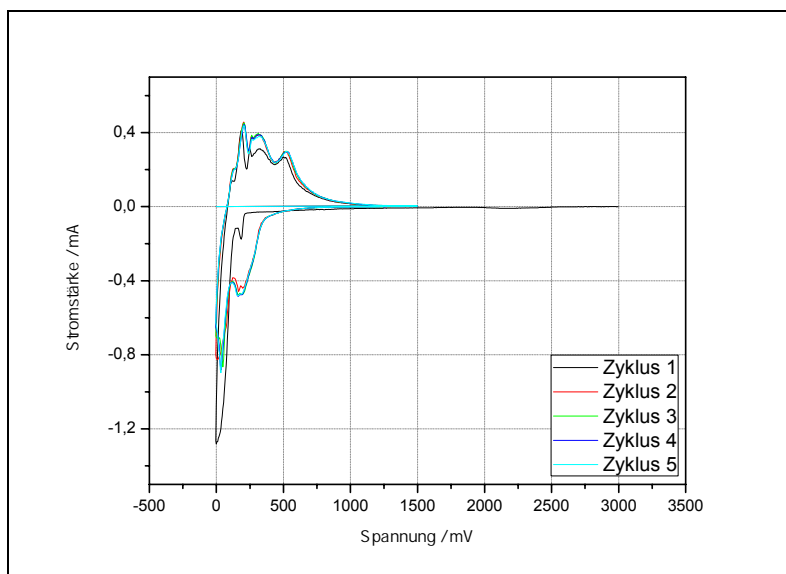


Abbildung 66: CV von Si-C-Komposit auf dem Kupfervlies

Es zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie Abbildung 65.

Tabelle 57: Lade- und Entladekapazitäten und Effizienz von Si-C-Komposit auf dem Kupfervlies

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1759,7	1233,2	70,1
2	1739,6	1637,3	94,1
3	1728,8	1654,0	95,7
4	1719,3	1653,2	96,2
5	1705,3	1642,6	96,3

Die Werte des Zyklovoltammogramms weisen wesentlich kleinere Kapazitätsverluste auf, als in Tabelle 56. Die Effizienz steigt hier nach 4 Zyklen bereits auf über 96 %. Dies ist deutlich besser als auf der Kupferfolie. Der Grund liegt vermutlich in der großen Kontaktfläche zum Stromsammelner und in seiner dreidimensionalen Struktur.

Abbildung 67 zeigt das Zyklovoltammogramm von dem Silizium-Graphit-Kompositmaterial auf dem beschichteten Kupfervlies.

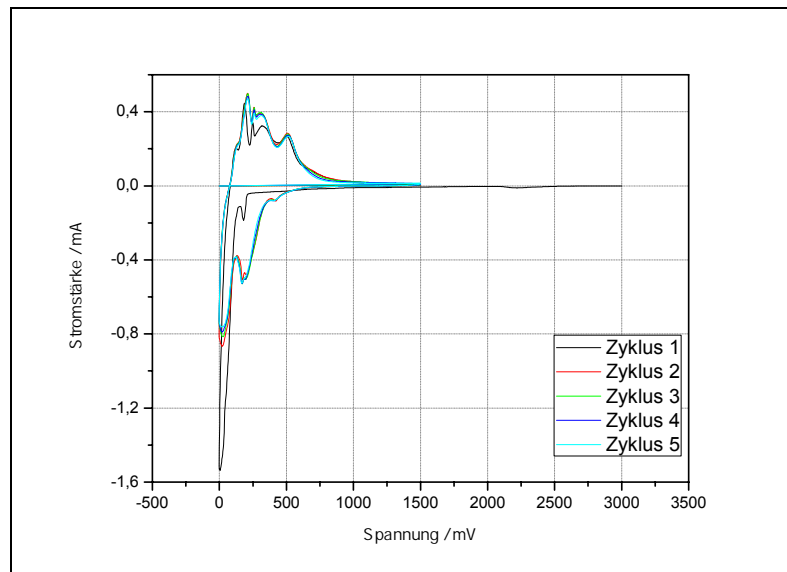


Abbildung 67: CV von Si-C-Komposit auf dem beschichtetem Kupfervlies

Auch hier weist das Zyklovoltammogramm den charakteristischen Kurvenverlauf des Kompositmaterials auf.

Tabelle 58: Lade-, Entladekapazität und Effizienz von Si-C-Komposit auf dem beschichtetem Kupfervlies

Zyklus	Ladekapazität / mAh	Entladekapazität / mAh	Effizienz / %
1	1849,5	1260,0	68,1
2	1791,3	1639,1	91,5
3	1758,8	1628,4	92,6
4	1719,5	1591,9	92,6
5	1672,5	1549,8	92,7

Tabelle 58 zeigt, dass die Effizienz dieser Zelle etwas schlechter ausgefallen ist, als auf dem industriell gefertigten Vlies. Die schlechtere Leistung dieser Elektrode hat verschiedenen Gründe. Eine Ursache liegt vermutlich in den Kupferoxiden, die bei der stromlosen Abscheidung des Kupfers auf dem Vlies gebildet werden können. Für eine Verbesserung des Stromsammlers sollten daher noch weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden.

4.2.2.2.1 Zusammenfassung

Der Vergleich der Silizium-Graphit-Komposit Aktivmasse auf den unterschiedlichen Stromsammlern zeigt, dass das unbeschichtete Kupfervlies die besten Ergebnisse bezüglich der Effizienz der Lade- und Entladeprozesse aufweist. Die Elektrode auf der Kupferfolie besitzt die schlechteste Ratenfähigkeit. Die besseren Ergebnisse der Elektroden auf den Vliesen als Stromsammler haben viele Gründe, zum Einen ist die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Stromsammler um ca. den Faktor 3 größer als bei der Kupferfolie. Diese bessere Kontaktierung des Aktivmaterials mit dem Stromsammler erleichtert den Elektronentransfer an der Grenzfläche stark. Dies macht sich vor allem bei Materialien mit schlechten spezifischen Leitfähigkeiten bemerkbar. Silizium besitzt als Halbleiter nur eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von $10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Die große Kontaktierung mit dem Kupfervlies zeigt daher gerade bei diesem Material wie erwartet große Auswirkungen.

Ein weiterer Grund liegt in der dreidimensionalen Struktur des Kupfervlieses. Das Aktivmaterial wird in den verwobenen Fasern eingebettet. Dabei werden die, bei Ladung und Entladung stattfindenden, Volumenveränderungen des Siliziums teilweise gepuffert. Dies stabilisiert das Aktivmaterial und verringert damit auch dem mechanischen Stress, der während der einzelnen Zyklen auf die Elektrode ausgeübt wird.

Das beschichtete Kupfervlies schneidet hier im Vergleich, entgegengesetzt den Erwartungen, etwas schlechter ab. Der Grund dafür könnte möglicherweise an vorhandenen Kupferoxiden an der Oberfläche des Stromsammlers. Diese können sich schon während des Beschichtungsprozesses ausbilden. Kupfer besitzt eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, Kupferoxide weisen als Halbleiter jedoch wesentlich niedrigere Werte auf. Für genauere Aussagen müssten analytische Untersuchungen der Oberfläche durchgeführt werden.

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ziele dieser Diplomarbeit ließen sich zu einem großen Teil umsetzen. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die Anwendung des Vlieses als Stromsammler für die negative Elektrode definitiv möglich ist. Allerdings ist seine Arbeitsweise vom eingesetzten Aktivmaterial abhängig. Der Stromsammler eignet sich vor allem für Aktivmaterialien mit schlechteren Leitfähigkeiten und starken Volumenveränderungen während des Ladens und Entladens.

Das Ziel, die Oberfläche des Vlieses möglichst homogen zu vergrößern, ist mit der stromlosen Beschichtungsmethode sehr gut gelungen. Für die Optimierung des Stromsammlers sind allerdings genauere Oberflächenuntersuchungen notwendig.

Das Ziel der Vergrößerung der Oberfläche war einen besserer Kontakt zum Stromsammler und eine bessere Haftung des Aktivmaterials zu schaffen, was die auch die Transferreaktionen an der Grenzfläche zwischen Stromsammler und Aktivmaterial verbessern soll. Die zykovoltammetrischen Untersuchungen der unterschiedlichen Stromsammler mit Lithiumtitanat haben eindeutig bestätigt, dass es durch die Oberflächenvergrößerung zu einer kinetischen Verbesserung der Zellreaktionen gekommen ist.

Durch das Verfahren der elektrochemischen Kupferoberflächenbestimmung konnte auch ein guter Vergleich der relativen Oberfläche der unterschiedlichen Substraten und Beschichtungsmethoden aufgestellt werden.

Weiters haben die zykovoltammetrischen Untersuchungen gezeigt, dass die Anwendung der Elektroden mit Silizium-Graphit-Kompositmaterial wie erwartet auf dem dreidimensionalen Stromsammler zu wesentlich geringeren Verlusten führt als auf den herkömmlichen Kupferfolien. Das beschichtete Kupfervlies zeigt jedoch nicht die gewünschte Verbesserung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Stromsammler und auch die vorgenommenen Modifikationen die Erwartungen zu einem großen Teil erfüllt haben. Die Anwendbarkeit auf das Silizium-Graphit-Kompositmaterial hat funktioniert. Allerdings sind weitere Modifikationen des Kupfervlieses notwendig, um die Kapazitäten und Reversibilitäten zu erhöhen. Im Hinblick auf die Optimierung des Stromsammlers sollten die Methoden zur Vorbehandlung der Oberfläche des Polymervlieses verbessert werden. Dafür müssen die, dadurch hervorgerufenen Veränderungen der Oberfläche, analytisch untersucht werden, und die Aktivatorlösung und die Beschichtungsbäder darauf abgestimmt werden.

Weiters sollte die abgeschiedene Kupferschicht auf seine Zusammensetzung untersucht werden, um eventuelle Kupferoxide zu detektieren. Das Vlies wurde zwar mit einem geeigneten Oxidationsschutz behandelt, jedoch könnten Kupferoxide schon während der Beschichtung entstehen. Diese besitzen schlechtere Leitfähigkeiten als elementares Kupfer und sollten in einem Stromsammler unbedingt vermieden werden.

Für weiterführende Untersuchungen sollte eine geeignete Methode entwickelt werden, die es möglich macht, den genauen Aktivmasseanteil der Elektrode zu bestimmen. Das Problem würde zum Beispiel durch das Verwenden eines homogeneren Polymersubstrates behoben werden.

5 Literaturverzeichnis

1. http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_10_01_e_speichern_geschichte.htm#Geschichte. [Online] 3. Mai 2010.
2. **Galvani, A.** *De Bononiensi Scientiarum et Artium Instituto atque Academia Commentarii*. 7, 1791, S. 363-415.
3. **Volta, A.** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 90, 1800, S. 403-431.
4. http://de.wikipedia.org/wiki/Voltasche_S%C3%A4ule. [Online] 3. Mai 2010.
5. **Daniell, J.F.** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 126, 1836, S. 107-124.
6. **Planté, G.** *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. 49, 1859, S. 402-405.
7. <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektroauto>. [Online] 3. Mai 2010.
8. **A.K. Shuklaa, S. Venugopalanb, B. Hariprakash.** *J. Power Sources*. 100, 2001, S. 125-148.
9. **Leclanche, G.** *Le Monde*. 16, 1868, S. 532.
10. **Brandt, K.** *Solid State Ionics*. 69, 1994, S. 173-183.
11. **Wedler, M.** *Alternative Kraftstoffe und Antriebssysteme für PKW-Fahrzeuge*. Norderstedt : GRIN Verlag, 2008.
12. **M. Winter, R.J. Brodd.** *Chem. Rev.* 104, 2004, S. 4245-4270.
13. **Nernst, W.** *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*. 4, 1889, S. 129-181.
14. **Holze, R.** *Leitfaden der Elektrochemie*. Leipzig : Teubner, 1998.
15. http://www.chemie.uni-erlangen.de/pctc/praktikum/f_praktikum/zyklovoltametrie/CVSW_14.html. [Online] 20. Mai 2010.
16. **Helmholtz, H.** *Annalen der Physik und Chemie*. 29, 1853, S. 211-233.
17. **Gouy, L.G.** *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. 9, 1910, S. 457-468.
18. **Chapman, D.L.** *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 25, 1913, S. 475-481.
19. **Kanani, N.** *Electroplating*. Oxford : Elsevier Ltd. , 2004.

20. **Butler, J.A.V.** *Transactions of the Faraday Society*. 19, 1924, S. 729-733.
21. **T. Erdey-Grúz, M. Volmer.** *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 150A, 1930, S. 203-213.
22. **Schmickler, W.** *Grundlagen der Elektrochemie*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1996.
23. **Atkins, P.W.** *Physikalische Chemie*. Weinheim : WILEY-VCH, 2001.
24. **Tafel, J.** *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*. 50, 1905, S. 641-712.
25. **C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich.** *Electrochemistry*. Weinheim : WILEY-VCH, 2007.
26. **Fick, A.** *Poggendorff's Annalen der Physik*. 94, 1855, S. 59–86.
27. **F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz.** *Moderne Beschichtungsverfahren*. Weinheim : WILEY-VCH, 2005.
28. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>. [Online] 17. Mai 2010.
29. **Frick, W.** *Galvanotechnik*. 5, 1985, S. 548-551.
30. **T. Hejze, K. Leitner.** Anorganisch Chemische Technologie Laborübung, Beschichtung. 2003.
31. **Besenhard, J.O.** *Handbook of Battery Materials*. Weinheim : Wiley-VCH, 1999.
32. <http://de.wikipedia.org/wiki/Daniell-Element>. [Online] 3. Mai 2010.
33. **L.F. Trueb, P.Rüetsch.** *Batterien und Akkumulatoren*. Berlin : Springer, 1998.
34. **D. Linden, T.B. Reddy.** *Handbook Of Batteries*. New York : McGraw-Hill, 2002.
35. *Engineering Handbook of Sealed Type Nickel-Cadmium Batteries*. Osaka : Sanyo Electric Co., 1988.
36. **T. Müller, B. Friedrich.** *J. Power Sources*. 158, 2006, S. 1498–1509.
37. **B. Scrosati, J. Garche.** *J. Power Sources*. 195, 2010, S. 2419-2430.
38. **M. Winter, J.O. Besenhard.** *Chemie in unserer Zeit*. 5, 1999, S. 252-266.
39. **Faraday, M.** *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 123, 1833, S. 23-54.
40. **P. Arora, Z. Zhang.** *Chem. Rev.* 104, 2004, S. 4419-4462.
41. **Zhang, S.S.** *J. Power Sources*. 164, 2007, S. 351-364.

42. **C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe.** *J. Power Sources.* 68, 1997, S. 301-303.
43. **A.H. Whitehead, M. Schreiber.** *J. Electrochem Soc.* 152, 2005, S. A2105-A2113.
44. **M. Winter, J.O. Besenhard.** *Chemie in unserer Zeit.* 6, 1999, S. 320-332.
45. **H. Wallentowitz, K. Reif.** *Handbuch Kraftfahrzeugelektronik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen.* Wiesbaden : Friedr. Vieweg und Sohn Verlag, 2006.
46. **J.R. Dahn, A.K. Sleight, H. Shi, B.M. Way, W.J. Weydanz, J.N. Reimers, O. Zhong, U.von Sacken.** *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives.* Amsterdam : Elsevier, 1994.
47. **M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak.** *Adv Materials.* 10, 1998, S. 725-763.
48. **J.O. Besenhard, H.P. Fritz.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 95, 1983, S. 950.
49. **E. Ferf, R.J. Gmmow, A. De Kock, M.M. Thackery.** *J. Electrochem. Soc.* 54, 1994, S. 99.
50. **A.Y. Shenouda, K.R. Murali.** *J. Power Sources.* 176, 2008, S. 332.
51. **J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter.** *J. Power Sources.* 68, 1997, S. 87-90.
52. **M. Winter, J.O. Besenhard.** *Electrochimica Acta.* 45, 1999, S. 31-50.
53. **M. Schmuck, S. Koller, M. Winter.** Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien. 2007.
54. **Brandt, K.** *Solid State Ionics.* 1994, 69, S. 173.
55. **Whittingham, M.S.** *Chem Rev.* 104, 2004, S. 4271–4302.
56. **Z. Chen, J.R. Dahn.** *Electrochimica Acta.* 49, 2004, S. 1079.
57. **A. Du Pasquiera, C.C. Huangb, T. Spitler.** Nano Li₄Ti₅O₁₂–LiMn₂O₄ batteries with high power capability and cycle life. *Journal of Power Sources.* 2009, 186 .
58. **A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J. Goodenough.** *J. Electrochem Soc.* 144, 1997, S. 1188–1194.
59. **S.-Y. Chung, J.T. Bloking, T.-M. Chiang.** *Nature Materials.* 1, 2002, S. 123 - 128.
60. **A.S. Andersson, J.O. Thomas, B. Kalska, L. Häggström.** *Electrochem and Solid-State Letters.* 3, 2000.
61. **A. Yamada, S.C. Chung, K.J. Hinokuma.** *J. Electrochem Soc.* 148, 2001, S. A224.
62. **M.M. Doeff, J.D. Wilcox, R. Kostecki, G. Lau.** *J. Power Sources.* 163, 2006, S. 180–184.

63. **W. Li, J.R. Dahn.** *J. Electrochem Soc.* 142, 1995, S. 1742.
64. **Xu, K.** *Chem. Rev.* . 104, 2004, S. 4303-4417.
65. **Venkatasesetty, H.V.** *Lithium Battery Technology.* New York : Wiley, 1984.
66. **J. Barthel, H.J. Gores.** *Chemistry of Nonaqueous Electrolyte Solutions.* New York : VCH, 1994.
67. **Y. Matsuda, M. Morita, K. Kosaka.** *J. Electrochem. Soc.* 130, 1983, S. 101.
68. **D. Aurbach, K. Gamolskya, B. Markovskya, Y. Gofera, M. Schmidt, U. Heider.** *Electrochimica Acta.* 47, 2002, S. 1423-1439.
69. **F. Croce, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati.** *Electrochimica Acta.* 39, 1994, S. 255-263.
70. **A. Belanger, M. Gauthier, M. Robitaille, R. Bellemare.** *Second International Symposium on Polymer Electrolytes.* 1990, S. 347.
71. **W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud.** *Solid State Ionics.* 11, 1983, S. 91.
72. **H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi.** *J. Electrochem Soc.* 137, 1990, S. 1023.
73. **H. Kawai, J. Kuwano.** *J. Electrochem Soc.* 141, 1994, S. L78.
74. **West, A.R.** *Grundlagen der Festkörperchemie.* Weinheim : VCH, 1992.
75. **Owens, B.B.** *Fast Ion Transport in Solids.* Dordrecht : Kluwer Academic Press, 1993.
76. **M. Finšgar, I. Milošev.** Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole. A review. *Corrosion Science.* 2010.
77. **D.A. Berg, D.S. Nadezhdin, R.G. Barradas.** *J. Electroanal. Chem.* 355, 1993, S. 165-179.
78. **N. Batina, B. Cosovic, R. Adzic.** *J. Electroanal. Chem.* 184, 1985, S. 427-433.
79. **E. Norkus, A. Vaskelis, i. Stalnioniene.** *J Solid State Electrochem.* 4, 2000, S. 337-341.
80. **D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer.** *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 54, 1974, S. 25-38.
81. **R. Vittal, H. Gomathi, K.-J. Kim.** *Advances in Colloid and Interface Science.* 119, 2006, S. 55-68.
82. **N. Batina, B. Cosovic, R. Adzic.** *J. Electroanal. Chem.* 184, 1985, S. 427-433.
83. **Jander, Jahr.** *Maßanalyse.* Berlin : de Gruyter, 1989.

84. **K. Täufel, C. Wagner.** *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 68, 1926, S. 25-33.
85. **S.C. Domenech, E. Lima Jr., V. Drago, J.C. De Lime, N.G. Borges Jr., A.O.V. Avila, V. Soldi.** *Applied Surface Science.* 220, 2003, S. 238-250.
86. **H.-Y. Nie, M.J. Walzak, B. Berno, N.S. McIntyre.** *Applied Surface Science.* 144-145, 1999, S. 627-632.
87. **Shin, H.-C. und Liu, .** *Chem. Mater.* 16, 2004, S. 5460-5464.
88. **J.-H. Kim, R.-H. Kim, H.-S. Kwon.** *Electrochem. Comm.* 10, 2008, S. 1148-1151.
89. **E. Norkus, A. Vaskelis, J. Jaciauskiene, I. Stalnioniene, G. Stalnionis.** *Electrochimica Acta.* 51, 2006, S. 3495-3499.
90. **E. Norkus, I. Stalnioniene, D.C.Crans.** *Heteroatom Chemistry.* 14, 2003, S. 625-632.
91. **A. Vaškelis, E. Norkus, I. Stalnioniene, G. Stalnionis.** *Electrochimica Acta.* 49, 2004, S. 1613–1621.
92. **Heinze, J.** *Angewandte Chemie.* 96, 1984, S. 823-840.
93. **Koller, S.** Doctoral Thesis; About the Nature of the Electrochemical Formation of Binary Lithium-Silicon Intermetallic Phases from Nonaqueous Electrolytes. 2009.