Graz University of Technology

Evaluierung und Optimierung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien

---

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer: **Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer**
Institut für Chemische Technologien von Materialien
Technische Universität Graz

eingereicht von **Roland Hohl**

– 2010 –

Deutsche Fassung: Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008 Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE 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

Allen voran gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Stelzer, der es mir ermöglichte, meine Diplomarbeit an diesem Institut und inmitten dieser gleichsam renommierten wie kollegialen Arbeitsgruppe durchzuführen.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem K2 Projekt und den Industriepartnern, AVL List GmbH, GAIA Akkumulatorenwerke GmbH und Volkswagen AG.
Auch Herrn Dipl.-Ing. Dr. Martin Cifrain möchte ich an dieser Stelle für seine Unterstützung danken.
Mein Dank gilt auch dem FELMI der TU-Graz, durch deren Unterstützung die Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie und der FOCUSED ION BEAM Technik ermöglicht wurden.

Im Speziellen bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. Stefan Koller,
Herrn Dipl.-Ing. Harald Kren sowie Herrn Dipl.-Ing. Dr. Martin Schmuck und
Herrn Dipl.-Ing. Dr. Michael Sternad, die mir immer zur Seite standen und mit größter Geduld auf meine Probleme eingingen.

Ich möchte unbedingt erwähnen, dass meine ArbeitskollegInnen der LPG–Gruppe,
Dipl.-Ing. Cornelia Bayer, Dipl.-Ing. Bernd Fuchsbichler, Dipl.-Ing. Colin God,
Dipl.-Ing. Christoph Stangl und Laura Kaltenböck meine Arbeit durch das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima enorm erleichtert haben. Zudem waren sie immer mit Rat und Tat zur Stelle, wofür ich ihnen herzlich danke.

Weiters bedanke ich mich bei den Angehörigen des Instituts für chemische Technologie von Materialien für die kollegiale Zusammenarbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht auch an Dipl.-Ing. Michael Stadtschnitzer, der mir mit zahlreichen Gesprächen und seiner Loyalität, vor und während des Studiums und auch während der Diplomarbeit, immer zur Seite stand.

Zum Schluss gebührt meinen Eltern, Ing. Johann Hohl und Karin Hohl, und meiner Schwester, Verena Hohl besonderer Dank, durch ihre finanzielle Unterstützung wurde mir das Studium ermöglicht.

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien sind gegenwärtig Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten, da sich dieses Energiespeichersystem zunehmend zum primären Kandidaten für Hybrid- bzw. Elektrofahrzeuge entwickelt. Ziele dieser Forschungen sind, die Optimierung von Elektrodenmaterialien, die Reduktion von kostenintensiven Aktivmaterialien, aber auch der Leitfähigkeit der Elektrolyte.
Weitere Probleme dieses Energiespeichersystemes sind die begrenzte Lebensdauer, die unzureichende Sicherheit und Ratenfähigkeit. Mit Hilfe verschiedener bildgebender und elektrochemischer Analysenmethoden soll der Einfluss von Prozessparametern wie der Kalandrierungsgrad untersucht werden. Untersuchungen der thermischen Stabilität der Elektroden und des Separators werden durchgeführt um sicherheitsrelevante Parameter von den Grundkomponenten der Lithium-Ionen-Batterien festzustellen.

Abstract

Lithium-ion batteries are currently the subject of extensive research, because this energy storage system is becoming the primary candidate for hybrid and electric vehicles. The objectives of this research are the optimization of electrode materials, reduction of costly active materials, and the conductivity of electrolytes.
The problems in such energy storage systems are the calendar and cycle life stability, safety and rate capability. This work analyses the problem of rate capability for the active material aspects. Using various analytical, electrochemical and optical methods, the influence of processing conditions such as calendering will be examined. The safety of lithium-ion batteries is of increasing importance, thus an investigation of the thermal stability of the electrodes and the separator is performed.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung **7**

II Allgemeines zur Batterie **12**

1 Definition und Aufbau **13**

2 Auf Kohlenstoff basierende Anodenmaterialien - Graphit **16**

3 Kathodenmaterialien **19**

3.1 Lithiumeisenphosphat 19

3.2 Lithiumcobaltoxid 20

3.3 Lithiummanganoxid 21

4 Elektrolyte **22**

5 Separator **25**

III Experimentelles **26**

6 Messzellensetup **28**

7 Zyklovoltammetrie **29**

7.1 Theorie Zyklovoltammetrie 29

7.2 Messungen Zyklovoltammetrie 31

7.2.1 Zyklovoltammogramme der Lithiumeisenphosphat($LiFePO_4$, LFP) Elektroden 31

7.2.2 Zyklovoltammogramme der Graphit Elektroden 34

7.2.3 Zyklovoltammogramme der Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA) Elektroden 37

8 Konstantstromzyklisierung **39**

8.1 Durchgeführte Konstantstromzyklisierung 40

9 Quecksilber-Porosimetrie **41**

9.1 Das Messprinzip der Quecksilber-Porosimetrie 41

9.2 Quecksilber-Porosimetrie Messung der Lithiumeisenphosphat (LFP), Nickel Cobalt Aluminium (NCA) und Graphit Extrudate 42

9.3 Ergebnisse der Messungen 43

10 Elektrochemische und optische Untersuchungen von kalandrierten Elektroden **45**

10.1 Theoretische Grundlagen des Rasterelektronenmikroskops (REM) und der Focused Ion Beam (FIB) Technik 45

10.2 Messungen 47

10.3 Lithiumeisenphsophat Elektrode 48

10.4 Nickel-Cobalt-Aluminium Elektrode 51

10.5 Graphit Elektrode 54

10.6 Ergebnis der Untersuchungen mittels Zyklovoltammetrie 56

10.7 REM-Untersuchungen zur dreidimensionalen Elektrodenstrukturaufklärung mittels Focused-Ion-Beam Technik 57

10.7.1 Lithiumeisenphosphat Elektrode 57

10.7.2 Nickel-Cobalt-Aluminium Elektrode 58

10.7.3 Graphit Elektrode 59

10.7.4 Diskussion der Ergebnisse 60

10.8 C-Raten Scan 61

10.9 C-Raten Scan von Lithiumeisenphosphat Elektroden 62

10.9.1 Charge-Scan von Lithiumeisenphosphat Elektroden 62

10.9.2 Discharge-Scan von Lithiumeisenphosphat Elektroden 63

10.10C-Raten Scan von Nickel-Cobalt-Aluminium Elektroden 64

10.10.1 Charge-Scan von Nickel-Cobalt-Aluminium Elektroden 64

10.10.2 Discharge-Scan von Nickel-Cobalt-Aluminium Elektroden 65

10.11C-Raten Scan von Graphit Elektroden 66

10.11.1 Charge-Scan von Graphit Elektroden 66

10.11.2 Discharge-Scan von Graphit Elektroden 67

10.12Ergebnisse der „C-Raten Scan“ Untersuchungen 68

11 Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Thermogravimetry (TG) - Massenspektrometrie (MS) 69

11.1 Theoretische Grundlagen 69

11.2 Versuchsbeschreibung und Bedingungen 70

11.3 DSC-TG-MS Messungen von Graphit-Anoden 71

11.3.0.1 Ergebnis 72

11.4 DSC-TG-MS Messungen des Lithiumeisenphosphat–Pulvers 73

11.4.0.2 Ergebnis 74

11.5 DSC-TG-MS Messungen von Lithiumeisenphosphat–Elektroden 75

11.5.0.3 Ergebnisse der DSC-TG-MS-Messungen 76

11.6 DSC-TG-MS-Messungen des Polymerseparators 77

11.7 Ergebnis 78

12 Leitfähigkeit 79

12.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung 81

IV Zusammenfassung 82

Literaturverzeichnis 84

Abbildungsverzeichnis 88

Tabellenverzeichnis 91

Teil I

Einleitung

Mit dem Titel „Ein galvanisches Element aus der Partherzeit?“ beschreibt der österreichische Archäologe Wilhelm König in der wissenschaftlichen Zeitschrift „Forschung und Fortschritt“ seinen Fund, den er 1936 am Hügel Khjat Rabu´a südöstlich von Bagdad (Irak) machte [1].

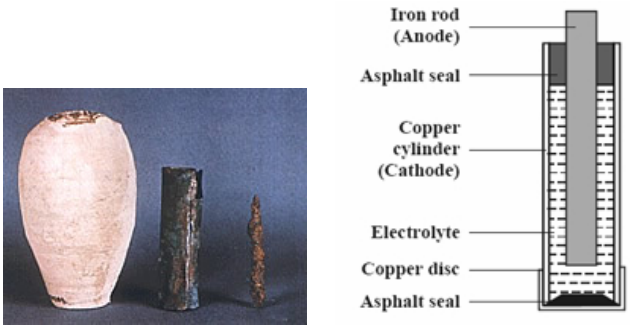


Abbildung 1: *Bagdad Batterie [1](links) und Funktionschema [2](rechts)*

Die Bagdad Batterie, dargestellt in Abbildung 1, wurde entdeckt. Er hielt das Objekt für ein Kultobjekt der Parther, die ca. 250 v. Chr. in diesem Gebiet lebten. Später erfährt er, dass in dieser Gegend mehrere solcher Gegenstände gefunden wurden und war begeistert von der Idee, es könnte sich um eine Trockenbatterie handeln. König experimentierte mit diesem Vasen förmigen Gefäß. Er füllte einen Elektrolyt ein und konnte somit Strom erzeugen.

Wurde dieses Fundstück wirklich von den Parthern zur Erzeugung von Strom verwendet, so sind sie es, die die Batterie erfunden haben. Ihr Wissen um die Stromerzeugung ist verloren gegangen, und es dauerte bis ins 18. Jahrhundert, als Luigi Galvani (1737 bis 1798) durch seine Forschungsarbeit, bei welcher durch einen Zufall die Kontraktion von Muskeln der Froschschenkel, bei Berührung mit 2 unterschiedlichen Metallen, beobachtet werden konnte, die Grundlage zur Entwicklung von elektrochemischen Zellen legte. Diese Zellen, welche chemische Energie in elektrische umwandeln, werden auch heute noch „Galvanische Zellen“ genannt.

Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Graf von Volta (1745 bis 1827) gilt als Mitbegründer des Zeitalters der Elektrizität und war der Erfinder der Batterie. Seine Bekanntheit stieg mit seiner Erfindung des Elektrophors, das nach kurzer Zeit in ganz Europa benutzt wurde. Volta erfand um das Jahr 1800 die erste funktionierende Batterie, die so genannte „Voltasche Säule“, dargestellt in Abbildung 2.

Diese bestand aus übereinander geschichteten Platten (Kupfer, Zink) mit dazwischen liegenden Textilien, welche mit Säure getränkt waren. Hier ist schon der Aufbau einer Batterie mit Anode, Kathode, Separator und Elektrolyt zu erkennen.

Johann Wilhelm Ritter (1776 - 1810) beschäftigte sich intensiv mit dem Galvanismus und schrieb zu diesem Thema mehrere Abhandlungen, die nicht nur Anklang gefunden haben und positiv beurteilt wurden, sondern es gab zu seinen Schriften auch immer wieder negative Kritiken, von welchen er sich aber nicht entmutigen ließ.

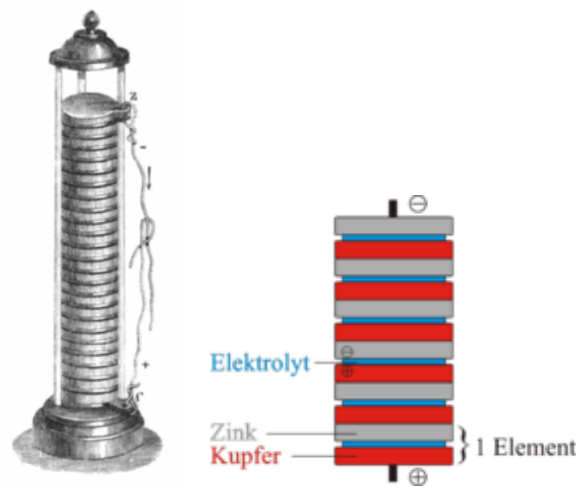


Abbildung 2: *Voltasche Säule* (*links*) *und schematischer Aufbau einer Voltaschen Säule* (*rechts*) *[3]*

Mit weiteren Experimenten erweiterte Ritter sein Wissen um die galvanischen Vorgänge und legte dar, dass jene Vorgänge in einer galvanischen Zelle immer an Oxidation und Reduktion gebunden sind. Wegen gerade dieser Überlegung und uns heute bekannten Vorgängen in einer Batterie gehört Ritter neben Theodor Grotthuß (1785 - 1822) zu den Begründern der elektrochemischen Theorie. Ritter machte zahlreiche Erfindungen, zu denen unter anderem eine Ladungssäule gehört, welche die Vorform des Akkumulators ist.

Wilhelm Joseph Sinsteden (1803 - 1891) entwickelte 1854 den Bleiakkumulator, welcher Jahre später von Gaston Planté (1834 - 1889) zum heute noch genutzten Prinzip weiter entwickelt wurde. Die ersten Versuche zu diesem Akku wurden schon 1801 von Ritter durchgeführt.

Den ersten technisch einsetzbaren Bleiakkumulator entwickelte im Jahre 1886 Henri Tudor (1859 - 1928). Noch heute findet der Bleiakkumulator vor allem in Kraftfahrzeugen als Starterbatterie seine Anwendung.

Weitere Entwicklungen in den Bereichen der Primärzellen (Batterie) und Sekundärzellen (Akkumulator) wurden von verschiedenen Persönlichkeiten gemacht, so haben Thomas Alva Edison (1847 - 1931) und Waldemar Junger (1869 - 1924) die Nickel-Cadmium-Zelle entwickelt und 1901 hat Edison die Nickel-Eisen-Zelle erfunden, bei welcher es ihm aber erst Jahre später gelang, sie bedingt gasdicht zu bekommen.

Die Entwicklung von Elektrofahrzeugen, die für den Nahverkehr angedacht wurden, und auch die Weiterentwicklung von Akkumulatoren verlangsamten sich durch das Aufkommen von fossilen Brennstoffen, welche durchaus eine günstige Alternative darstellten.

NiCd-Akkumulatoren wurden über Jahre immer weiterentwickelt, ebenso wie die Gehäuse und Bauformen. Erst in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts erlangte die gasdichte NiCd-Zelle

die Serienreife. In den 90er Jahren war der Nickel-Cadmium-Akkumulator die gebräuchlichste Sekundärzelle. Mittlerweile wurde europaweit ein Verbot für die Verwendung von Cadmium (Cd) in Batterien und Akkumulatoren ausgesprochen[4].

Ein weiteres System, das sich im Laufe der Zeit durchgesetzt hat, ist der Nickel-Metallhydrid-Akkumulator (NiMH), der im Vergleich zu dem NiCd-Akkumulator eine höhere Energiedichte und eine bessere Zyklenstabilität aufweist. Dieser Akku hat ein großes Anwendungsgebiet beginnend mit Fernsteuerungen, Elektrowerkzeugen und auch in Elektroautos wie z.B. dem Toyota Prius. NiMH-Akkus haben aber nicht nur Vorteile sonder auch erhebliche Nachteile, da sie auf Überhitzung, falsche Polung oder auch Tiefentladung empfindlich reagieren.

Schon im Jahre 1912 wurde auf dem Gebiet der Lithium-Ionen-Batterie unter G. N. Lewis Forschung und Entwicklung betrieben. Erst in den 70er Jahren konnte die erste Lithiumbatterie vorgestellt werden, doch hatte man zu dieser Zeit noch erhebliche Probleme mit der Sicherheit solcher Zellen. Erst im Jahre 1991 stellte Sony den ersten Lithium-Ionen-Akkumulator vor. Die Entwicklung der Lithium-Ionen-Akkumulatoren schreitet immer weiter voran - sie werden sicherer und haben eine längere Lebensdauer.

So sind sie heute als Alternative zum fossilen Brennstoff für Kraftfahrzeuge vorstellbar. Die ersten Ansätze, um Treibstoff zu sparen und den CO_2-Ausstoß zu verringern, sind mit der Entwicklung von „Hybridfahrzeuge“ oder auch „Plug-in-Hybriden“ getätigt worden. Mit dem System eines Plug-in-Hybrids können mittlerweile Strecken von 80 km [5] rein elektrisch zurückgelegt werden, längere Distanzen werden mit dem Verbrennungskraftmotor zurückgelegt. Der Akku eines solchen Hybrids wird allerdings an der Steckdose geladen. Das Hybridfahrzeug hat im Gegensatz zum Plug-in-Hybrid nur eine kurze Reichweite, die es rein elektrisch zurücklegen kann. Bei diesem Fahrzeugtypus wird der Elektromotor hauptsächlich für das Anfahren bzw. bei geringen Geschwindigkeiten genutzt.

In Zeiten der Ölknappheit und dem steigenden Umweltbewusstsein der Menschen wird der Ruf nach alternativen Antriebsmöglichkeiten immer lauter (Brennstoffzelle, Elektrofahrzeug). Gesucht werden Systeme, die mit all dem Komfort, den wir uns von einem Auto erwarten, sei es eine Klimaanlage oder ein hervorragendes Audiosystem, die Reichweite und Geschwindigkeit erreichen, die wir von unseren jetzigen Autos gewohnt sind. Ebenso müssen sie gleich sicher sein und das Tanken sollte nicht mehr als 5 bis 10 Minuten dauern. All diese Eigenschaften sollte ein Kraftfahrzeug in der Zukunft besitzen. Außerdem sollten die Akkumulatoren in so einem Fahrzeug 8 bis 10 Jahre ohne nennenswerten Kapazitätsverlust halten. Es sind mittlerweile mehrere Elektrofahrzeuge am Markt erhältlich, doch sind diese immer noch mit gewissen Einschränkungen behaftet, sei es die Ladezeit oder die Reichweite.

Ein Beispiel für ein Elektrofahrzeug ist der seit 2008 produzierte „Tesla Roadster“, dargestellt in Abbildung 3. Der Tesla kann mit seiner Leistung, Beschleunigung und Drehmoment mit einem herkömmlichen Sportwagen konkurrieren. Limitiert ist dieser jedoch durch seine Reichweite, die bei 350 km[1] liegt, und der Ladezeit von 3,5 Stunden für die gesamte Akkumulatoren Kapazität. Es sind in diesem Fahrzeug laut Herstellerangaben 6831 Zellen der Bauart 18650 verbaut, welche ein Gesamtgewicht von 450 kg haben [6].

Abbildung 3: *Tesla Roadster [7]*

In dieser Arbeit sollen jene Probleme der Ratenfähigkeit von Lithium-Ionen Batterien von der Materialseite ausgehend untersucht werden. Als Einflussfaktoren für die Ratenfähigkeit dieses Energiespeichersystems werden neben den Elektrolyteigenschaften, wie der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen, die Qualität des Aktivmaterials und die Prozessierungsbedingungen von negativen und positiven Elektroden untersucht.

[1] Auf Grundlage des amtlichen amerikanischen Fahrzyklus, vom Hersteller angegeben

Teil II

Allgemeines zur Batterie

Kapitel 1

Definition und Aufbau

Eine Batterie ist ein Energiespeicher. Wieviel Ladung einer Batterie entnommen werden kann, wird als Kapazität [Ah] bezeichnet.

Die Angabe der Ladungsdichte [Ah l^{-1}] bzw. der spezifischen Ladung [Ah kg^{-1}] bezieht sich auf die Umsetzung von Elektronen je Volumen- bzw. Masseneinheit an den Elektroden. Weiters wird auch immer wieder der Energieinhalt einer Batterie durch die spezifische Energie [Wh kg^{-1}] angegeben. Ein hoher Energieinhalt wird in einer Zelle dann erreicht, wenn nebst einer hohen spezifischen Ladung [Ah kg^{-1}] auch eine hohe Zellspannung [V] gewährleistet werden kann.

Eine Batterie besteht aus mehreren galvanischen Zellen, doch werden auch immer häufiger einzelne galvanische Zellen als Batterie bezeichnet. Wie schon in Teil I beschrieben, basiert die galvanische Zelle auf dem Prinzip der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Aufgebaut ist eine galvanische Zelle aus zwei Elektroden, einer Kathode (+) und einer Anode (-), und einem Separator, der die Elektrodenräume voneinander trennt, sowie einem Elektrolyten, der je nach Batterie wässriger oder organischer Natur ist, und befähigt ist Ionen zu leiten. Der Separator muss weiters die Eigenschaft haben, für Elektronen undurchlässig bzw. nicht leitend zu sein, während er Ionenleitung ermöglicht.

Je nach verwendeten Elektrodenmaterialien kommt es zu einer Potenzialdifferenz, welche durch die unterschiedlichen Redoxpotentiale hervorgerufen wird. Bei der Entladung einer Batterie wird die chemische Energie in Form von elektrischer Energie freigesetzt. Ein Beispiel ist das Daniell Element, dargestellt in Abbildung 1.1.

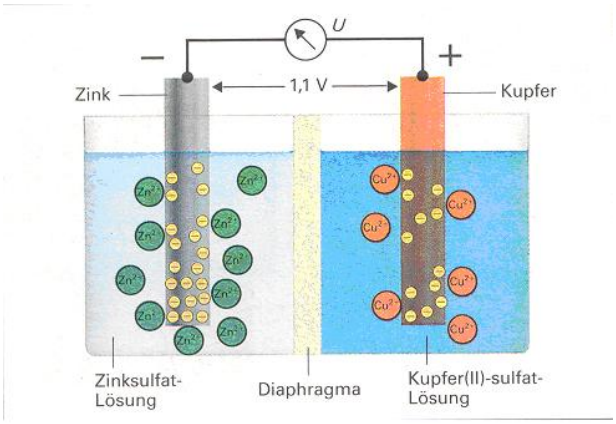


Abbildung 1.1: *Daniell Element [8]*

Das Daniell Element besteht aus zwei Halbzellen, einer Kupfer Kathode und einer Zink Anode und im Elektrolyt liegen die entsprechenden Ionen in Lösung vor. Die Reaktionen sind in den Formeln 1.1 und 1.2 angegeben. Die Differenz der Halbzellen wird Zellpotenzial genannt und wird in Volt [V] angegeben.

$$Reduktion(Kathode) : Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{0} E = -0.76V(NHE) \tag{1.1}$$

$$Oxidation(Anode) : Zn^{0} \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} E = +0.16V(NHE) \tag{1.2}$$

wobei:

$$V = \frac{kg * m^2}{s^3 * A} \tag{1.3}$$

Im Falle des Daniell Elements liegt dieses bei 0.92 V. Die maximale Arbeit ($w_{e,max}$) die ein System leisten kann wird durch die Gibbsenergie (ΔG) beschrieben.

$$w_{e,max} = \Delta G \tag{1.4}$$

Der Zusammenhang zwischen „Open Circuit Voltage“ (OCV) und der Gibbsenergie ist durch folgende Formel 1.5 gegeben.

$$\Delta_R G = -\upsilon * F * E \tag{1.5}$$

Mithilfe der Nernst–Gleichung 1.6 kann E^0 berechnet werden und wird nur eine Halbzelle betrachtet kann auch die Formel 1.7 verwendet werden. Die Nernst-Gleichung beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares.

$$E = E^0 - \frac{R * T}{\upsilon * F} lnQ \tag{1.6}$$

$$E = E^0 - \frac{R * T}{\upsilon * F} ln\frac{a_{red}}{a_{ox}} \tag{1.7}$$

Die Oxidation findet an der Elektrode mit dem niedrigeren Redoxpotential statt, Elektronen werden dabei freigesetzt, und diese Elektrode bildet die Anode . Gleichzeitig findet an der Kathode eine Reduktion statt, die freigesetzten Elektronen werden wieder aufgenommen. Der Elektronen oder Stromfluss findet über einen Verbraucher statt, die Elektronen wandern durch den geschlossenen Stromkreis.

Die Bezeichnung als Anode und Kathode leitet sich aus den Reaktionen ab die an der Elektrode stattfinden, Oxidation und Reduktion. Die Bezeichnung als negative und positive Elektrode ist durch die wiederaufladbaren Systeme entstanden da sich hierbei Anode und Kathode umkehren. Die Bezeichnungen, Primär- und Sekundärzelle, wie in Teil I verwendet bezeichnet zwei Typen von galvanischen Elementen. Die Primärzelle kann nur einmal verwendet werden. Nach dem Entladen kann diese nicht mehr aufgeladen werden.
Die Sekundärzelle beschreibt einen Akkumulator, welcher mehrmals geladen und entladen werden kann. Der Unterschied zwischen Primär- und Sekundärzelle liegt in der Reversibilität der elektrochemischen Prozesse.

Kapitel 2

Auf Kohlenstoff basierende Anodenmaterialien - Graphit

Als negative Elektrode wird heute in LIBs hauptsächlich Graphit eingesetzt, da dieser eine geringe Volumensänderung während der Lithierungs- bzw. Delithierungsschritte aufweist [9] und eine hohe theoretische spezifischen Kapazität 372 mAh*g^{-1} ermöglicht. Bei der Interkalation von Lithium–Ionen in die Graphitelektrode bildet sich an dieser eine elektrisch isolierende Grenzschicht. Diese SEI (Solid Electrolyte Interface) genannte Grenzschicht ist jedoch für Li^+ Ionen permeabel [10], Abbildung 2.1.

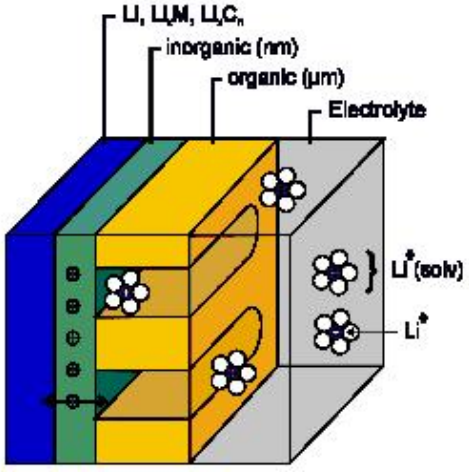


Abbildung 2.1: Aufbau der Solid-Elektrolyte-Interphase (SEI) [11, 12]

Durch die Bildung dieser Deckschicht, welche aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und Leitsalz aufgebaut wird, können im ersten Zyklus nur 80-90% der verbrauchten Ladung zurückgewonnen werden. Jedoch verhindert diese Deckschicht je nach Qualität, in den Folgezyklen fortwährende Elektrolytzersetzung und die solvatisierte Interkalation von Li^+-Ionen.

Kohlenstoffmaterialien, welche sich für reversible Speicherung von Lithium–Ionen eignen, gibt es in unterschiedlichen Modifikationen, dargestellt in Abbildung 2.2. Neben den, am häufigsten in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzten, graphitischen Kohlenstoffen, sind auch Hard- und Softcarbons aus der Literatur bekannt [10].

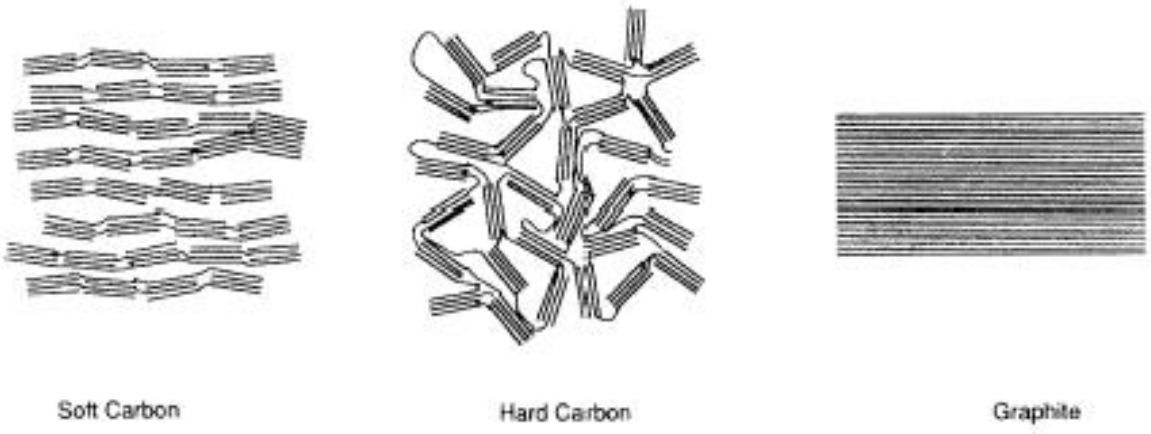


Abbildung 2.2: Strukturelle Unterschiede von Kohlenstoffmaterialien [10]

Soft Carbon besitzt im Gegensatz zu Hard Carbon eine einigermaßen geordnete Struktur, welche eine zufällige Orientierung der graphitischen Strukturen aufweist. Hard Carbon ist stärker vernetzt, d.h. er ist nicht graphitisierbar. Die bei Raumtemperatur stabilste Form von Kohlenstoff ist Graphit. Dieser weist ein gutes Zyklisierverhalten sowie ein Redoxpotential von unter 0,3 V vs. Li/Li^+ auf. Häufig weist Graphit, wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, eine ABA Stapelfolge auf, jedoch kommt auch die romboedrische Modifikation vor, welche eine Stapelfolge ABC besitzt und weitaus seltener ist.

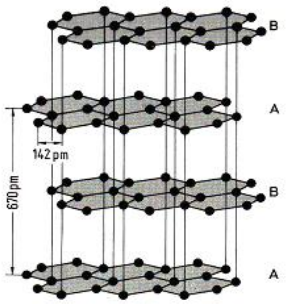


Abbildung 2.3: Hexagonale Struktur des Graphits mit der Schichtfolge ABAB [13]

Bei Lithium-Kohlenstoffeinlagerungsverbindungen stellt die solvatisierte Lithium -Interkalation ein Problem dar. Bei der Verwendung von organischen Flüssigelektrolyten mit Donorfunktion kommt es oft zur Bildung von ternären solvatisierten Lithium-Interkalationsverbindungen $Li_x(solv)_yC_n$.

In Abbildung 2.4 ist dieser Vorgang im Vergleich zur Lithium-Interkalation dargestellt. Solvatisierte Lithium-Interkalation hat eine enorme Schichtaufweitung und damit verbundene Volumenzunahme zur Folge. Innerhalb der graphitischen Schichten kommt es zu Zersetzungsreaktionen, die in weiterer Folge Gasung bedingen und ein Abblättern des Graphits verursachen. Dadurch ist es nicht mehr möglich, Li^+ Ionen aus dem Graphit zu deinterkalieren [10]. Durch die Wahl von geeigneten Elektrolyten, deren Verwendung zu einer „stabilen“ SEI führt, kann solvatisierte Co-Interkalation verhindert werden.

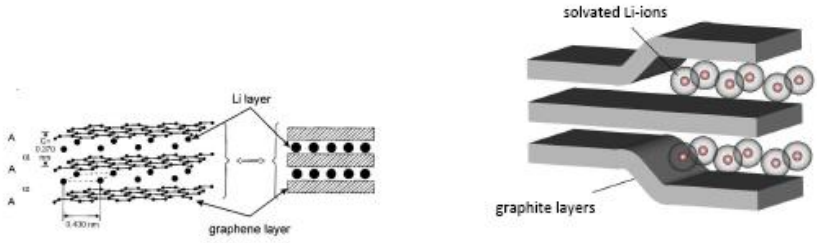


Abbildung 2.4: *Strukturelle Änderungen bei der Lithium-Interklation in Graphit (links) solvatisierte Co-Interkalation und die damit verbundene Aufweitung der Gitterebenen (rechts)[14]*

Kapitel 3

Kathodenmaterialien

Kathodenmaterialien lassen sich in ein, zwei und drei dimensionalen Wirtsmaterialien, siehe Abbildung 3.1, einteilen. Entsprechend dieser Einteilung verläuft der Lithierung bzw. Delithierungsmechanismus in unterschiedlichen Dimensionen.

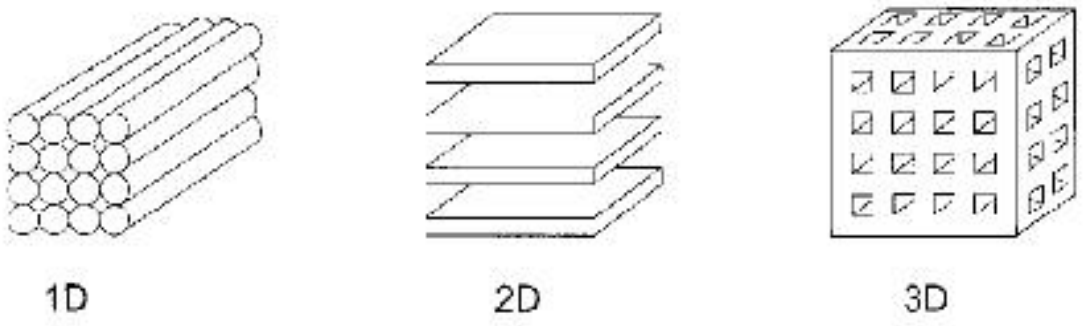


Abbildung 3.1: Struktureller Aufbau der positiven Wirtsmaterialien [10]

3.1 Lithiumeisenphosphat

Lithiumeisenphosphat (LFP) zählt zu den eindimensionalen Wirtsmaterialien und stellt ein sehr vielversprechendes Kathodenmaterial dar. Es weist ein Potential von 3,4 V vs. Li/Li^+ auf, und zeichnet sich durch eine theoretische spezifische Kapazität von 170 $mAh*g^{-1}$ und eine harte Entladecharakteristik aus. Neben dem Vorteil der Stabilität gegenüber herkömmlichen Elektrolyten, bedingt durch das relativ geringe Potential spricht auch aus ökonomischer und ökologischer Sicht vieles für dieses Material [15, 16, 17]. Als nachteilig erweist sich die niedrige elektrische Leitfähigkeit von rund 10^{-9} $S*cm^{-1}$. Diese kann mittels eines Carboncoatings des Aktivmaterials verbessert werden, was jedoch einen Verlust an Energiedichte mit sich bringt [18].

3.2 Lithiumcobaltoxid

Lithiumcobaltoxid ist ein zweidimensionales Wirtsmaterial. Die Struktur von $LiCoO_2$ ist eine α-$NaFeO_2$-Struktur, siehe Abbildung 3.2

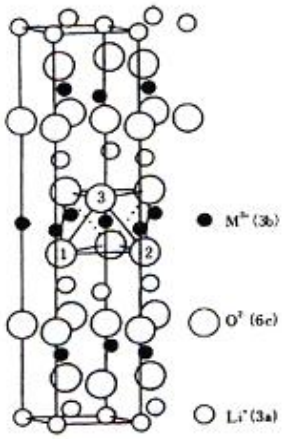


Abbildung 3.2: α-$NaFeO_2$-Struktur wobei M= Co, Ni oder Mn [10]

Das Kathodenmaterial mit der chemischen Formel $LiCoO_2$ [19] wird zurzeit am häufigsten eingesetzt. Jedoch gibt es auf der Welt nur begrenzte Vorräte an Cobalt, welche sich zum größten Teil in Regionen befinden, deren wirtschaftliche und politische Lage instabil ist, wodurch das Material mit einem sehr hohen Preis verbunden ist. Aus diesem sicherheitsrelevanten Grund und dem hohen Preis beschäftigt sich die Forschung sehr stark mit dem Ersatz dieses Materials. Die Lithium- Insertion und Deinsertion findet in den von CoO_2 gebildeten Schichten statt. Lithiumcobaltoxid übernimmt während des Ladevorgangs die Funktion der Lithiumquelle, da es selbst lithiiert ist. Aus diesem Aktivmaterial kann nicht das gesamte Lithium reversibel ausgelagert werden, denn ab einer Stöchiometrie von $Li_{0,5}CoO_2$ übersteigt das Potential mehr als 4,2 V vs. Li/Li^+ was eine Freisetzung von Sauerstoff und eine Änderung der strukturellen Form von kubisch zu hexagonal zur Folge hat. Wird diese Grenzstöchiometrie nicht unterschritten, beträgt die spezifische Kapazität 140 $mAh*g^{-1}$. In Versuchen wurde der Cobaltanteil durch Nickel, Mangan oder Aluminium reduziert, wobei man ein Aktivmaterial erhielt, das die α-$NaFeO_2$-Struktur beibehält [4, 5]. Es wurde im Experimentellen Teil ein Material der Firma GAIA verwendet, dieses Kathodenmaterial besteht aus Nickel–Cobalt–Aluminiumoxid (NCA).

3.3 Lithiummanganoxid

Ein dreidimensionales Wirtsmaterial ist $LiMn_2O_4$-Spinell, in Abbildung 3.3 dargestellt. $LiMn_2O_4$-Spinell hat bei einer Arbeitsspannung von 4 Volt, eine spezifische Kapazität von 130 $mAh*g^{-1}$. Durch die niedrigen Kosten bei der Herstellung und der Ausgangsmaterialien bietet der $LiMn_2O_4$-Spinell eine Alternative zu $LiCoO_2$. Die Herstellung dieses Spinells erfolgt bei einer Temperatur von 750°C aus einer Mischung eines Mangan- und Lithiumsalzes [20]. In einem Bereich von 3 Volt kommt es zu einer strukturellen Umwandlung der kubischen Spinellstruktur in eine tetragonale Struktur, wobei diese Phasenumwandlung nicht reversibel ist und daher verhindert werden muss.

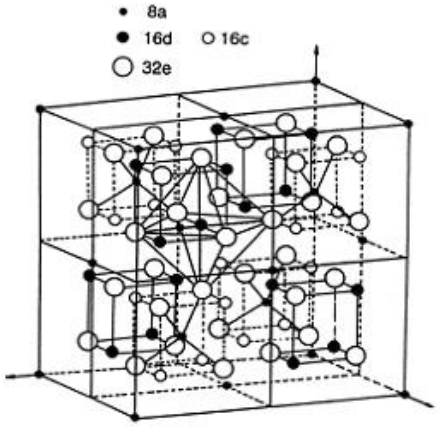


Abbildung 3.3: Gitterstruktur einer $LiMn_2O_4$-Spinell-Einheit [21]

Kapitel 4

Elektrolyte

Elektrolyte sind Stoffe, die zumindest teilweise als Ionen vorliegen. Es ist hierbei aber zu unterscheiden in

1. gelöste Elektrolyte
    - starke Elektrolyte, die vollständig dissoziieren
    - schwache Elektrolyte, die nur zum Teil in Lösung dissoziieren
2. Festkörper die Ionen leiten

Ein Elektrolyt ist somit ein Stoff, der im festen Aggregatzustand aus Ionenkristallen besteht und in Schmelze oder Lösung den elektrischen Strom leitet.

Beispiel:

$$LiPF_6 \longrightarrow Li^+_{(solv)} + PF^-_{6(solv)} \tag{4.1}$$

Elektrolyte im Sinne von Ionenleitern erfordern bewegliche Ionen. Zu den Flüssigelektrolyten gehören sowohl die Salzschmelzen und ionische Flüssigkeiten als auch alle flüssigen Lösungen von Ionen. In LIBs werden Elektrolyte zum Transport von Li^+-Ionen benötigt. In einer Lithium-Ionen-Batterie kommen aprotische Lösungsmittel zum Einsatz, da es bei wässrigen Elektrolytlösungen in diesem Spannungsbereich zu einer kathodischen Zersetzung von Wasser kommen würde. Aprotische Lösungsmittel (Tabelle 4.1) haben jedoch eine sehr geringe Li^+-Ionen Leitfähigkeit, weshalb Leitsalze zugesetzt werden müssen. Diese sind unter anderem $LiPF_6$ oder $LiBF_4$. Die Menge an anorganischen Salzen, welche sich in einem organischem Lösungsmittel lösen, ist begrenzt und daher müssen diese Salze im verwendeten Lösungmittel einen hohen Dissoziationgrad mit hoher Ionenbeweglichkeit aufweisen. Der Elektrolyt muss aber nicht nur jene vorhergenannten Eigenschaften aufweisen, sondern auch ein großes elektrochemisches Stabilitätsfenster besitzen, thermisch und chemisch stabil sein, einen hohen Siede- und niedrigen Schmelzpunkt aufweisen [22] und ebenfalls eine geringe Toxizität besitzen. Auch nimmt die Viskosität Einfluss auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten und durch das Lösen von Salzen in organischen Lösungsmitteln

steigt die Viskosität stärker an als beim Lösen in Wasser. Neben den Flüssigelektrolytsystemen gibt es auch:

- Festelektrolyte

Die Verwendung von Festelektrolyten [23], welche schwer entflammbar sind und dementsprechend das Sicherheitsrisiko minimieren, stellt eine Alternative zu Flüssigelektrolyten dar. Auch der Hochtemperatureinsatzbereich sowie die Tatsache, dass es nicht zu einem Freisetzen von Elektrolytflüssigkeit durch Beschädigung der Zelle kommen kann, sprechen für die Verwendung von Festelektrolyten.

- Gel-Polymerelektrolyte

Eine weitere Alternative bietet der Geltyp-Polymerelektrolyt. Er besteht aus einer mechanisch stabilen polymeren Matrix, in welche ein organischer Elektrolyt eingebunden ist. Als Beispiele für ein verwendetes Polymere solle hier Polyvinylidendifluorid (PVdF) genannt werden. Dieses stellt in Kombination mit Hexafluoropropylen (HFP) aufgrund der geringen Kristallinität und der hohen Löslichkeit ein aussichtsreiches Polymer dar [24].

- Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus Ionen, die im eigentlichen Sinn bei Raumtemperatur flüssige Salze darstellen. Jedoch stellt die ungenügende Leitfähigkeit, im speziellen jener Anteil, der durch das Leitsalz beigetragen wird, und die schlechte Filmbildungseigenschaften noch zu lösende Probleme dar.

Tabelle 4.1: Physikalische Eigenschaften verschiedener organischer Lösungsmittel . GBL bedeutet γ Butyrolacton, EC Ethylencarbonat, DEC Diethylcarbonat, THF Tetrahydrofuran, DME Dimethoxyethan, PC Propylencarbonat und DM Dimethylcarbonat [25]

	GBL	**EC**	**DEC**	**THF**	**DME**	**PC**	**DMC**
Strukturformel							
Flammpunkt(°C)	98	160	31	-17	0	132	18
Siedepunkt(°C)	202-204	248	126	65-67	85	240	91
Schmelzpunkt(°C)	-43	39–40	-43	-109	-58	-49	4.6
Dichte(g*ml^{-1})	1.13	1.322	0.98	0.887	0.866	1.198	1.071
Leitfähigkeit (S*cm^{-1})	1.1 x10^{-8}	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	2.1 x10^{-7}	3.2 x10^{-8}	2.1 x10^{-9}	$<10^{-7}$
Viskosität bei 25 °C(cP)	1.75	1.86 bei 40°C	0.75	0.48	0.455	2.5	0.59
Dielektrizitätskonstante bei 20 °C	39	89.6 bei 40°C	2.82	7.75	7.20	64.4	3.12
Molekulargewicht	89.1	88.1	118.1	72.1	90.1	102.0	90.1
Leitfähigkeit bei 20 °C mit 1M $LiAsF_6$(mS*cm^{-1})	10.62	6.97	5.00	12.87	19.40	5.28	11.00

Kapitel 5

Separator

Separatoren führen zu einer räumlichen Trennung der Elektroden, und müssen elektrisch isolierend, aber ionenleitfähig sein. Diese räumliche Trennung und isolierende Eigenschaft verhindert den elektrischen Kontakt zwischen Anode und Kathode, durch welchen es zu einem Kurzschluss kommen würde [26]. Die Anforderungen, welche der Separator erfüllen muss, sind eine hohe Porosität, geringe Dicke, sowie mechanische und chemische Stabilität gegenüber allen Zellkomponenten.

Die Porosität eines Separators sollte ca. 40% betragen und die Poren müssen hierbei kleiner sein als die Partikel aus denen eine Elektrode besteht, eingeschlossen Aktivmaterial und Leitzusatz [26].

Von großer Bedeutung ist die Verhinderung von Dendritenwachstum, welches insbesonders in Zellen mit metallischem Lithium unterbunden werden muss. Dieses Wachstum von Dendriten, welche im äußersten Fall von Anode zu Kathode „durchwachsen“ können und zu einem Kurzschluss, gefolgt von einem „thermal runaway“ führen kann, wird durch geignete Separatoren verhindert. Eine weitere Sicherheitsvorkehrung, die getroffen werden kann, um einen „thermal runaway“ zu verhindern, ist beispielsweise das Einbauen eines „Shutdown-Separators“ in die Zelle.

Es gibt hier zwei Arten von Separatoren, die so genannten bilayer Polyethylen (PE) - Polypropylen (PP) [27, 28] und trilayer PP-PE-PP [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]. PE schmilzt bei Überhitzung und schließt die Mikroporen, während PP eine mechanische Stabilität des Separators gewährleistet. Durch das Schmelzen des PE wird ein elektronischer Kontakt der beiden Elektroden und somit ein „thermal runaway“ der Batterie verhindert. [26].

Auch müssen die Zellen richtig balanciert sein und dürfen nicht Überladen werden, d.h. die Spannungsgrenzen müssen eingehalten werden, da dies sonst zu einer lokalen Li-Abscheidung führen kann.

Bei den durchgeführten Messungen für diese Arbeit wurde der Vlies-Separator Freudenberg 2190 verwendet.

Teil III

Experimentelles

Die zu untersuchenden Elektroden werden nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt.
Zum Einen werden Extrudate auf das entsprechende Ableitermaterial nach Rezeptur 4 laminiert. Des weiteren werden Slurrys hergestellt und auf die Ableiterfolie mittels Handrakel aufgebracht, wie in Rezeptur 1 – 3 beschrieben.

Herstellung eines Slurrys: Eine entsprechende Menge des Bindermaterials Polyvinylidendifluorid (PVdF) wurde in NMP (N-Methylpyrrolidon) unter Rühren mittels eines Magnetrührknochens gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe der erforderlichen Menge an Aktivmaterial - Lithiumeisenphosphat (LFP) oder Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA) für die Kathode und Graphit für die Anode - sowie der entsprechenden Menge an Leitfähigkeitsadditiv. Weiters wurde Lösungsmittel zur Einstellung der Viskosität hinzugegeben. Der Slurry für die Kathode wurde nach dem vollständigen Dispergieren auf einen vorbehandelten Aluminiumstromableiter (Primerfolie oder geätzte Aluminiumfolie), bzw. der Slurry für die Anode auf eine Kupferfolie aufgerakelt. Daraufhin wurde durch einen ersten Trocknungsschritt das verwendete NMP entfernt.
Die laminierten Elektroden müssen bei erhöhter Temperatur (120°C) und im Vakuum weiter verarbeitet werden, da bei den Extrudaten der Plastifizierer aus den Elektroden entfernt werden muss.

Nach dem Trocknen bzw. dem Entfernen des Plastifizierers werden die Elektroden kalandriert um einen bestimmten Verdichtungsgrad, Kapitel 10 Tabelle 10.1 bis 10.3, des Aktivmaterials zu erhalten. In den elektrochemischen Untersuchungen und in den optischen Charakterisierungen wird der Einfluss dieses Verfahrens auf die Elektrode untersucht.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Kathode $LiFePO_4$, (Rezeptur 1)

Aktivmaterial	86%
Binder	7%
Ruß	7%

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der Graphit Anode, (Rezeptur 2)

Aktivmaterial	94%
Binder	4%
Ruß	2%

Die Zusammensetzung der Elektroden, die nach der „Rezeptur 3[1]“ hergestellt wurden bzw. die „Rezeptur 4[2]“ der fertigen Exdrutate wurde von der Firma GAIA vorgegeben.

[1]Die Überlassung der Zusammensetzung erfolgte vertraulich
[2]Die Überlassung der Zusammensetzung erfolgte vertraulich

Kapitel 6

Messzellensetup

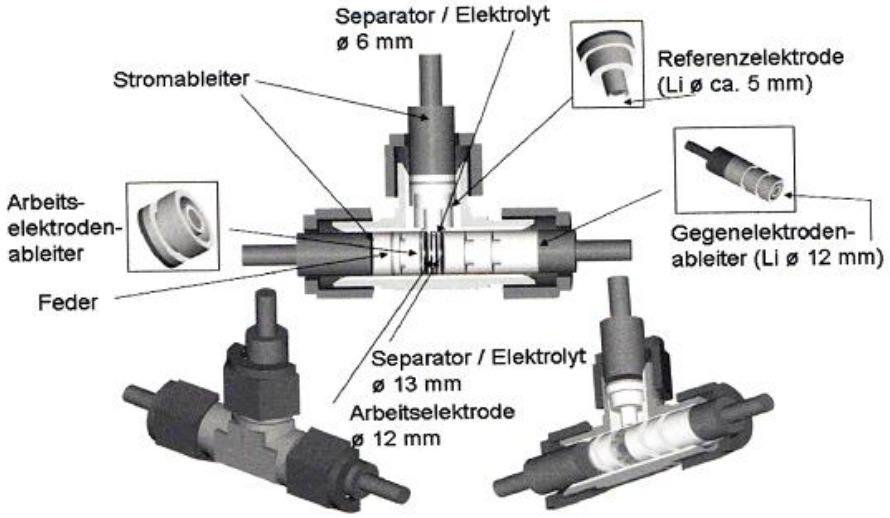


Abbildung 6.1: Messzellensetup Typ: Swagelok® [10]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden in Zellen vom Typ Swagelok® durchgeführt, welche in einer mit Argon gefüllten Glovebox ($[O_2] \leq$ 1 ppm ; $[H_2O] \leq$ 1 ppm) assembliert wurden. Der Aufbau des Zellsetups ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Die verwendeten Stromableiter bestehen aus Edelstahl und sind mit Polypropylen ummantelt, um Elektrolytkontakt und eine damit einhergehenden Mischpotentialbildung zu verhindern. Der Stromableiter für die Arbeitselektrode besteht aus zwei Teilen. Eine Feder, die zwischen den Teilen angebracht ist, ermöglicht den gewünschten Druck auf die Messanordnung. Ein Kontakt der Elektroden mit dem Gehäuse und ein dadurch resultierender Kurzschluss wird durch eine dünne Mylar® Folie (75 μm) verhindert.

Der verwendete Separator ist ein Freudenberg-Vlies FS2190 bzw. jener Seperator, der uns von der Firma GAIA zur Verfügung gestellt wurde.

Kapitel 7

Zyklovoltammetrie

7.1 Theorie Zyklovoltammetrie

Zyklovoltammetrie ist ein analytisches Verfahren, bei dem über die Zeit eine konstante Spannungsänderung aufgezeichnet wird. Das Potenzial der Arbeitselektrode wird mittels einer Referenzelektrode genau bestimmt.

Die Messanordnung ist wie folgt:

Referenzelektrode (Lithium metallisch)

Arbeitselektrode (LFP; Graphit; NCA)

Gegenelektrode (Lithium metallisch)

Mittels der Dreielektrodenanordnung wird der Stromverlauf in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgezeichnet. Es wird an der Arbeitselektrode abwechselnd ein ansteigendes und nach dem Erreichen des Umkehrpunktes ein abfallendes Potential angelegt (bei Anode umgekehrt). Wegen des dreiecksförmigen Spannungsverlaufes wird die Methode Dreiecksspannungsmethode genannt.

Die Form der erhaltenen Kurven hängt von der Vorschubgeschwindigkeit ab. In Form von Peaks zeigen die Zyklovoltammogramme Reaktionen, wie die Ein- und Auslagerungsreaktionen des Lithiums, in Abhängigkeit des verwendeten Aktivmaterials. Strom–Spannungskurven können daher zur Bestimmung der Lade– und Entladekapazität, der Reversibilität sowie der Filmbildungskapazität herangezogen werden. Die durchgeführten Messungen wurden auf einem im Haus entwickeltem Messgerät durchgeführt. Die unterschiedlichen Testprogramme sind in Tabelle 7.3 bis Tabelle 7.5 aufgeführt.

Es wurde bei den folgend gezeigten Ergebnissen Mehrfachbestimmungen durchgeführt, und die in diesem Kapitel gezeigten Messungen bzw. Ergebnisse zeigen den repräsentativen Mittelwert.

Tabelle 7.1: Programm für eine NCA–Kathode

Spannungsvorschub	30 μV*s^{-1}
E$_{start}$	2400 mV
E$_{umkehr}$	4200 mV
Zyklen	5

Tabelle 7.2: Programm für eine Graphit–Anode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 μV*s^{-1}

Spannungsvorschub	10 μV*s^{-1}
E$_{start}$	1500 mV
E$_{umkehr}$	0 mV
Zyklen	1

Tabelle 7.3: Programm für eine $LiFePO_4$–Kathode

Spannungsvorschub	30 μV*s^{-1}
E$_{start}$	2800 mV
E$_{umkehr}$	4000 mV
Zyklen	5

Tabelle 7.4: Programm für eine Graphit–Anode

Spannungsvorschub	30 μV*s^{-1}
E$_{start}$	1500 mV
E$_{umkehr}$	0 mV
Zyklen	5

Tabelle 7.5: Programm für eine $LiFePO_4$–Kathode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 μV*s^{-1}

Spannungsvorschub	10 μV*s^{-1}
E$_{start}$	2800 mV
E$_{umkehr}$	4000 mV
Zyklen	5

7.2 Messungen Zyklovoltammetrie

7.2.1 Zyklovoltammogramme der Lithiumeisenphosphat($LiFePO_4$, LFP) Elektroden

In der ersten Messung ist ein Zyklovoltammogramm (CV) einer Elektrode, hergestellt nach Rezeptur 1, dargestellt. Die zweite Messung zeigt ein CV einer Elektrode, die nach Rezeptur 3 hergestellt wurde.

Die Auswertungen zu diesen Messungen finden sich in Tabelle 7.6 und in Tabelle 7.7. Die hier dargestellten Zyklovoltammogramme sind charakteristisch für LFP, die in Abbildung 7.1 dargestellte Elektrode weist im Gegensatz zur Messung in Abbildung 7.2 eine geringere Effizienz und Kapazität auf. Die nach der Vorschrift der Firma GAIA hergestellte Elektrode zeigt durch die veränderte Rezeptur und das Kalandrieren deutlich bessere Eigenschaften, was das Lade– und Entladeverhalten der Elektrode betrifft. Dies macht sich auch in der Effizienz bemerkbar. Ein auffälliges Merkmal ist hierbei auch, dass der Peak der in Abbildung 7.1 dargestellten Elektrode breiter ist, als jener der in Abbildung 7.2 dargestellten Elektrode.

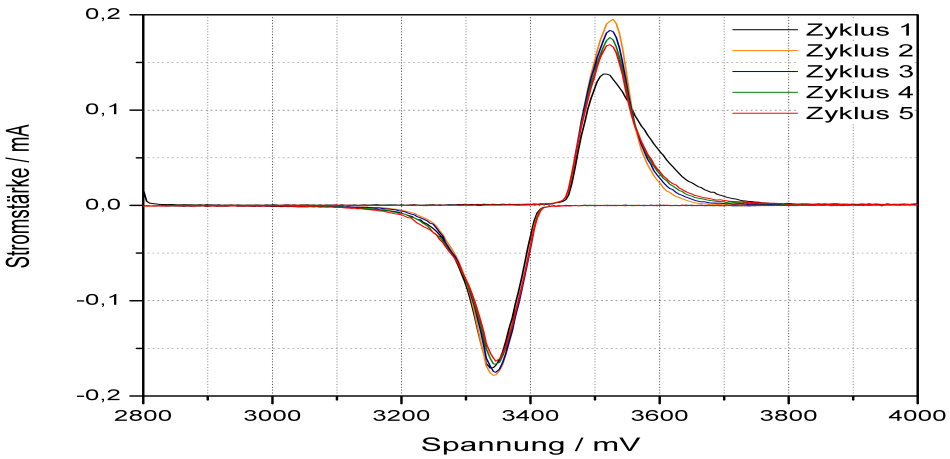


Abbildung 7.1: Kathode LFP nach Rezeptur 1 hergestellt, Spannungsvorschub 30 $\mu V*s^{-1}$

Tabelle 7.6: Auswertung zur Kathode LFP nach Rezeptur 1 hergestellt

Zyklus	**Ladekapazität** $mAh*g^{-1}$	**Zyklus**	**Entladekapazität** $mAh*g^{-1}$	**Effizienz** %
1	160	1	146	91,2
2	150	2	148	98,9
3	149	3	149	99,7
4	149	4	148	99,5
5	149	5	147	98,9

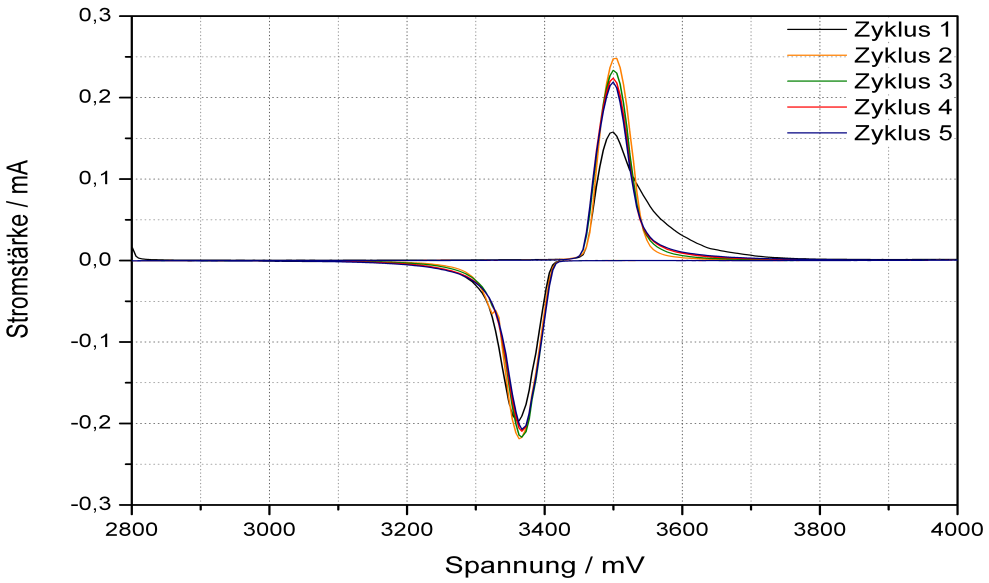


Abbildung 7.2: Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3 Spannungsvorschub $30\mu V^{*}s^{-1}$

Tabelle 7.7: Auswertung zur Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3

Zyklus	**Ladekapazität mAh*g^{-1}**	**Zyklus**	**Entladekapazität mAh*g^{-1}**	**Effizienz** %
1	168	1	154	91,7
2	156	2	155	99,1
3	155	3	155	99,8
4	155	4	154	99,8
5	154	5	154	99,9

Die in Abbildung 7.3 dargestellte Elektrode wurde nach den Vorgaben der Firma GAIA präpariert, es wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 10μV*s^{-1} für 4 Zyklen gewählt.

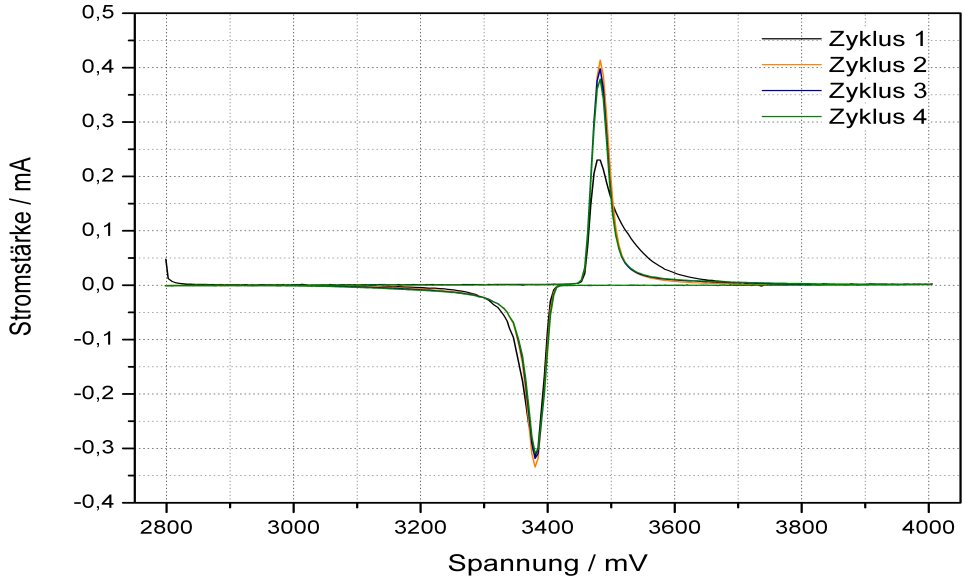


Abbildung 7.3: Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 10 μV*s^{-1}

Tabelle 7.8: Auswertung zur Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 10 μV*s^{-1}

Zyklus	**Ladekapazität mAh*g^{-1}**	**Zyklus**	**Entladekapazität mAh*g^{-1}**	**Effizienz** %
1	165	1	144	87,1
2	148	2	144	97,6
3	144	3	143	99,2
4	144	4	143	99,7

7.2.2 Zyklovoltammogramme der Graphit Elektroden

In Abbildung 7.4 sind die Ein- bzw. Auslagerungsstufen von Graphit deutlich zu erkennen. Diese Einlagerungsstufen sind ein Kennzeichen für die Aufnahme von Lithium in die jeweiligen Graphitschichten [17, 21]. Die Einlagerungsstufen sind auch in den anderen Zyklovoltammogrammen zu sehen, jedoch bilden die Auslagerungsstufen in der Abbildung 7.5 (Rezeptur 3) und Abbildung 7.6 (Rezeptur 2) nur einen breiten Peak, eine Folge der höheren Vorschubgeschwindigkeit, welche eine Verringerung der Auflösung bedingt.

Der Vergleich der Elektroden zeigt auch hier deutlich, dass die nach industriellen Vorgaben hergestellten Elektrode eine höhere Kapazität und Effizienz aufweisen.

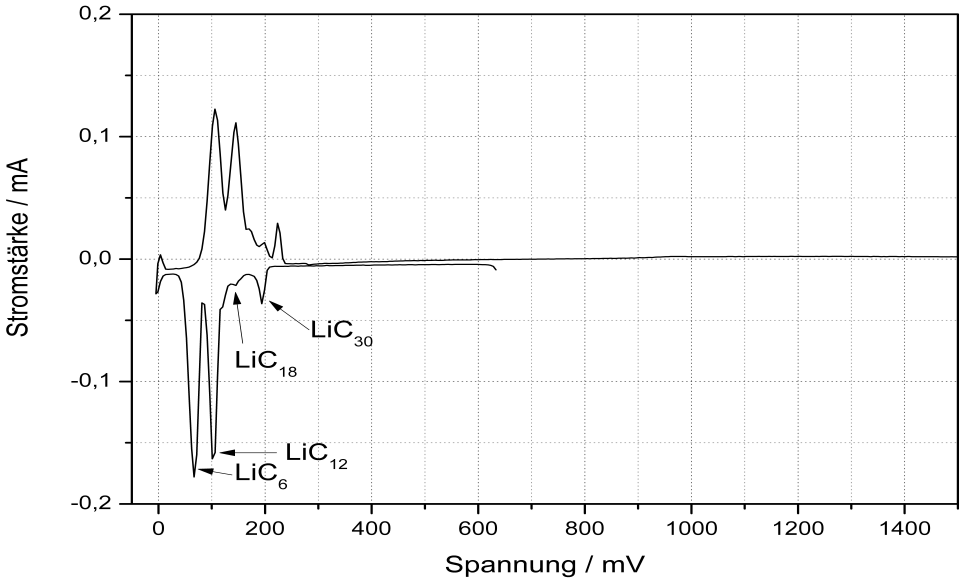


Abbildung 7.4: Beispiel einer Graphit–Anode, Vorschubgeschwindigkeit 10 μV*s^{-1}

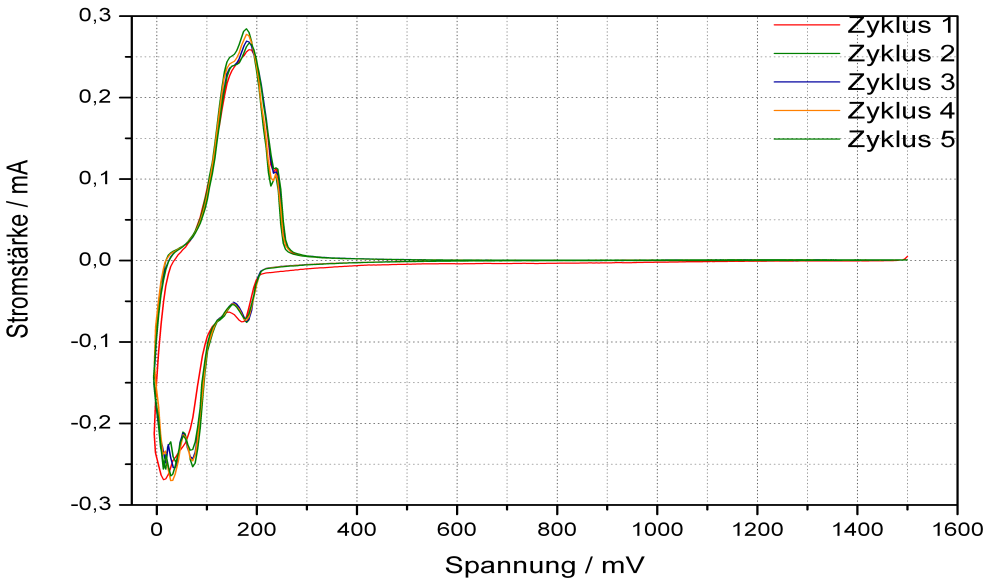


Abbildung 7.5: Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Tabelle 7.9: Auswertung zur Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Zyklus	**Ladekapazität mAh*g^{-1}**	**Zyklus**	**Entladekapazität mAh*g^{-1}**	**Effizienz** %
1	362	1	311	85,7
2	329	2	325	98,7
3	324	3	323	99,8
4	323	4	322	99,6
5	323	5	322	99,6

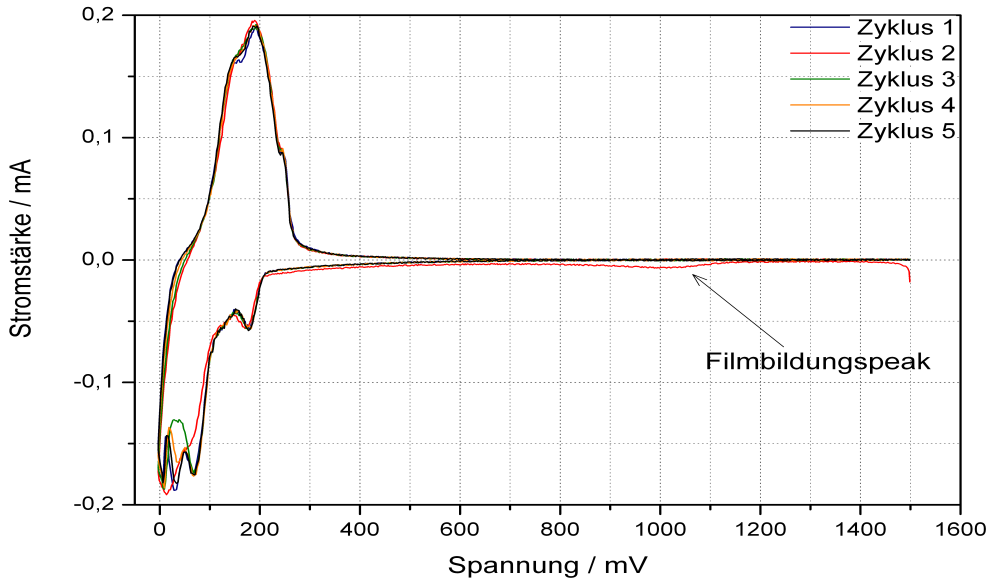


Abbildung 7.6: Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 2, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Tabelle 7.10: Auswertung zur Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 2, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Zyklus	**Ladekapazität mAh*g^{-1}**	**Zyklus**	**Entladekapazität mAh*g^{-1}**	**Effizienz** %
1	321	1	275	85,5
2	278	2	270	97,1
3	278	3	272	97,9
4	278	4	273	98,3
5	276	5	272	98,6

7.2.3 Zyklovoltammogramme der Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA) Elektroden

Im Folgenden werden in der Abbildung 7.7 und in der Abbildung 7.8 zwei Zyklovoltammogramme von NCA Kathoden dargestellt. Diese Elektroden wurden nach Rezeptur 3 bzw. 4 hergestellt. Bei einem Vergleich dieser Elektroden ist zu sehen, dass die gerakelten Elektroden im Gegensatz zu jenen, die laminiert worden sind, eine etwas geringere Effizienz und Kapazität aufweisen. Dies lässt sich durch die Herstellung im Labor erklären, da nicht wie industriell dispergiert werden kann, sondern die Slurrys mit Hilfe eines Magnetrührers dispergiert werden. Diese Unterschiede sind hierbei aber wesentlich geringer als bei den Messungen zuvor.

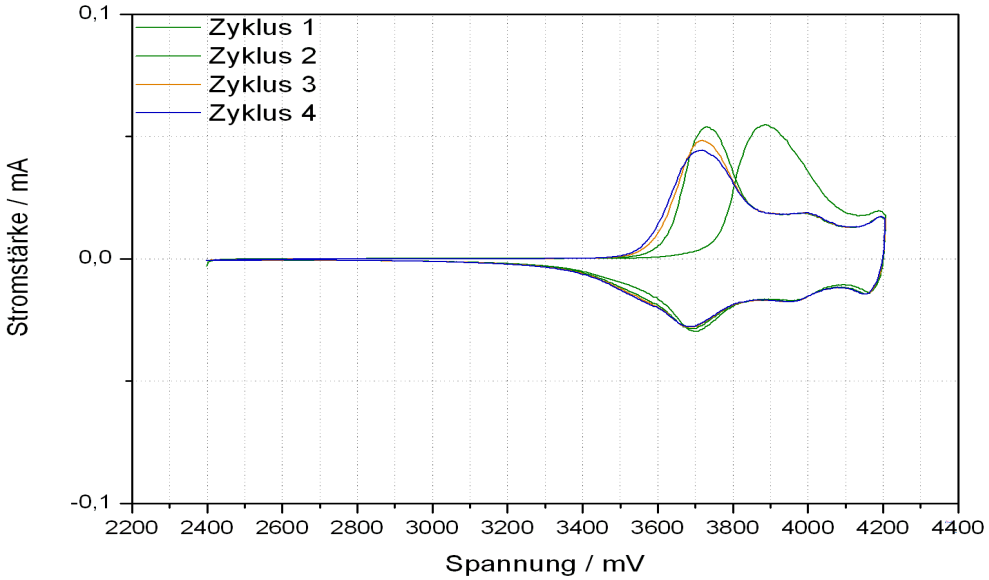


Abbildung 7.7: NCA–Kathode hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Tabelle 7.11: Auswertung zur NCA–Kathode, hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Zyklus	**Ladekapazität mAh*g^{-1}**	**Zyklus**	**Entladekapazität mAh*g^{-1}**	**Effizienz %**
1	142	1	130	91,3
2	136	2	135	99,3
3	138	3	137	99,1
4	139	4	138	99,1

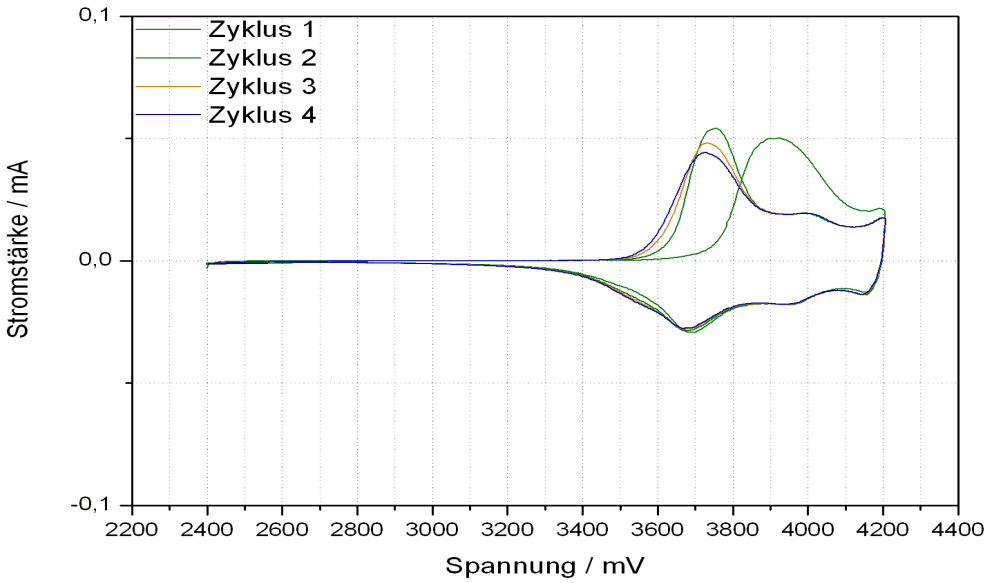


Abbildung 7.8: NCA–Kathode hergestellt nach Rezeptur 4, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Tabelle 7.12: Auswertung zur NCA–Kathode hergestellt nach Rezeptur 4, Spannungsvorschub 30 μV*s^{-1}

Zyklus	**Ladekapazität mAh*g^{-1}**	**Zyklus**	**Entladekapazität mAh*g^{-1}**	**Effizienz** %
1	142	1	133	93,6
2	137	2	137	99,9
3	138	3	138	99,9
4	138	4	138	99,9

Kapitel 8

Konstantstromzyklisierung

Die Konstantstromzyklisierung simuliert die Lade- und Entladevorgänge, wie diese bei der Verwendung der Elektrode in einer Lithium-Ionen-Batterie auftreten. Es handelt sich dabei um Messungen, bei denen man die Elektrode zunächst mit einem konstanten Strom (Constant Currrent; CC) lädt, was bei einer positiven Elektrode eine Lithiumextraktion und bei einer negativen Elektrode einer Lithiuminsertion entspricht. Das Potential der Elektrode wird über eine Referenzelektrode (Li / Li^+) gesteuert. Wird das vorgegebene Sollpotential erreicht, wird mit konstanter Spannung(Constant Voltage; CV) bis zum Erreichen der Nennkapazität des Aktivmaterials mit der Dauer von einer Stunde das Laden fortgesetzt. Darauf folgend entlädt man die Zelle mit konstantem Strom bis zu einer definierten Spannung. Die C-Rate stellt den Stromwert der Elektrode bei der Ladung sowie Entladung dar. Dieser Wert entspricht der Nennkapazität in Amperestunden. Daraus folgt, dass eine C-Rate von 1 für eine Elektrode mit einer Kapazität 150 mAh einen Stromfluss von 0,15 A für 1 Stunde entspricht. Wird die Elektrode jetzt aber mit 10 C ge- oder entladen bedeutet es einen Stromfluss von 1,5 A für 6 Minuten. Alle Konstantstromzyklisierungen wurden auf einem Gerät der Firma „Maccor“ durchgeführt. Dabei handelt es sich um die Marke „Maccor-Test Series 4000“. Die Ladeprogramme bzw. die Bedingungen, unter denen die Messungen gemacht wurden, werden später bei den einzelnen Diagrammen beschrieben.

Tabelle 8.1: Maccor Programm Anode Graphit

Formierung	0,1 C bis 0,024 V
Konstant-spannungsladen	1 h
Entladen	0,1 C bis 1,5 V
Zyklen	1
Laden	1 C bis 0,024 V
Konstant-spannungsladen	1 h
Entladen	1 C bis 1,5 V
Zyklen	99

Tabelle 8.2: Maccor Programm Kathode $LiFePO_4$

Formierung	0,1 C bis 2,6 V
Konstant-spannungsladen	1 h
Entladen	1 C bis 4,0 V
Zyklen	1
Laden	1 C bis 2,6 V
Konstant-spannungsladen	1 h
Entladen	1 C bis 4,0 V
Zyklen	99

8.1 Durchgeführte Konstantstromzyklisierung

Folgend sind die Konstantstromzyklisierung der verwendeten LFP-Kathoden und die Konstantstromzyklisierung der verwendeten Graphit-Anoden dargestellt. In den Abbildungen 8.1 und 8.2 ist links die Lade – und Entladekapazität dargestellt, während rechts das Verhältnis von Lade zu Entladekapazität, also die Effizienz der Elektrode, aufgetragen wurde.

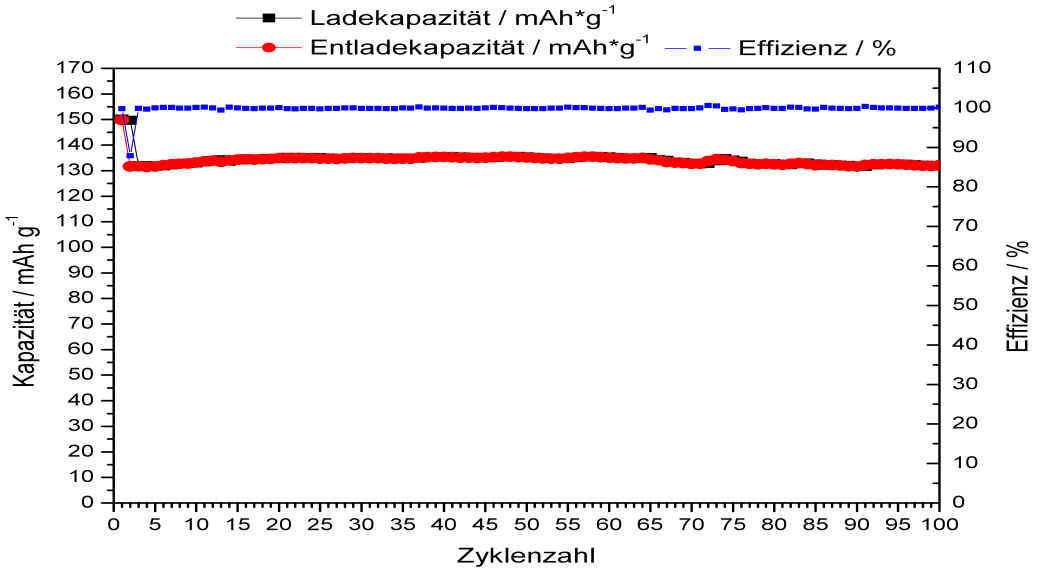


Abbildung 8.1: Konstantstromzyklisierung einer LFP–Kathode, Elektrolyt Fa. GAIA

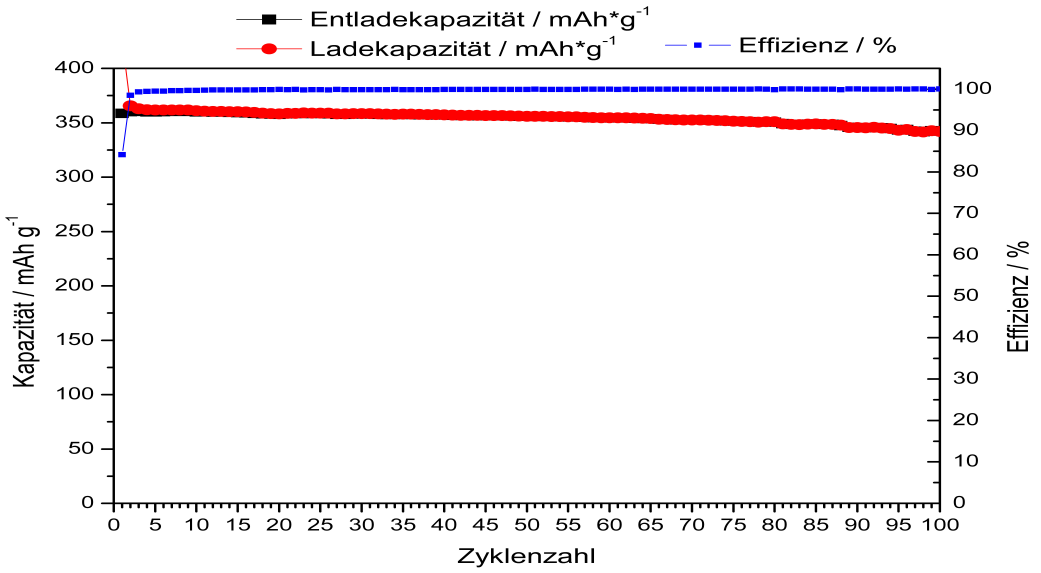


Abbildung 8.2: Konstantstromzyklisierung einer Graphit–Anode, Elektrolyt Fa. GAIA

Kapitel 9

Quecksilber-Porosimetrie

9.1 Das Messprinzip der Quecksilber-Porosimetrie

Wird ein poröser Feststoff in eine nicht benetzende Flüssigkeit (d.h. der Kontaktwinkel ist größer 90°) eingetaucht, dann dringt die Flüssigkeit nur aufgrund eines äußeren Drucks in die Poren ein. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe des äußeren Drucks und dem Durchmesser der kleinsten Poren, die bei diesem Druck gefüllt werden. Als nicht benetzende Flüssigkeit wird Quecksilber verwendet, dessen Kontaktwinkel 140° beträgt. Jede Druckerhöhung führt zum Eindringen von Quecksilber in Poren von immer kleiner werdendem Durchmesser, so dass die Porengrößenverteilung durch eine schrittweise Steigerung des Drucks bestimmt werden kann. Das Prinzip der Messung mit einem Quecksilber - Porosimeter besteht darin, die Abnahme des Quecksilbervolumens in einem Gefäß zu bestimmen, wenn das Quecksilber durch einen äußeren Druck in die Poren der zu untersuchenden Substanz gedrückt wird. Es ist notwendig die Poren vor der Messung durch Evakuierung zu entgasen. Die Volumenabnahme wird meistens durch Änderung des elektrischen Widerstandes eines in das Quecksilber getauchten Platindrahtes gemessen [36].
Bei Drücken zwischen 0,1-200 MPa können Porengrößen im Bereich von 3,75-7500 nm ermittelt werden [37].

Es wurden in unserem Fall die Extrudate vermessen. Quecksilber bildet mit Aluminium ein Amalgam, welches sehr reaktiv ist, ebenfalls bildet es mit Kupfer eine Legierung, deshalb konnten keine fertigen Elektroden sondern nur die Extrudate vermessen werden. Dies hatte zur Folge, dass die Materialien mit der Kunststofffolie auf der Rückseite vermessen wurden und somit auch die Folien, aufgrund ihrer Kompressibilität, als Blindwert vermessen werden mussten. Die Proben wurden zur Vorbereitung ebenfalls kalandriert und somit um 10% der Ausgangsschichtdicke verdichtet.

9.2 Quecksilber-Porosimetrie Messung der Lithiumeisenphosphat (LFP), Nickel Cobalt Aluminium (NCA) und Graphit Extrudate

In den Abbildungen 9.1 bis 9.3 sind die Porositätsmessungen der verschiedenen Extrudate dargestellt. In jenen Abbildungen sind die Porositätsbereiche, welche der Trägerfolie zugeordnet werden konnte, bereits abgezogen. Diese Blindwerte wurden in einer separaten Messung erfasst.

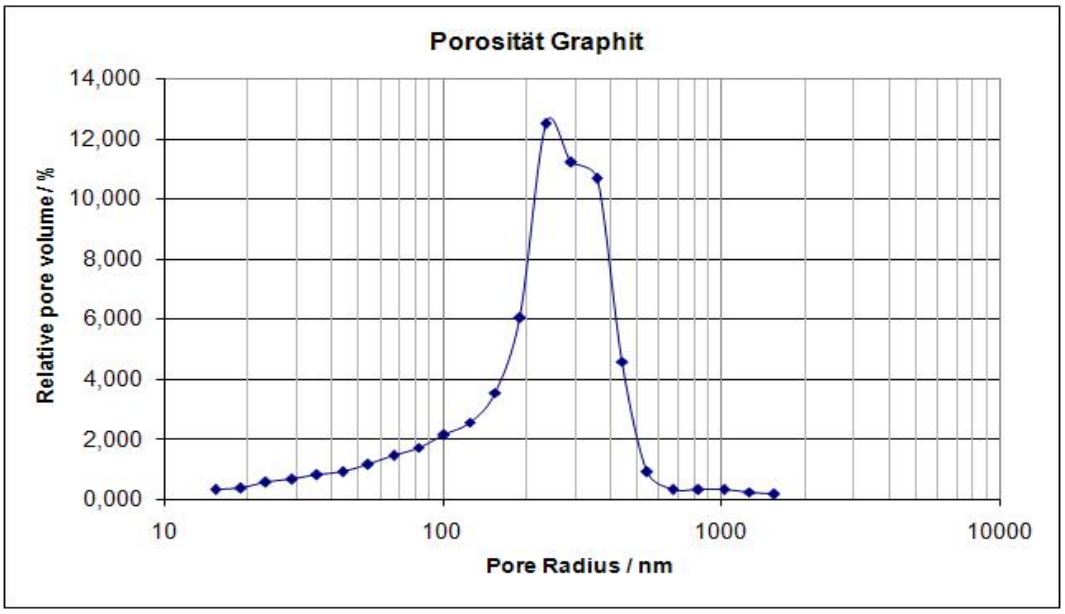


Abbildung 9.1: Porosität des Graphit–Extrudats

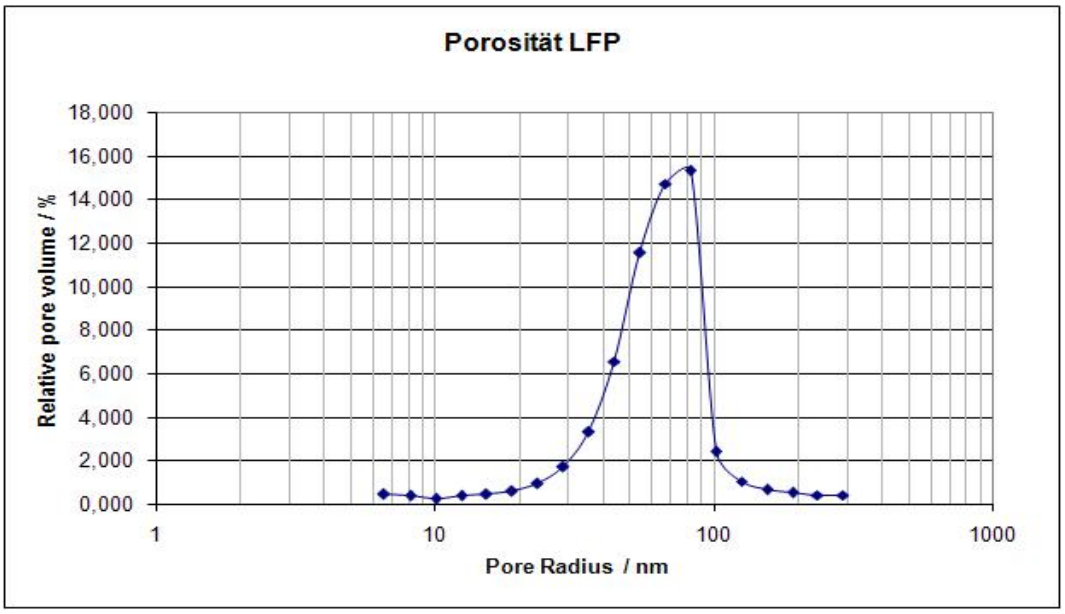


Abbildung 9.2: Porosität des LFP–Extrudats

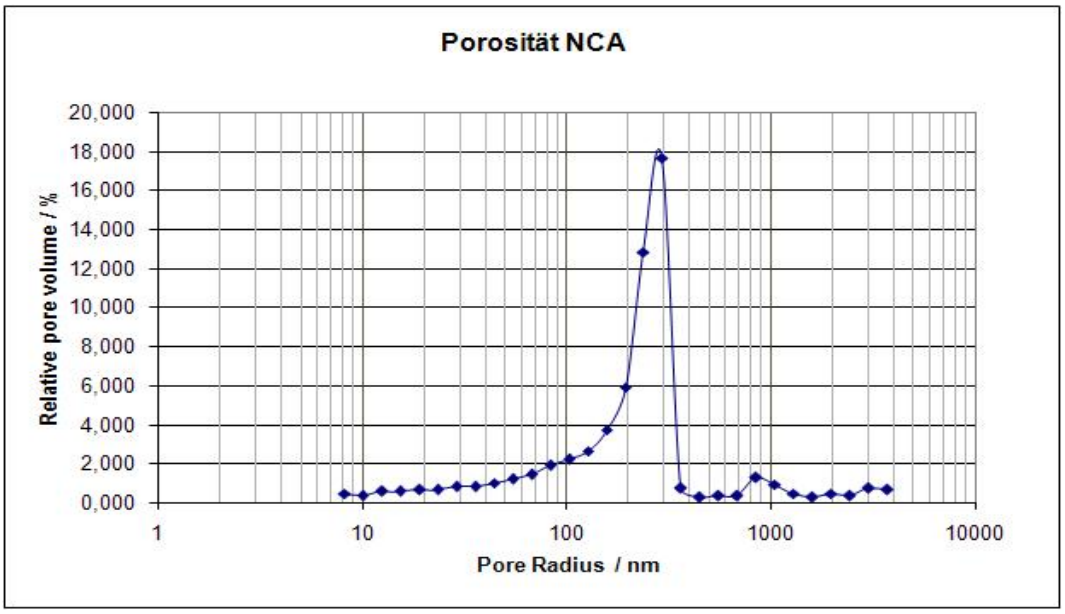


Abbildung 9.3: Porosität des NCA–Extrudats

9.3 Ergebnisse der Messungen

Die Porositätsmessungen ergaben folgende in Tabelle 9.1 aufgelisteten Werte. Abbildung 9.4 zeigt die Messkurven der Folie (violette Kurve), des NCA Extrudats (grüne Kurve), des LFP Extrudats (blaue Kurve) und des Graphit Extrudats (rote Kurve). Der elastische Bereich und jener Bereich, dessen Porosität der Trägerfolie zugewiesen werden konnte, wurde von der Gesamtporosität abgezogen. Der Bereich 2 wurde für die Auswertung der Messungen herangezogen, in diesem Auswertebereich ist auch der Einfluss der für die Messung notwendigen Trägerfolie auf die Gesamtporosität am geringsten. Es wurde festgestellt, dass LFP einen kleineren Porenradius im Vergleich zu Graphit und NCA aufweist. Der Einfluss bzw. die Porenverteilung der Folie ist in der Abbildung 9.4 gut zu erkennen.

Tabelle 9.1: Porositäten der Materialien Graphit, NCA, und LFP

Material	Porosität/%
Graphit	26
LFP	25
NCA	20

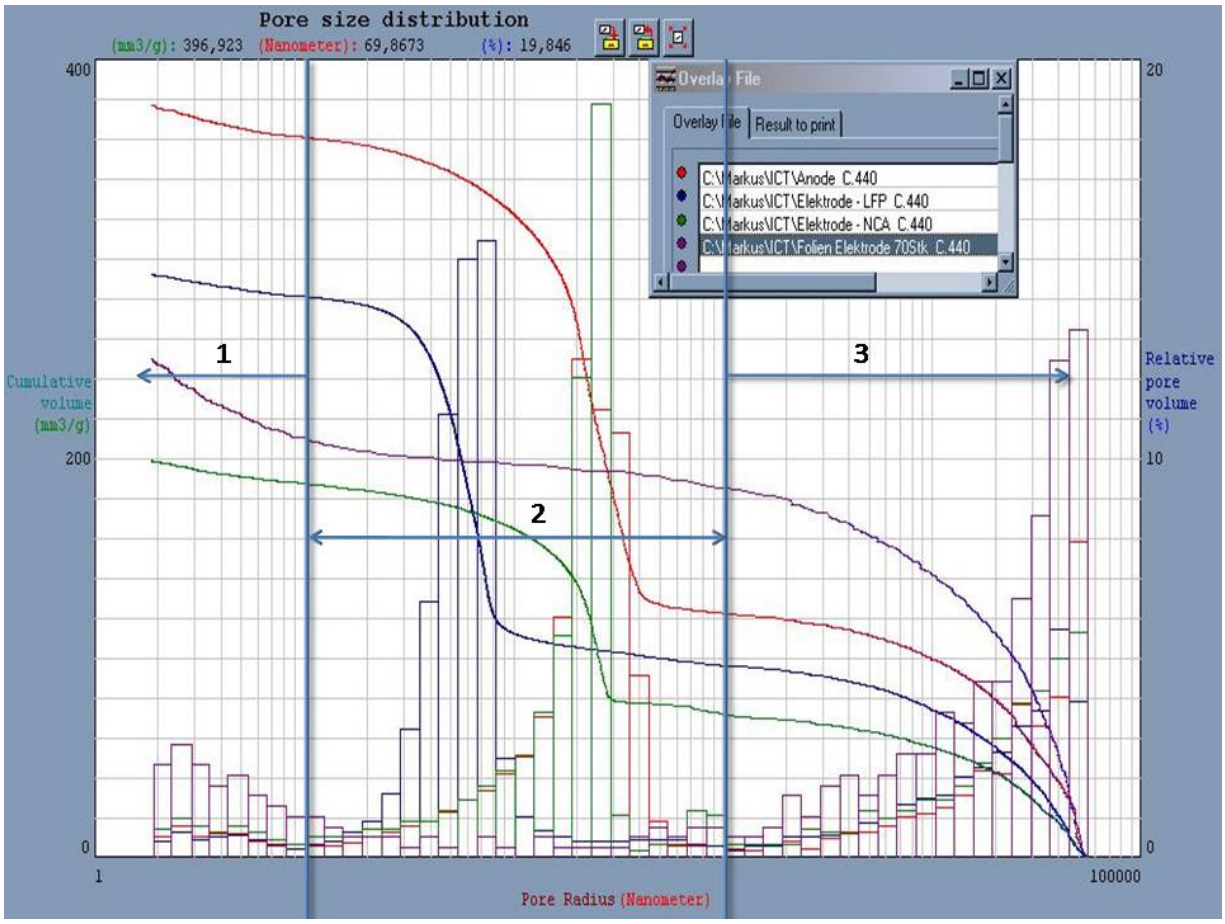


Abbildung 9.4: Messungen der Extrudate mittels Quecksilber-Porosimetrie

Kapitel 10

Elektrochemische und optische Untersuchungen von kalandrierten Elektroden

10.1 Theoretische Grundlagen des Rasterelektronenmikroskops (REM) und der Focused Ion Beam (FIB) Technik

Die Funktion des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der Abrasterung der Probenoberfläche mittels eines Elektronenstrahls. Der Primärelektronenstrahl wird nun wie bei einem Fernseher zeilenweise über die Oberfläche des Objekts geführt (Rastern), und das Signal auf dem Bildschirm dargestellt wird. Sind alle Zeilen des Bildes abgetastet, fängt das Rastern wieder am oberen Bildrand an und ein neues Bild wird erzeugt.

Der Primärelektronenstrahl wird mittels einer Elektronenquelle erzeugt, welche aus einer Glühkathode und einer Bündelungslinse besteht. Die Elektronen werden durch ein zwischen Kathode und Anode liegendes elektrisches Feld auf die entsprechende Energie beschleunigt. Die Messung erfolgt im Hochvakuum, um Wechselwirkungen mit der Luft zu vermeiden, wobei ein entsprechendes Funktionsschema in Abbildung 10.1 dargestellt ist.

Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf dem Objekt fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit des Objekts geben.

Der Anwendungsbereich für das Rasterelektronenmikroskop liegt vor allem in der Materialforschung, Kriminalistik und Qualitätskontrolle.

Mit dieser Analysenmethode können die Oberflächenstrukturen von Elektroden sehr gut untersucht werden. Der Einfluss des Kalandrierens auf die Struktur der Oberfläche ist mit diesem Verfahren besonders gut zu erkennen.

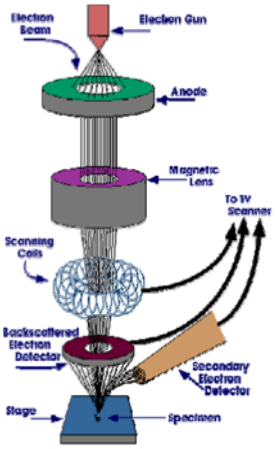


Abbildung 10.1: Funktionsschema REM [38]

Mithilfe des Focused Ion Beam Verfahrens, welches vor REM-Untersuchungen durchgeführt werden kann, ist es möglich, die Probe mikrotechnisch an der Oberfläche zu manipulieren, d.h. gezielte Querschnitte der Probe herzustellen. Auch das Aufbringen von Material ist möglich. Dazu wird die Probe mit Gallium- (Ga^+) oder Heliumionen (He^+) beschossen, um Material in einem vorgegeben Sektor von der Probe abzutragen. Die Ionen werden hierbei mit einer Spannung von 5 bis 50 kV beschleunigt. Bei dieser Methode wird der Ionenstrahl auf eine Fläche von einigen Nanometern fokussiert und dieser Strahl wird in weiterer Folge zeilenweise über die Oberfläche geführt. Im Gegensatz zum Elektronenstrahl ist die Wechselwirkung des Ionenstrahls mit der Oberfläche deutlich stärker und es kommt beim Abtasten zu Schäden an der Oberfläche durch einen Sputterprozess. Dies wird durch die Verwendung leichter Ionen wie Helium minimiert oder bei Gallium beispielsweise gezielt eingesetzt.

Wird eine FIB-Anlage mit einem Elektronenmikroskop kombiniert, erhält man eine „dual beam“ oder „cross beam“ Anlage, die das gleichzeitige Beobachten und Bearbeiten von Materialien ermöglicht, eine solche Anlage wurde für die Untersuchung mittels FIB-Technik verwendet.

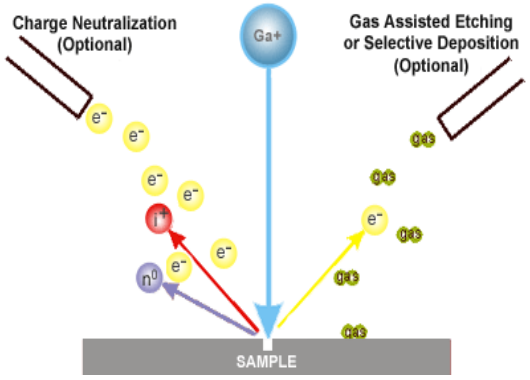


Abbildung 10.2: Funktionsschema FIB [39]

10.2 Messungen

Mittels dieser Methoden werden die Oberflächenveränderungen nach dem Kalandrieren der Elektroden untersucht und in Beziehung mit den elektrochemischen Untersuchungen gestellt (Teil II Kapitel 10). Für die Messungen mittels REM wurden Proben mit unterschiedlichem Kalandrierungsgrad und Elektroden des Industriepartners, GAIA-Akkumulatorenwerke, herangezogen. Mit Hilfe der Methode ist es möglich, die Porosität an der Oberfläche zu erkennen. Ein zunehmender Kalandrierungsgrad sollte diese durch den zunehmenden Druck, welchen die Walzen auf die Elektrondenoberfläche ausüben verändern. Um im Rahmen dieser Arbeit die Unterschiede deutlich zu machen, wurden die Oberflächen mit 1000 facher und 10000 facher Vergrößerung untersucht. Folgend werden die unterschiedlichen Kalandrierstufen für LFP in allen Abstufungen dargestellt. Von den weiteren Materialien werden nur „Kalandrierstufe 4“ und „nicht kalandriert“ dargestellt, um die Unterschiede in der Oberflächenstruktur und den Einfluss des Kalandrierens anhand der geringsten bzw. größten Druckbeaufschlagung zu verdeutlichen. Des Weiteren wurden mit den Extrudaten FIB-Messungen durchgeführt, um die Porosität im Inneren der Probe bestimmen zu können. Diese Messungen wurden für das Material NCA, LFP und Graphit durchgeführt, wobei alle Extrudate von der Firma GAIA zur Verfügung gestellt wurden. In den Abbildungen 10.3 bis 10.15 sind Zyklovoltammogramme von Elektroden mit unterschiedlichen Kalandrierungsstufen dargestellt. In Tabelle 10.1 sind die verwendeten Kalandrierstufen und Verdichtungsverhältnisse für LFP-Elektroden, in Tabelle 10.2 für NCA-Elektroden und in Tabelle 10.3 für Graphit-Elektroden angeführt.

Tabelle 10.1: Einstellungen am Kalander und Verdichtungsverhältnis für NCA-Elektroden

Einstellung am Kalander / Giro	Kalandrierstufe	Schichtdicke mm	Grad der Verdichtung %
n.k.	0	0,038	0,00
1,75	2	0,034	10,5
1,5	3	0,029	23,6
1,25	4	0,029	23,6

Tabelle 10.2: Einstellungen am Kalander und Verdichtungsverhältnis für LFP-Elektroden

Einstellung am Kalander / Giro	Kalandrierstufe	Schichtdicke mm	Grad der Verdichtung %
n.k.	0	0,035	0,00
2	1	0,033	5,71
1,75	2	0,031	11,4
1,5	3	0,029	17,1

Tabelle 10.3: Einstellungen am Kalander und Verdichtungsverhältnis für Graphit-Elektroden

Einstellungam Kalander / Giro	Kalandrierstufe	Schichtdicke / mm	Grad der Verdichtung /%
n.k.	0	0,049	0,00
2	1	0,046	6,12
1,75	2	0,044	10,2
1,5	3	0,042	14,2
1,25	4	0,037	24,4
1,0	5	0,037	24,4

10.3 Lithiumeisenphsophat Elektrode

In Abbildung 10.3 werden die Zyklovoltammogramme von vier unterschiedlichen LFP–Elektroden dargestellt.Deutlich ist in den Abbildungen 10.4 bis 10.7 erkennbar, dass sich mit zunehmender Kalandrierstufe ein Muster auf der Elektrodenoberfläche abzeichnet. Dieses Rillenmuster entsteht durch die Walzen des Kalanders. Ein Vergleich von Abbildung 10.4 bis 10.7 zeigt, dass die Porosität an der Oberfläche der Elektrode mit zunehmenden Kalandriergrad deutlich abnimmt. Bei einer 10000 fachen Vergrößerung erkennt man die rauhe und poröse Elektrodenoberfläche der nicht kalandrierten Elektrode in Abbildung 10.4. Kalandrierte Elektroden zeigen bei einer 10000 facher Vergrößerung eine deutlich schwächer ausgeprägte Rauhigkeit und Porosität. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der Lithiumeisenphosphatelektroden sind bei diesem Material besonders kleine Aktivmaterialpartikel notwendig, um eine Elektrode mit guten elektrischen Eigenschaften herzustellen.

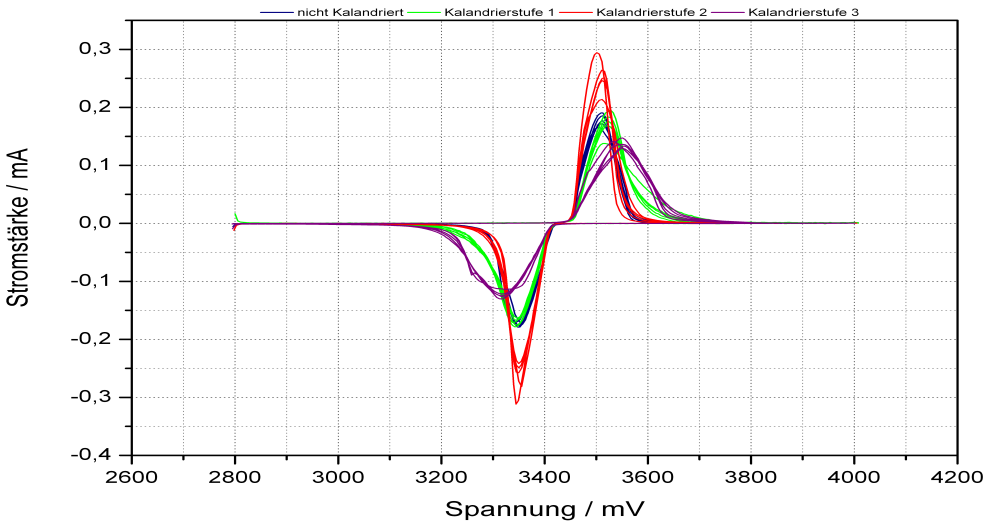
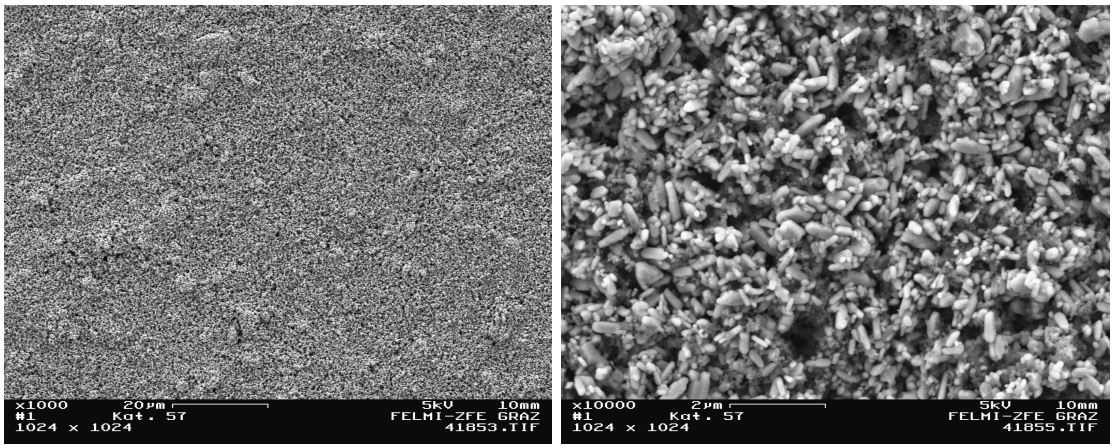
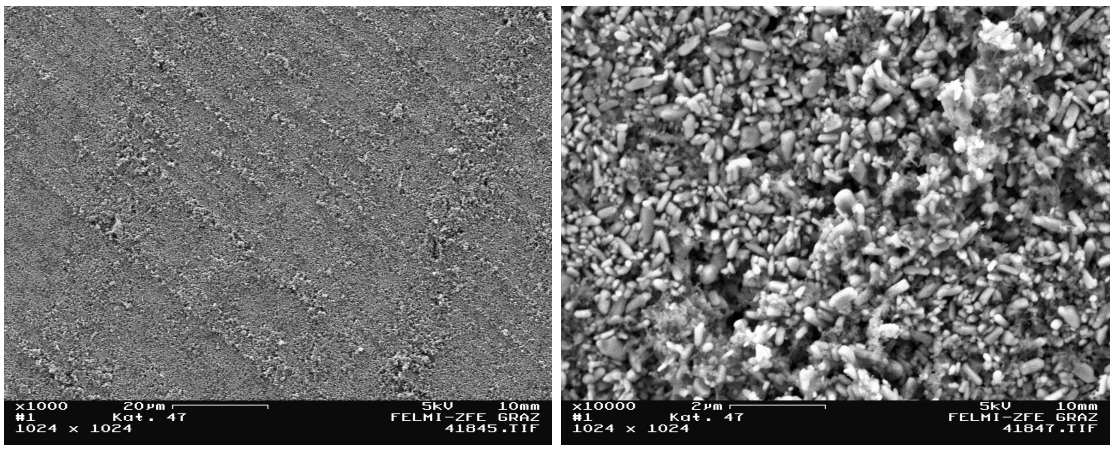


Abbildung 10.3: LFP–Kathoden mit unterschiedlichen Kalandrierungsgrad



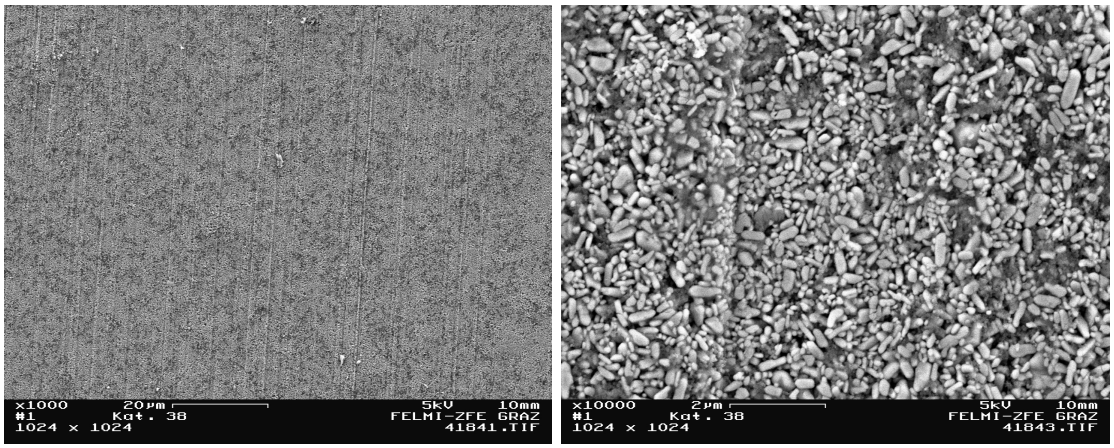
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.4: $LiFePO_4$–Kathode, nicht kalandriert



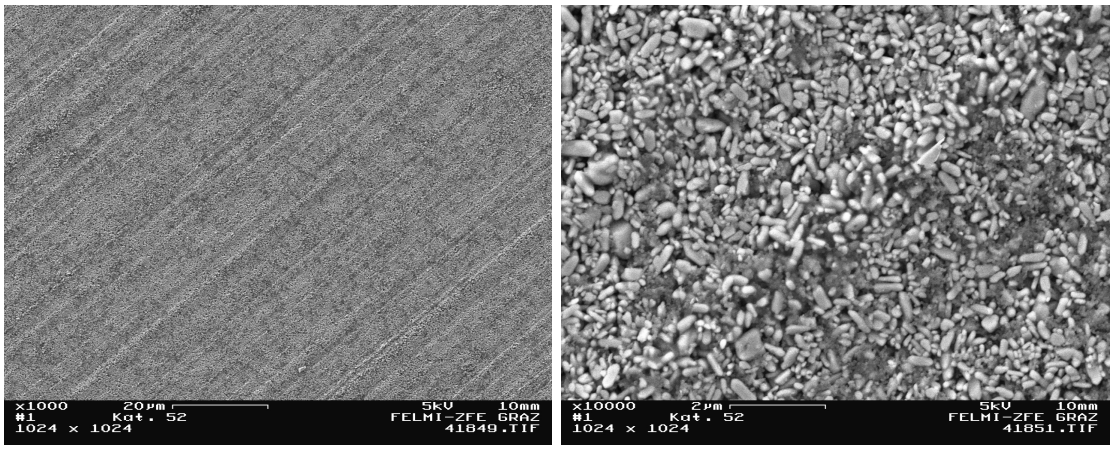
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.5: $LiFePO_4$–Kathode, Kalandrierstufe 1



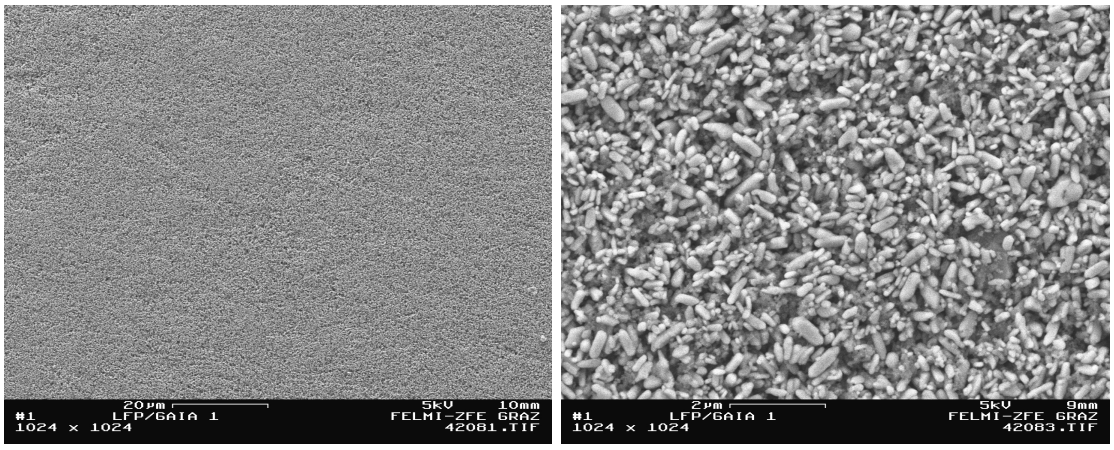
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.6: $LiFePO_4$–Kathode, Kalandrierstufe 2



(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.7: $LiFePO_4$–Kathode, Kalandrierstufe 3



(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.8: $LiFePO_4$–Kathode, industriell

10.4 Nickel-Cobalt-Aluminium Elektrode

In Abbildung 10.9 werden die Zyklovoltammogramme von vier unterschiedlichen NCA-Elektroden dargestellt. Im Vergleich zu den im vorhergehenden Kapitel charakterisierten $LiFePO_4$-Kathoden unterscheiden sich die NCA-Kathoden durch die deutlich größeren Partikel des Aktivmaterials. Auch bei einer der nächsten Kalandrierstufe sind selbst bei 1000 facher Vergößerung die Poren zwischen den Aktivmaterialpartikeln noch erkennbar. Jedoch zeigt der Vergleich von Abbildung 10.10 und Abbildung 10.11 den Einfluß des Kalandrierens auf die Porenanzahl und Porengröße. Bei den gerakelten Elektroden ist die Verdichtung und die oberflächliche Glättung des Materials weniger sichtbar als bei den laminierten Elektroden. Weiters ist bei der gerakelten Elektrode zu sehen, dass die gesamte Oberfläche stärker mit Binder überzogen ist.

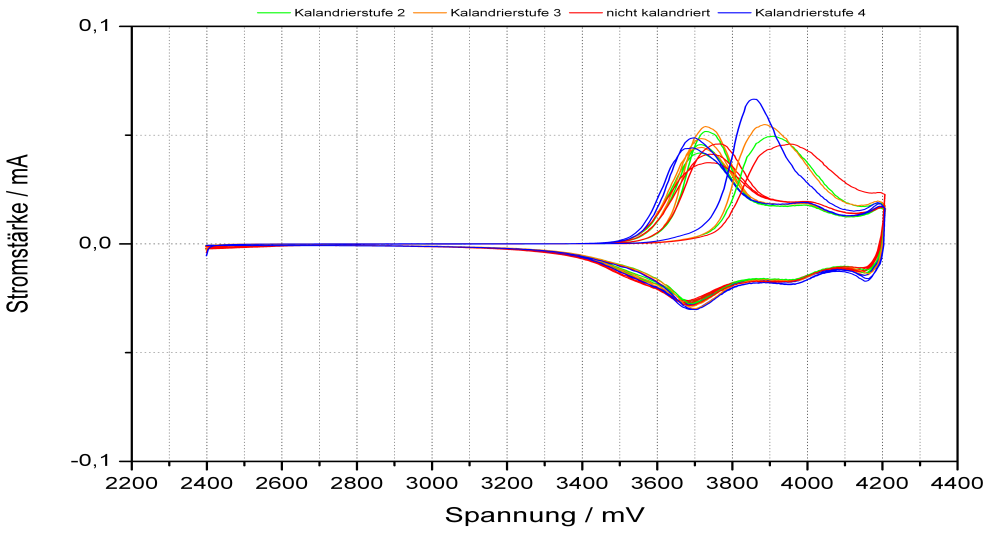
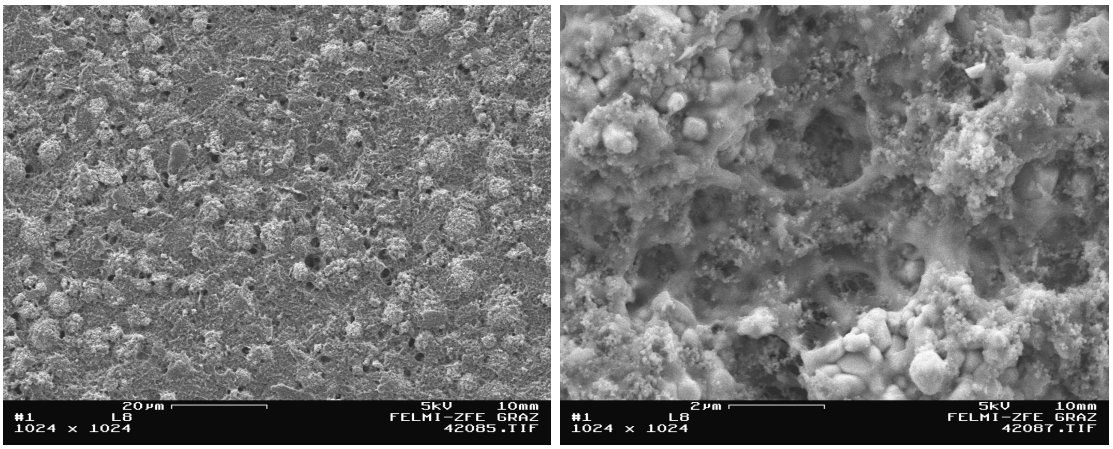
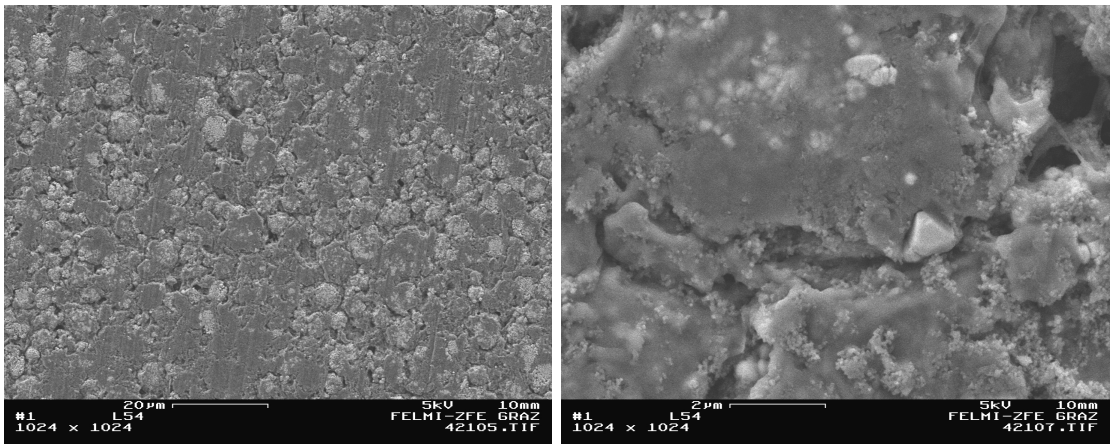


Abbildung 10.9: NCA–Kathoden mit unterschiedlichem Kalandrierungsgrad



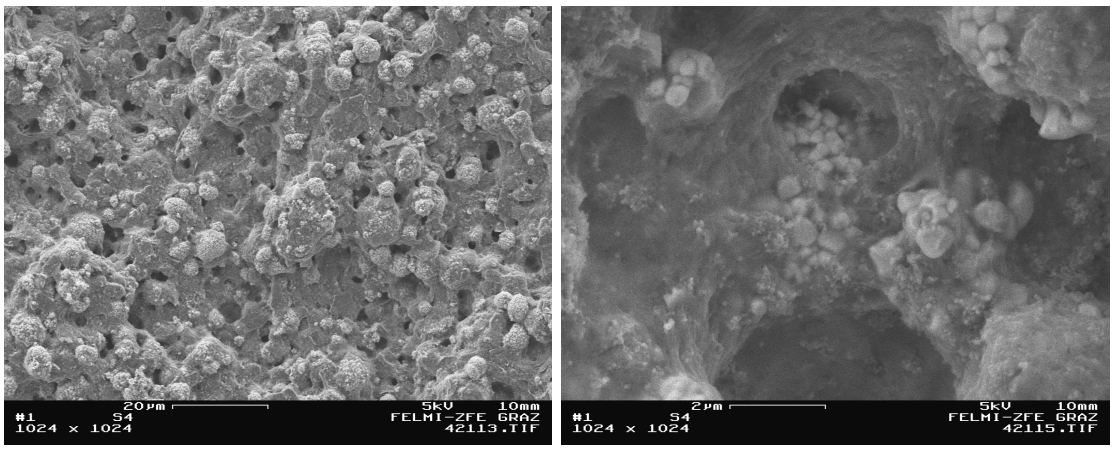
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.10: NCA–Kathode laminiert und nicht kalandriert



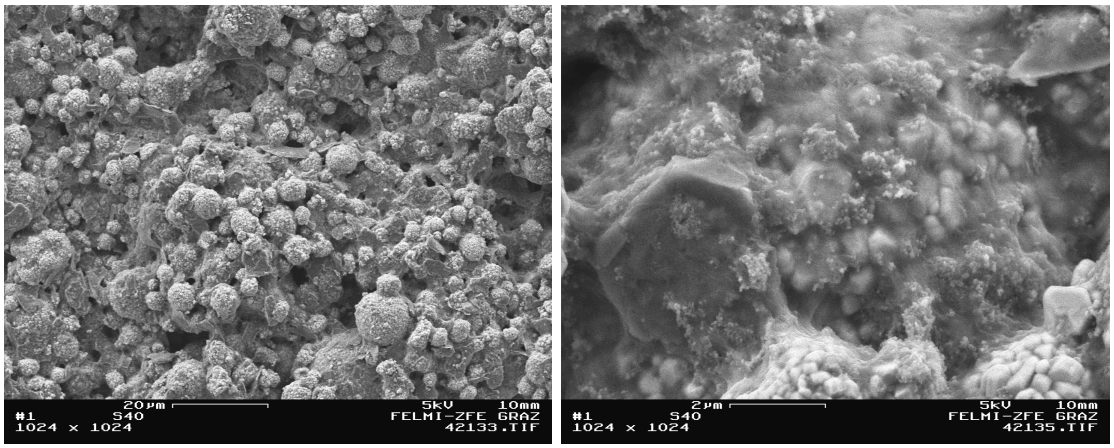
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.11: NCA–Kathode laminiert und kalandriert mit Stufe 4



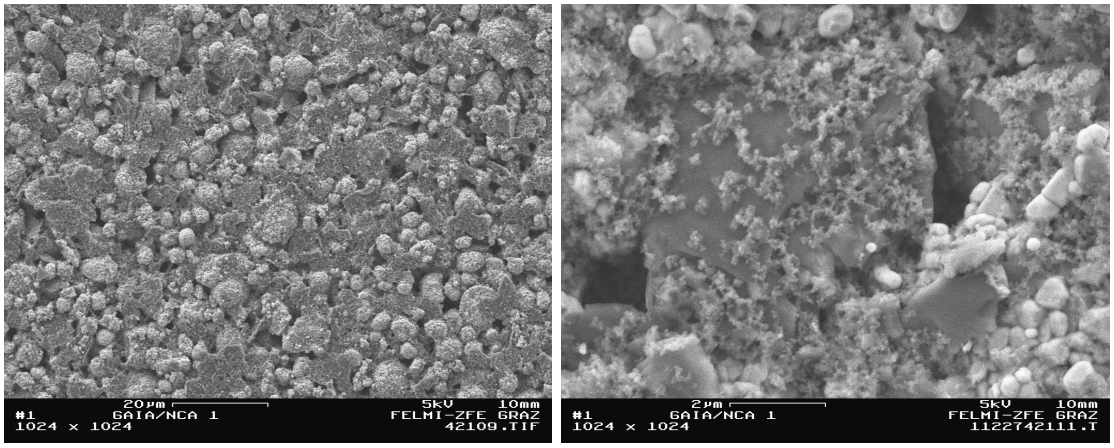
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.12: NCA–Kathode gerakelt und nicht kalandriert



(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.13: NCA–Kathode gerakelt und kalandriert mit Stufe 4



(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.14: Industriell hergestellte NCA–Kathode

10.5 Graphit Elektrode

In Abbildung 10.15 werden die Zyklovoltammogramme von sechs unterschiedlichen Graphit-Elektroden dargestellt. An der Anode ist die Veränderung der Oberfläche durch den Kalandrierschritt am deutlichsten zu beobachten, denn Graphit ist duktiler als die vorher betrachteten Kathodenaktivmaterialien. Die Porosität an der Oberfläche hat, wie in Abbildung 10.16 und Abbildung 10.17 zu beobachten, am meisten abgenommen im Vergleich zu den Kathodenmaterialien. In Abbildung 10.20 ist eine industriell gefertigte Anode zu sehen. Hierbei fällt besonders auf, dass ein anderer Graphit verwendet wurde, denn die erhöhte Oberflächenporosität ist in beiden Vergrößerungsstufen, 1000 fach und 10 000 fach, klar erkennbar.

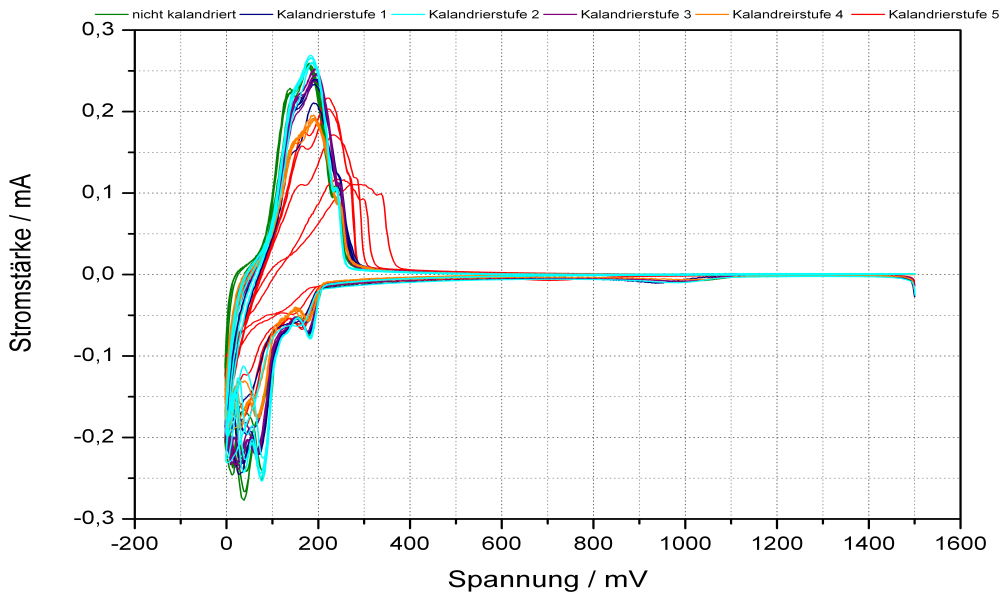
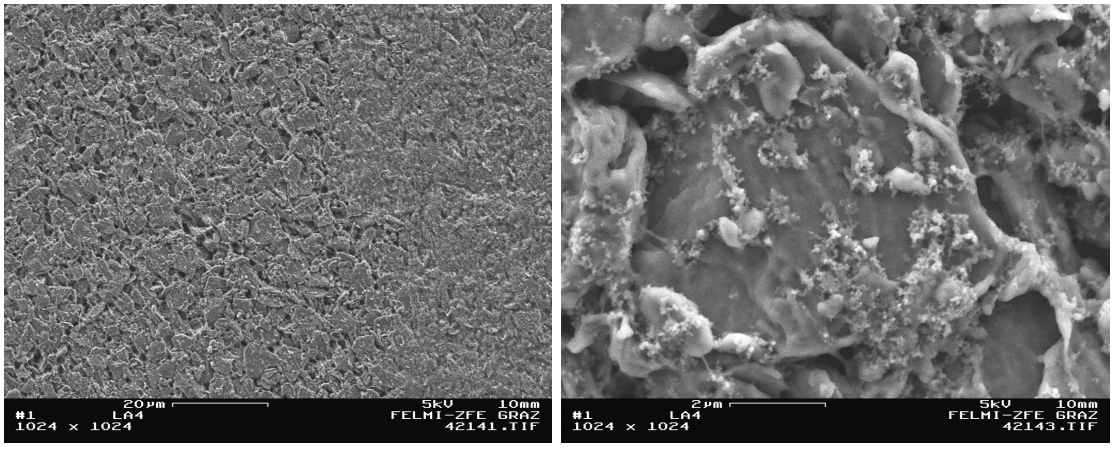
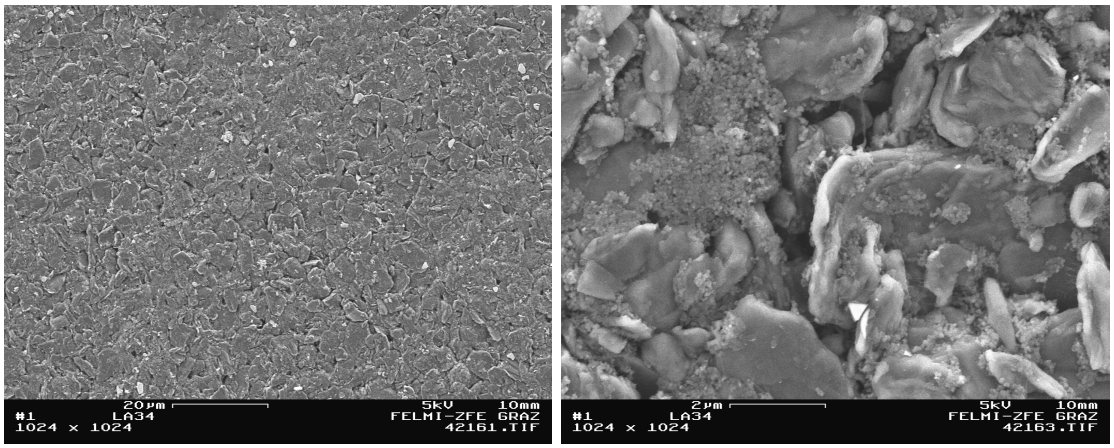


Abbildung 10.15: Graphit–Anoden mit unterschiedlichem Kalandrierungsgrad



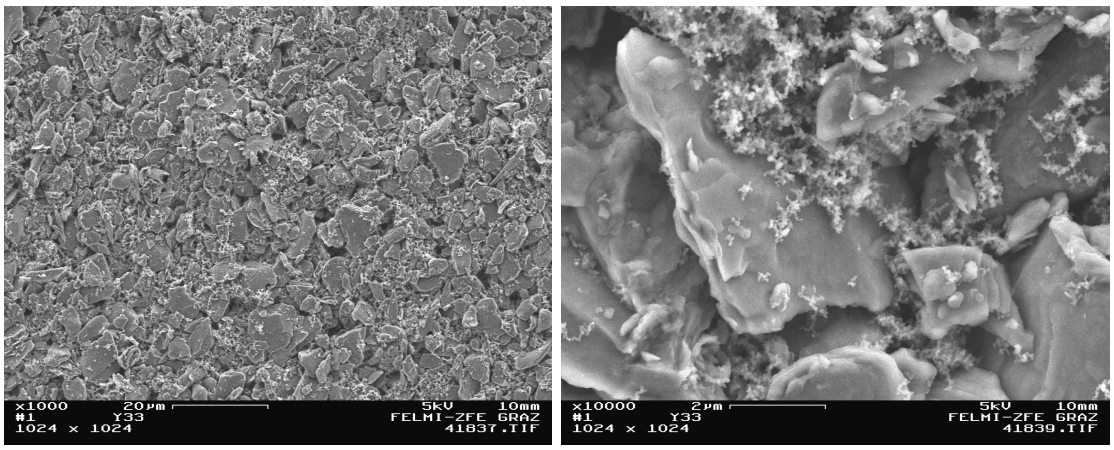
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.16: Graphit–Anode laminiert und nicht kalandriert



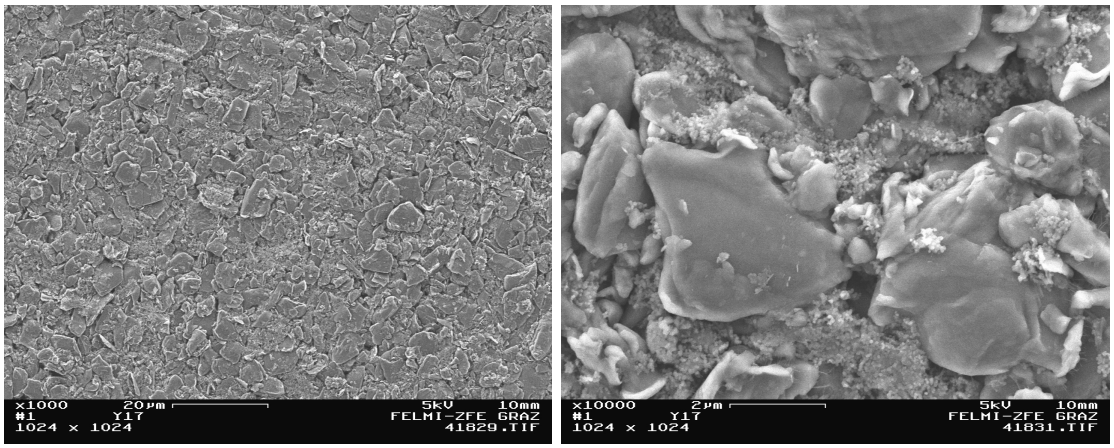
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.17: Graphit–Anode laminiert und mit Stufe 4 kalandriert



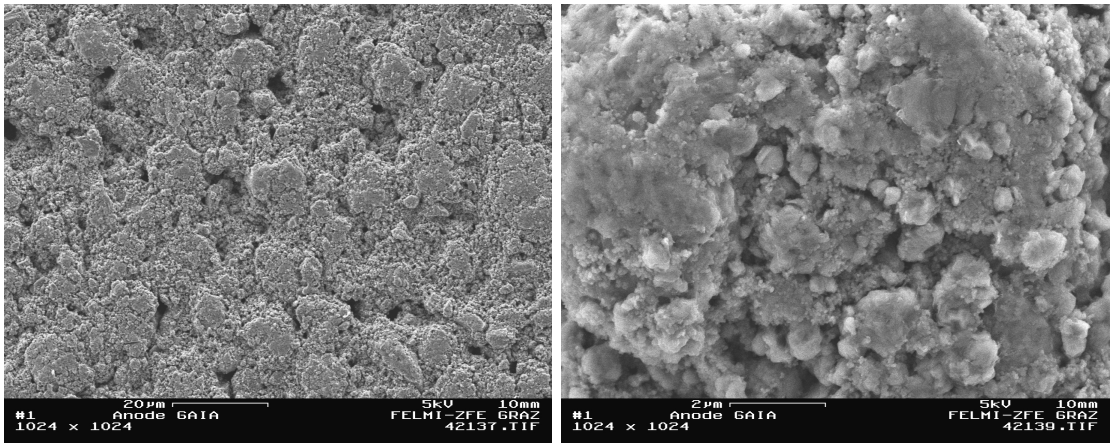
(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.18: Graphit–Anode laminiert und nicht kalandriert



(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.19: Graphit–Anode laminiert und mit Stufe 4 kalandriert



(a) 1000 Fach (b) 10000 Fach

Abbildung 10.20: Industriell hergestellte Graphit–Anode

10.6 Ergebnis der Untersuchungen mittels Zyklovoltammetrie

Die Kalandrierungsstufe 2 zeigt hierbei das beste Ergebnis, wobei diese Verdichtung ungefähr 10% der Ausgangsschichtdicke im trockenen Zustand entspricht. Der Effekt des Kalandrierens ist besonders gut bei den in Abbildung 10.3 dargestellt LFP Kathoden zu beobachten, wo die Peaks bei höheren Kalandrierungsstufen deutlich breiter werden. Diese Verbreiterung der Peaks bedeutet, dass jene Elektrode langsamer geladen bzw. entladen werden müssen, da sie kinetisch nicht in der Lage sind, mit Lade- Entladegeschwindigkeiten der weniger stark kalandrierten Elektroden mitzuhalten. Außerdem ist nicht nur die Verbreiterung der Peaks zu beobachten sondern auch eine Verschiebung der Peakmaxima, was ebenfalls auf eine veränderte Kinetik schließen lässt. Diese Verschiebung ist bei Graphit gut zu erkennen, des weiteren nimmt die Kapazität mit fortlaufender Zyklenzahl ab einem gewissen Kalandrierungsgrad ab, was in Abbildung 10.15 gut zu erkennen ist

10.7 REM-Untersuchungen zur dreidimensionalen Elektrodenstrukturaufklärung mittels Focused-Ion-Beam Technik

10.7.1 Lithiumeisenphosphat Elektrode

In Abbildung 10.21 ist der Ablauf einer durchgeführten FIB Messung dargestellt. Links oben ist die Elektrode vor dem Beschuss mit Gallium abgebildet, rechts oben die selbe Elektrode nach dem Herausschneiden und dem Polieren eines Abschnittes mittels FIB und darunter die Vergrößerung der dadurch entstandenen Schnittfläche.

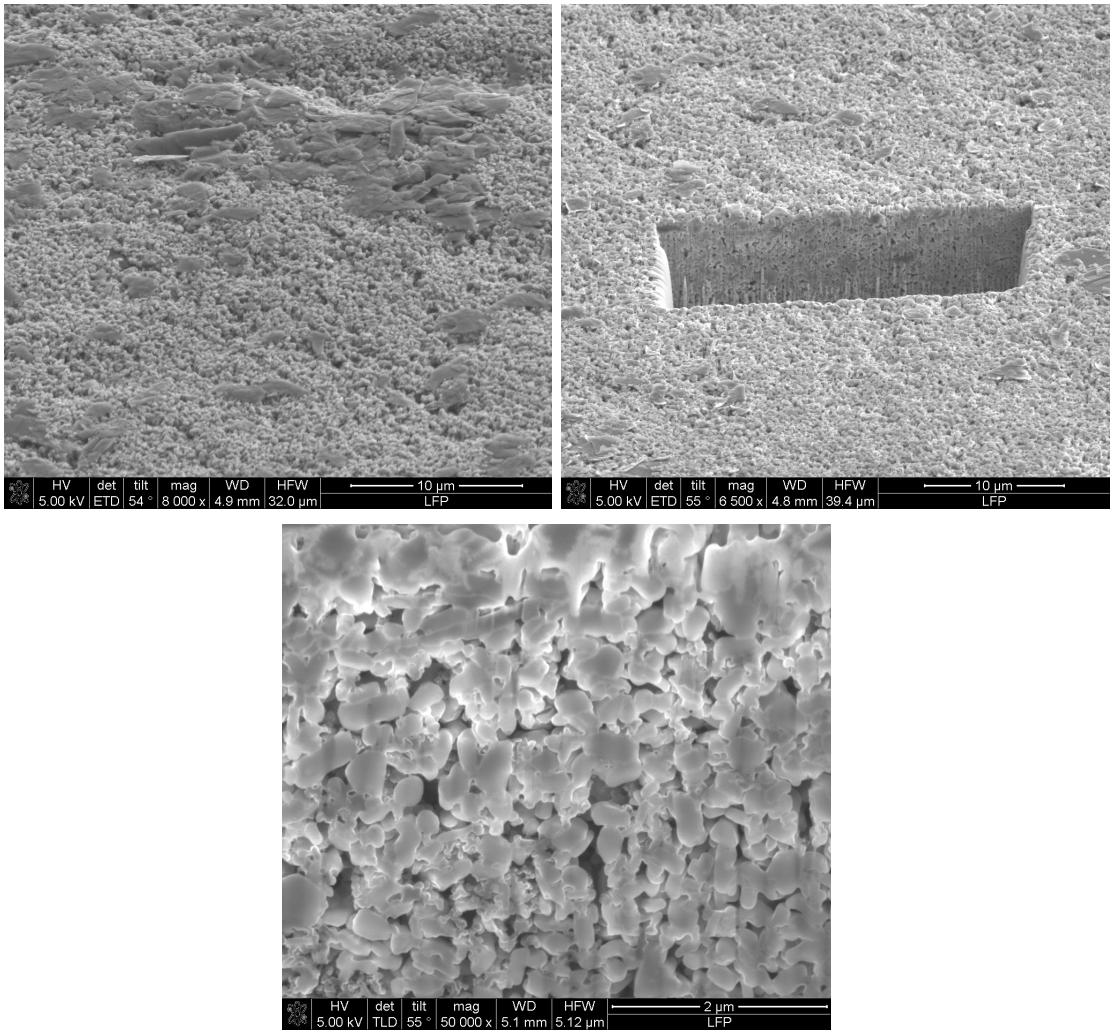


Abbildung 10.21: FIB Messung einer LFP-Kathode

10.7.2 Nickel-Cobalt-Aluminium Elektrode

In Abbildung 10.22 ist der Ablauf der FIB–Messung für das Material NCA dargestellt. Die Aufnahme links oben zeigt die Oberfläche der Elektrode nach einem kurzen Beschuss mit Galliumionen. Es fällt auf, dass die Oberfläche nicht gleichmäßig abgetragen wurde. In den Aufnahmen rechts oben und unten in der Mitte ist die Schnittfläche nach dem Abtragen und dem Polieren zu sehen. Die untere Aufnahme wurden mittels Rückstreuelektronenkontrastmethode (engl. Backscattered Electrons, BSE) durchgeführt.

Bei dieser Methode wird die Probe mittels Elektronen bestrahlt und die von Objekt reflektierten Primärelektronen besitzen eine typische Energie. Die Intensität hängt hierbei von der mittleren Ordnungszahl des Materials ab, d.h. schwerere Elemente haben eine stärkere Rückstreuung, jene Bereiche erscheinen in der Aufnahme hell. Die BSE-Messung wird auch als Materialkontrastmessung bezeichnet. Es ist dadurch auch möglich Rückschlüsse auf die Verteilung verschiedener Materialien und auf die chemische Natur von Materialen zu ziehen.

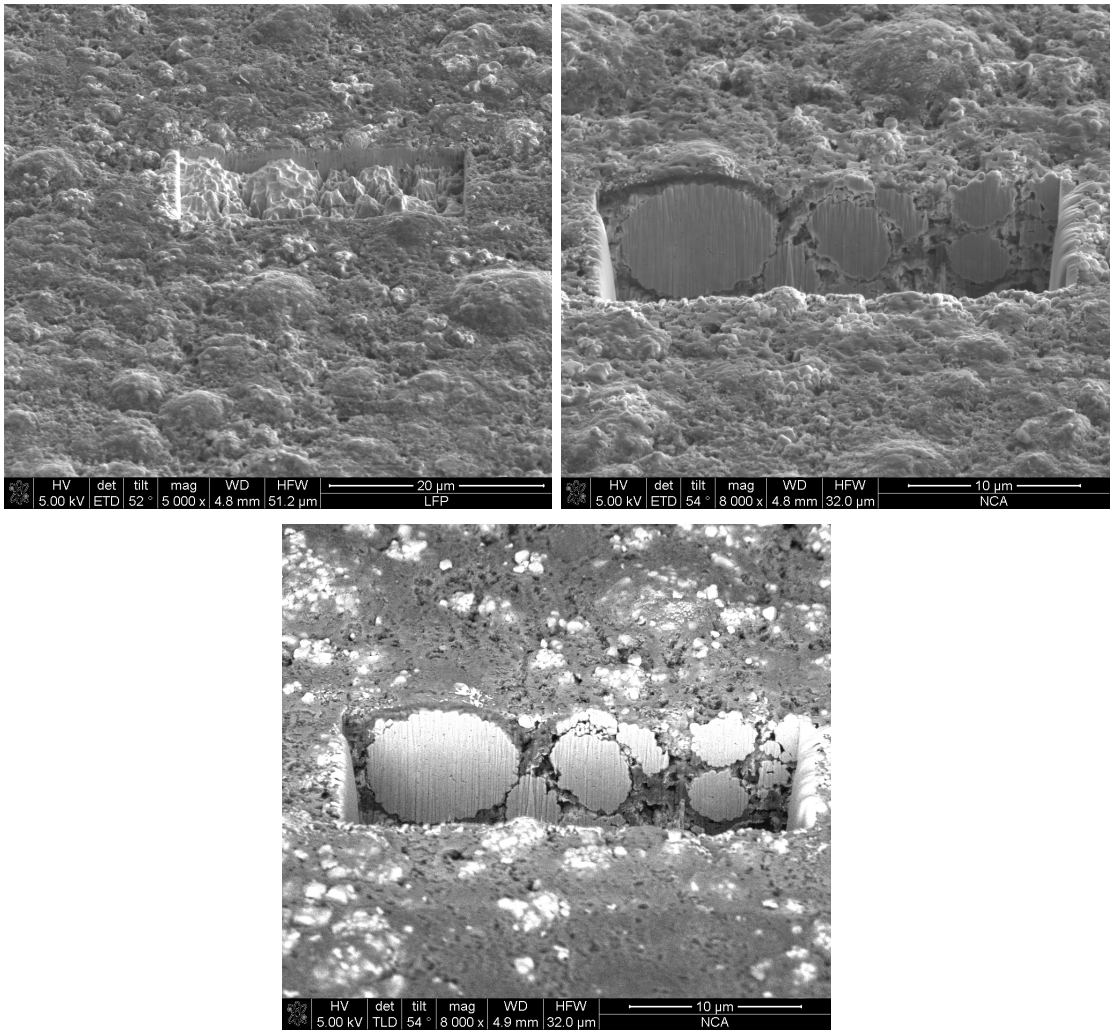


Abbildung 10.22: FIB Messung einer NCA-Kathode

10.7.3 Graphit Elektrode

In Abbildung 10.23 ist die FIB Messung einer Graphit–Anode zu sehen. Links oben ist die Anode nach dem Abtragen der Oberfläche und dem Polieren der Schnittfläche zusehen. Rechts oben und unten ist die Vergrößerung jener Fläche zu sehen, einmal aufgenommen mit Sekundärelektronenmethode (rechts oben) und einmal mittels Rückstreuelektronenkontrastmethode (unten).

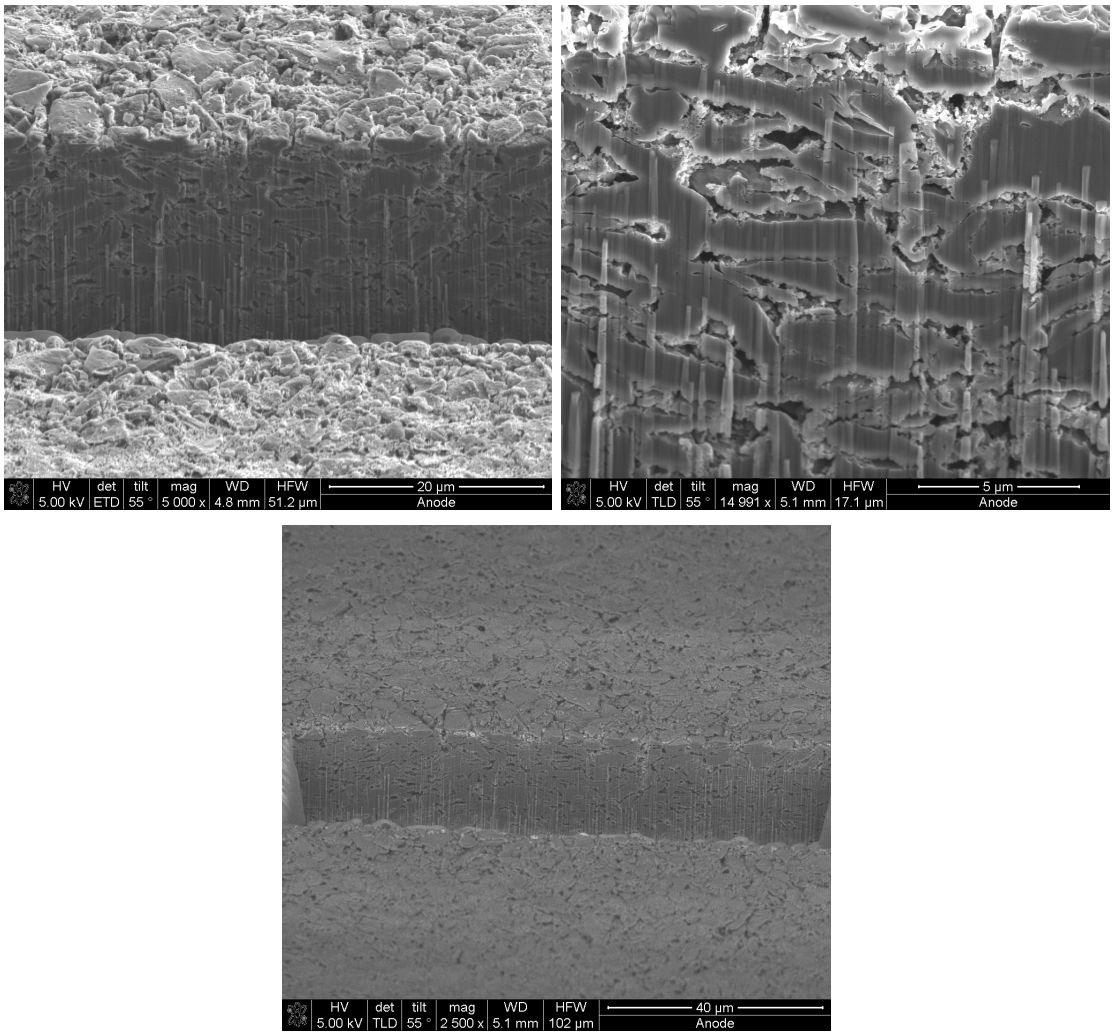


Abbildung 10.23: FIB Messung einer Graphit-Anode

10.7.4 Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 10.21 bis Abbildung 10.23 stellen die Aufnahmen der FIB – Messung dar, wobei in diesen Messungen die Porosität im Elektrodeninneren und der strukturelle Aufbau der Elektroden zu erkennen sind. Ebenso ist im Querschnitt das Profil des Aktivmaterials zu erkennen, wobei hier, wie schon bei den Aufnahmen mittels SEM, Unterschiede deutlich werden. So ist LFP im Gegensatz zu NCA wesentlich kleiner, was die Teilchengröße betrifft, und auch die Größenverteilung von NCA unterscheidet sich maßgeblich von jener des LFPs. Die Partikelgrößen des NCA-Aktivmaterials reichen von ca.1μm – 10 μm. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich um einen Schnitt in der Ebene handelt und dadurch nicht die tatsächliche Partikelgröße abgeschätzt werden kann. Partikel, die nicht zentral durchtrennt wurden haben eine größere Längs- bzw. Querausdehnung. Die Porosität, welche die Elektroden besitzen, kann aus diesen Aufnahmen geschätzt werden, für ein genaueres Ergebnis wurde zur Porositätsbestimmung die Quecksilber-Porosimtrie durchgeführt (Teil II, Kapitel 9).

10.8 C-Raten Scan

In der Tabelle 10.6 sind die „Cut-off“ Spannungen für die drei zu untersuchenden Materialien aufgelistet. In den Tabellen 10.4 und 10.5 ist das Programm für den „C-Raten Scan“ aufgelistet.

Tabelle 10.4: Programm für Charge Scan

Rest Schritt	12 Stunden	
0,1 C Laden	0,1 C Entladen	Formierung 3 Zyklen
Rest Schritt	12 Stunden	
1 C Laden	1 C Entladen	5 Zyklen
0,1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
0,2 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
0,3 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
0,5 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
2 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
3 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
4 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
5 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
7 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
10 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
15 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
20 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	5 Zyklen

Tabelle 10.5: Programm für Discharge Scan

Rest Schritt	12 Stunden	
0,1 C Laden	0,1 C Entladen	Formierung 3 Zyklen
Rest Schritt	12 Stunden	
1 C Laden	1 C Entladen	5 Zyklen
1 C Laden	0,1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	0,2 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	0,3 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	0,5 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	2 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	3 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	4 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	5 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	7 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	10 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	15 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	
1 C Laden	20 C Entladen	
1 C Laden	1 C Entladen	5 Zyklen

Tabelle 10.6: Cutoff Spannungen für $LiFePO_4$; NCA; Graphit

Aktiv-material	**Cutoff-Spannung Laden**	**Cutoff-Spannung Entladen**
$LiFePO_4$	2,6 V	3,8 V
NCA	2,7 V	4,2 V
Graphit	0,24 V	1,5 V

10.9 C-Raten Scan von Lithiumeisenphosphat Elektroden

Abbildung 10.24 zeigt einen sogenannten „C-Raten Scan“ der zu untersuchenden Elektrode, wobei die Elektrode mit 1C, 3C und 5C geladen wurde und der Spannungsverlauf gegen die Kapazität aufgetragen wurde. Dies dient dazu, den Einfluss der unterschiedlichen Kalandrierstufen auf die erreichbare Kapazität zu untersuchen und den Verlauf der Spannung zu analysieren.

10.9.1 Charge-Scan von Lithiumeisenphosphat Elektroden

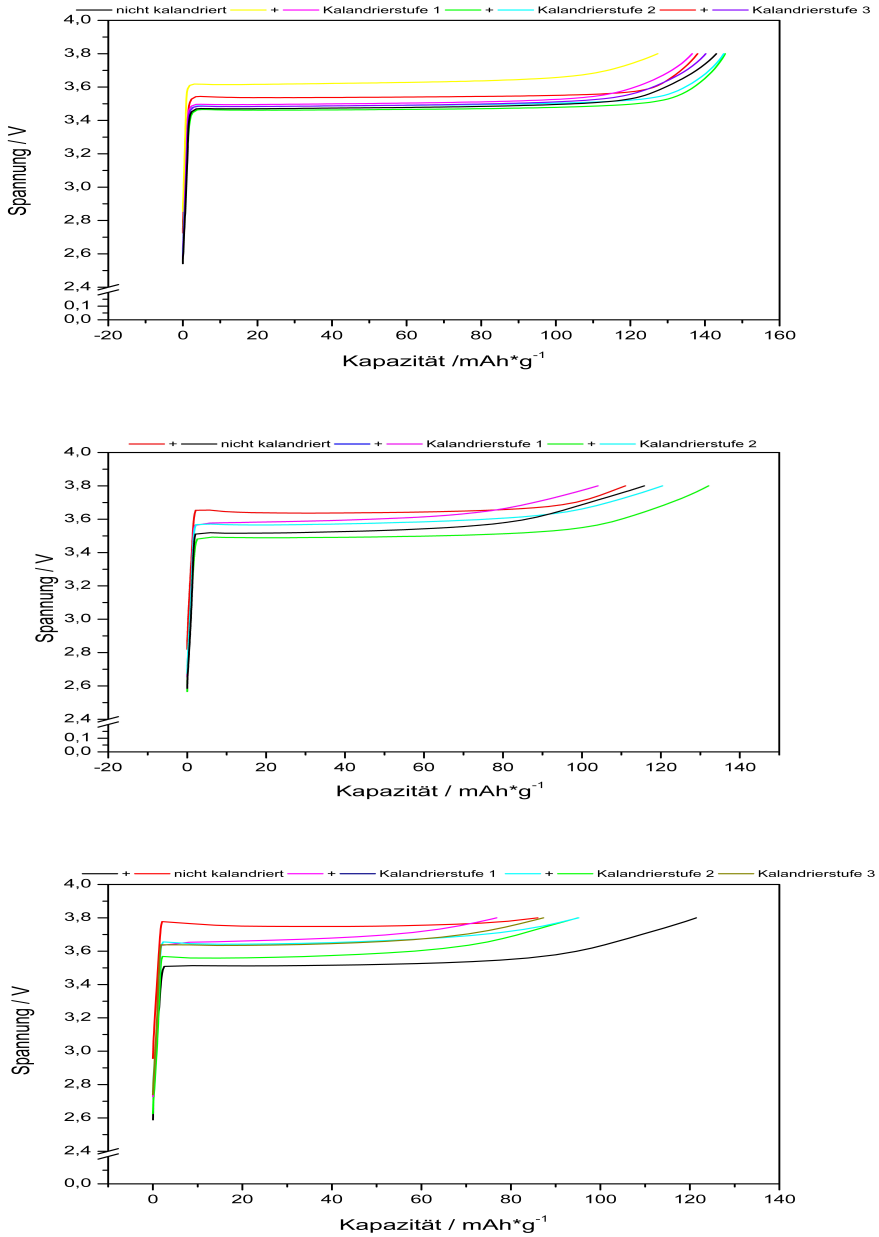


Abbildung 10.24: *Charge-Scan 1 C (oben), Charge-Scan 3 C (mitte), Charge-Scan 5 C (unten)*

10.9.2 Discharge-Scan von Lithiumeisenphosphat Elektroden

Abbildung 10.25 zeigt einen Discharge Raten Scan, der den Einfluss des Entladestroms auf die zu untersuchenden LFP Kathoden mit unterschiedlichen Kalandrierungsgrad beschreibt.

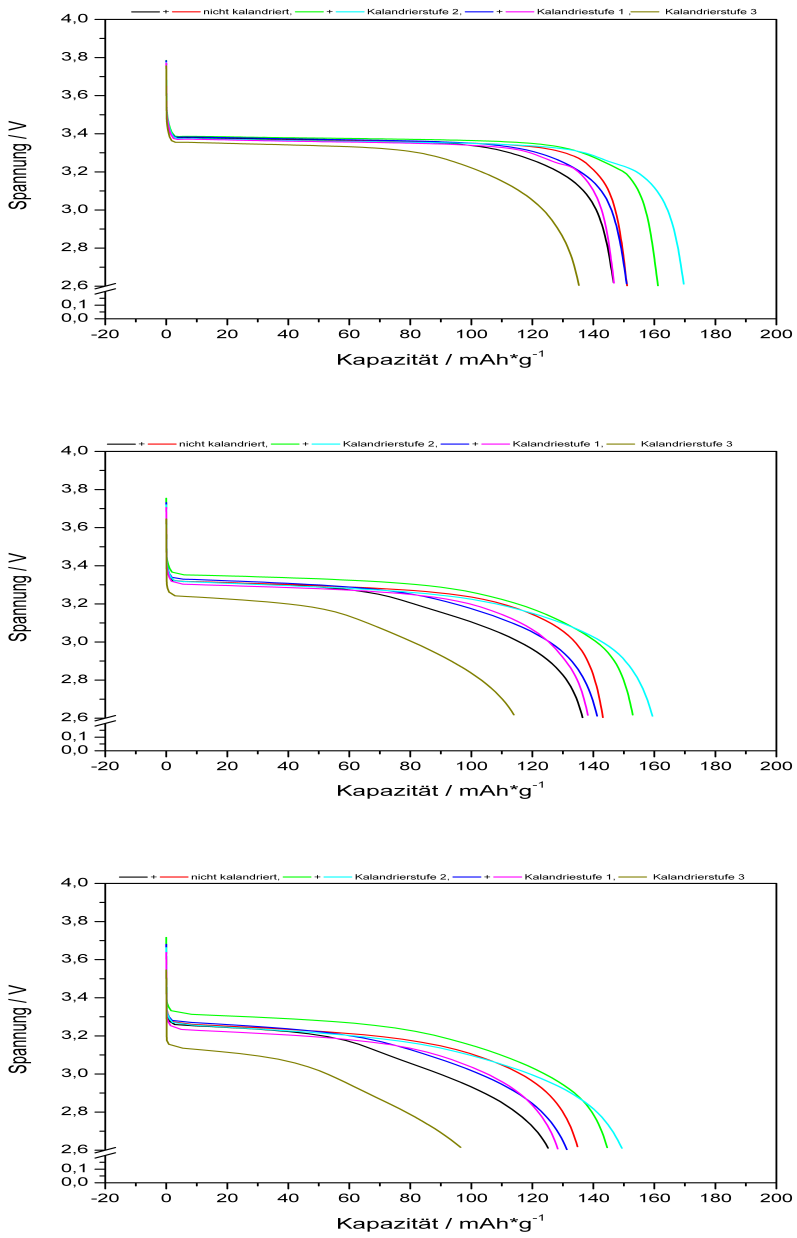


Abbildung 10.25: *Discharge-Scan 1 C (oben), Discharge-Scan 3 C (mitte), Discharge-Scan 5 C (unten)*

10.10 C-Raten Scan von Nickel-Cobalt-Aluminium Elektroden

10.10.1 Charge-Scan von Nickel-Cobalt-Aluminium Elektroden

Abbildung 10.26 zeigt einen analog zu Abbildung 10.24 durchgeführten C-Raten Scan mit NCA Kathoden.

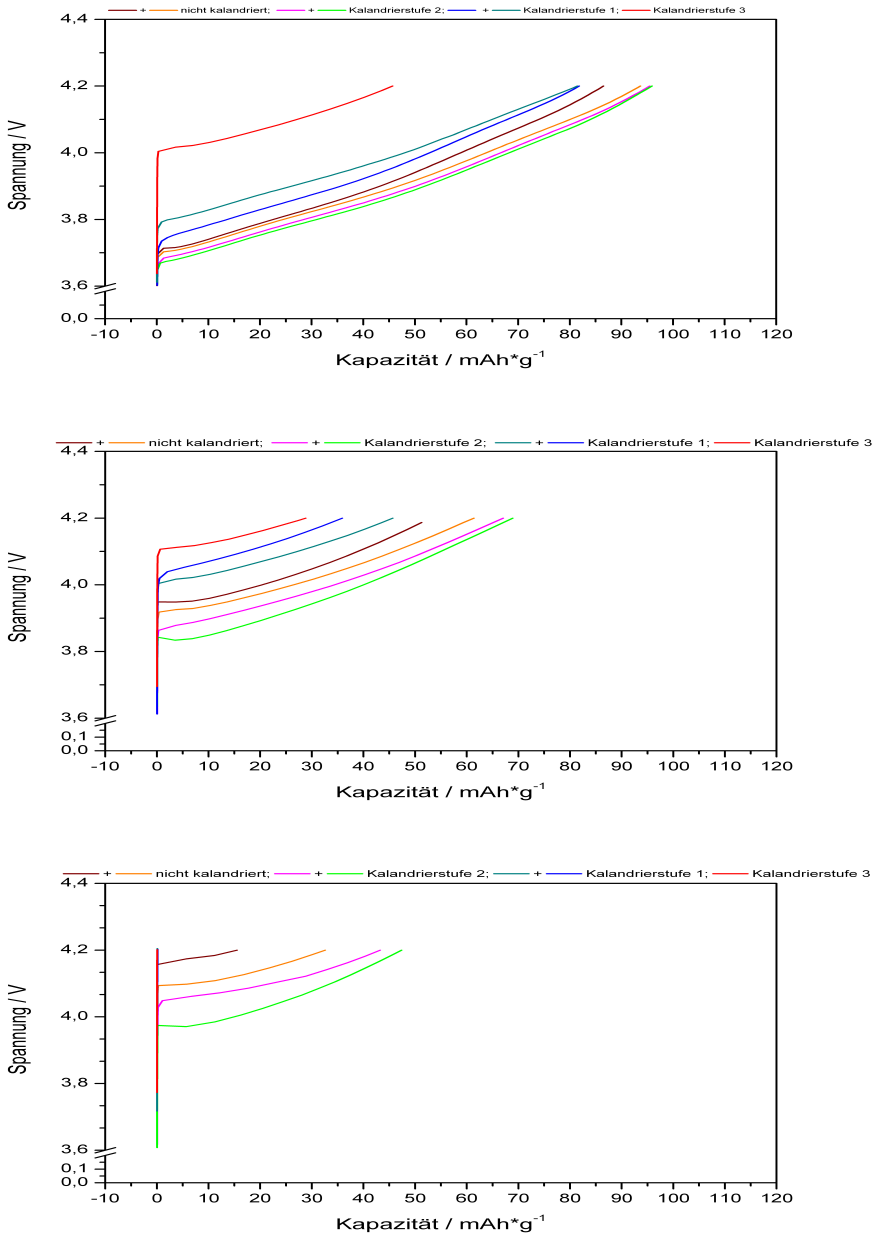


Abbildung 10.26: *Charge-Scan 1 C (oben), Charge-Scan 3 C (mitte), Charge-Scan 5 C (unten)*

10.10.2 Discharge-Scan von Nickel-Cobalt-Aluminium Elektroden

Folgend werden die Ergebnisse der unterschiedlich kalandrierten NCA Kathoden in Abhängigkeit des Entladestroms dargestellt.

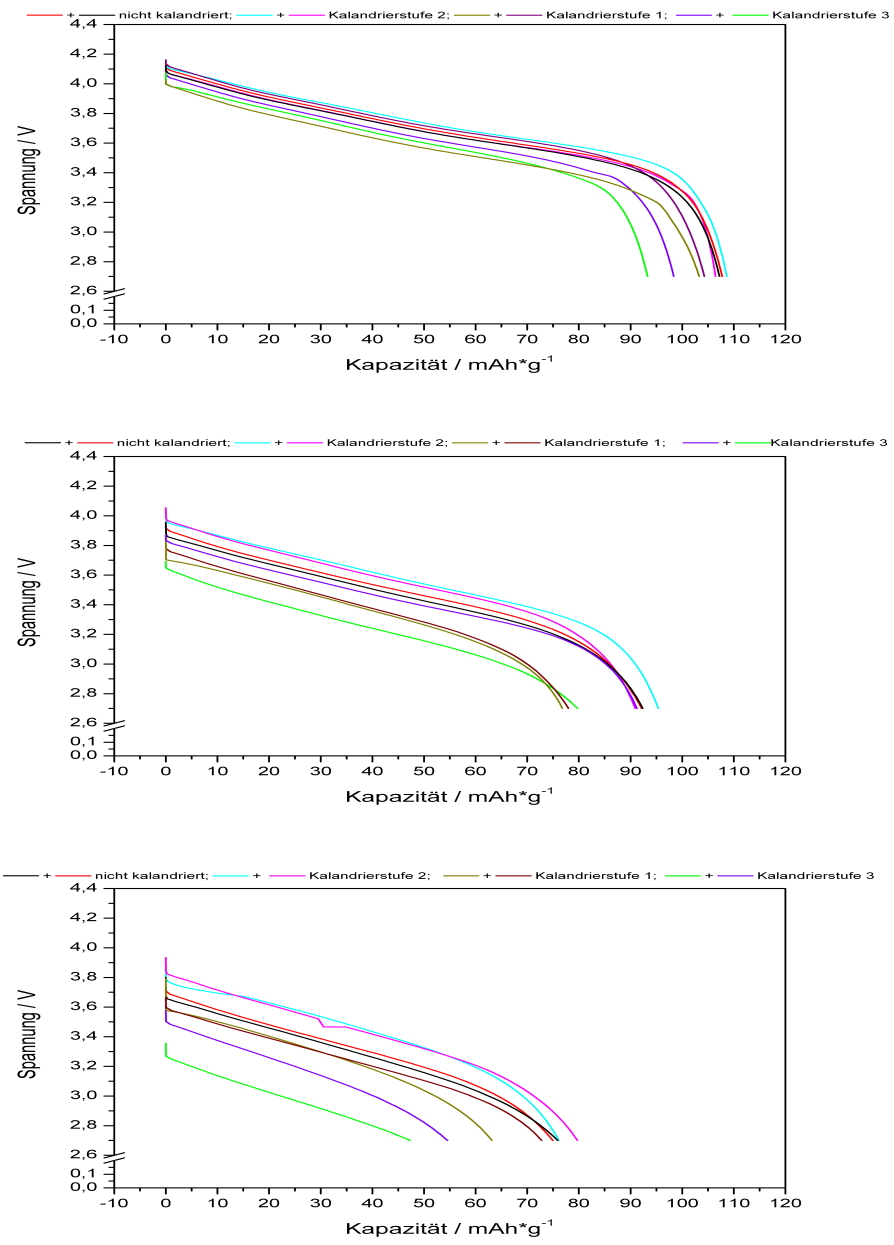


Abbildung 10.27: *Discharge-Scan 1 C (oben), Discharge-Scan 3 C (mitte), Discharge-Scan 5 C (unten)*

10.11 C-Raten Scan von Graphit Elektroden

10.11.1 Charge-Scan von Graphit Elektroden

Auch an Graphit Anoden wurde der Einfluss der unterschiedlichen Kalandrierstufen auf die Ladecharakteristik der Elektroden untersucht und in Abbildung 10.28 abgebildet.

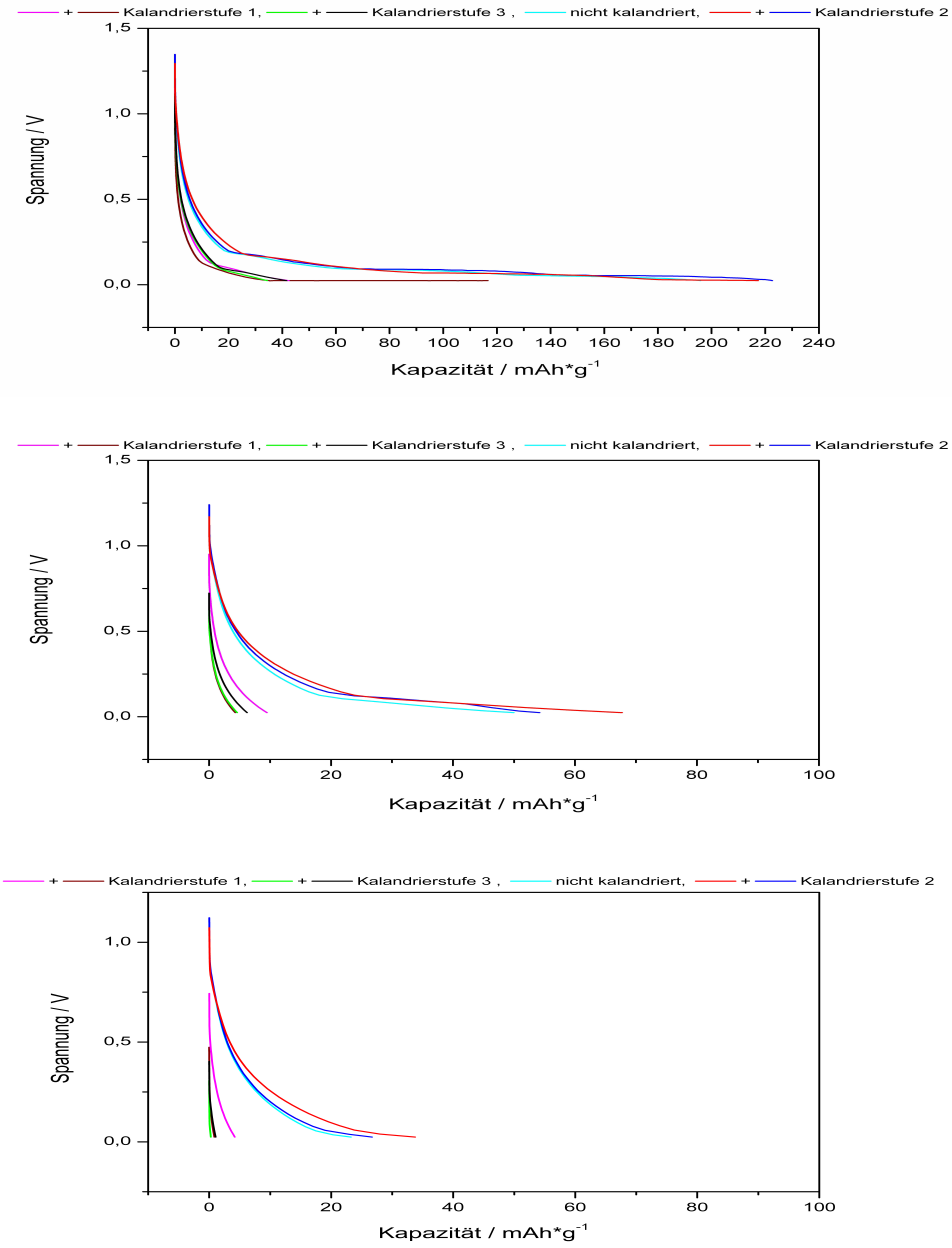


Abbildung 10.28: Charge-Scan 1 C (oben), Charge-Scan 3 C (mitte), Charge-Scan 5 C (unten)

10.11.2 Discharge-Scan von Graphit Elektroden

Folgend werden die Ergebnisse der unterschiedlich kalandrierten Graphit Anoden in Abhängigkeit des Entladestroms dargestellt Abbildung 10.29.

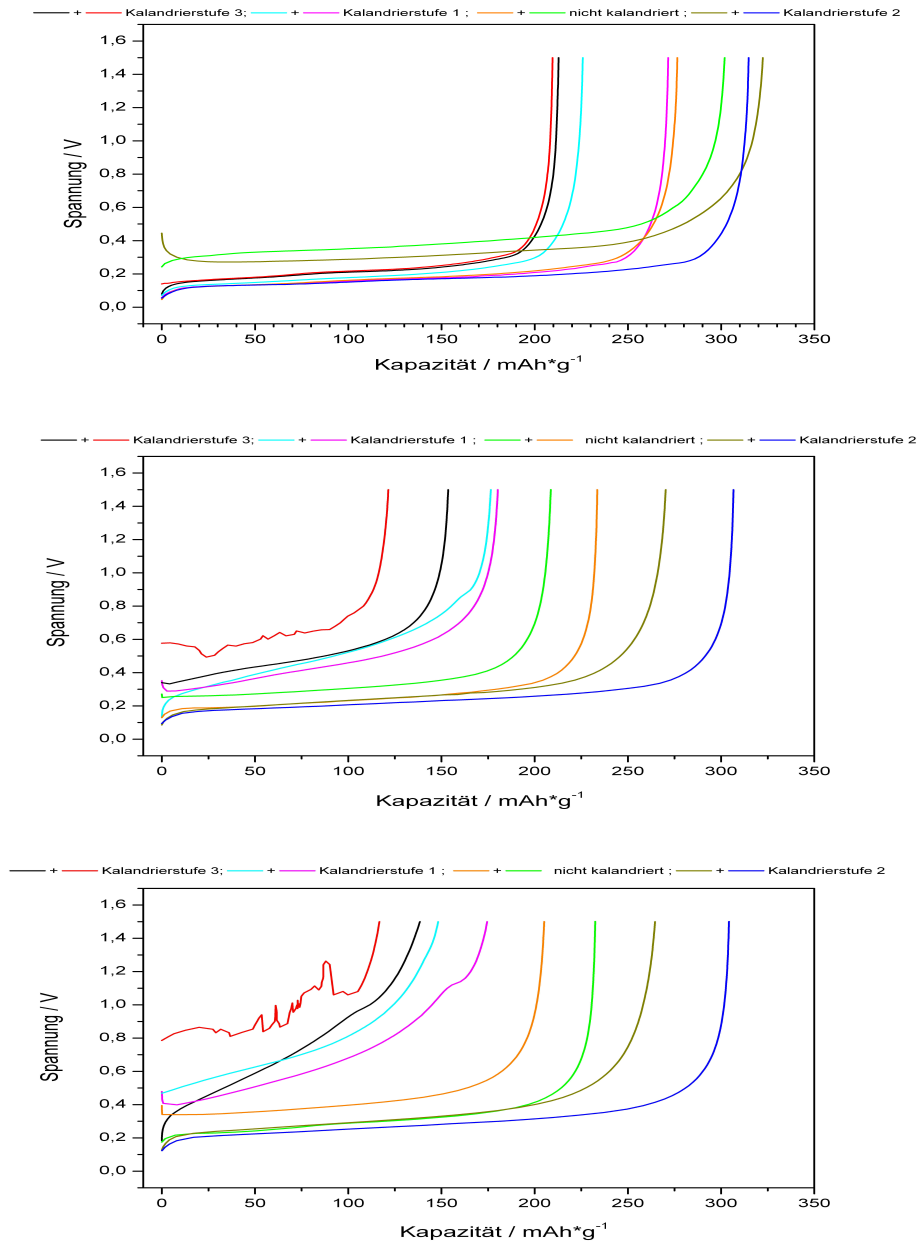


Abbildung 10.29: *Discharge-Scan 1 C (oben), Discharge-Scan 3 C (mitte), Discharge-Scan 5 C (unten)*

10.12 Ergebnisse der „C-Raten Scan“ Untersuchungen

Die in Abbildungen 10.24 bis 10.29 untersuchten Materialen, kathodenseitig LFP und NCA, sowie anodenseitig Graphit zeigen bei der zweiten Kalandrierstufe das beste Zyklisierverhalten.

Die zweite Kalandrierstufe entspricht einer Verdichtung des Materials um 10 %. Es ist deutlich erkennbar, dass das Laden und Entladen mit 1C die geringsten Auswirkungen auf die Kapazität der unterschiedlich kalandrierten Elektroden hat. Eine Zunahme des Lade und Entladestroms führt hingegen zu einer Abnahme der Kapazität der jeweiligen Elektrode, was auf Grund der limitierten Fähigkeit des Aktivmaterials zur Lithium Aufnahme ein erwartetes Ergebnis darstellt.

Diese Abnahme der Entladekapazität bei unterschiedlichen Lade- und Entladeraten wird jedoch, wie in den Abbildungen 10.24 bis 10.29 gezeigt, auch maßgeblich von der verwendeten Kalandrierstufe beinflusst. Dieses Ergebnis wird durch die Ergebnisse in Kapitel 10.3 bis 10.5 bestätigt, es zeigte sich bei diesen Messungen auch, dass eine Verdichtung von 10% das beste Ergebnis lieferte.

Kapitel 11

Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Thermogravimetry (TG) - Massenspektrometrie (MS)

11.1 Theoretische Grundlagen

„Differential Scanning Calorimetry“ ist ein Verfahren zur Messung der abgegebenen bzw. aufgenommenen Wärmemenge einer Probe unter der Voraussetzung einer isothermen Arbeitsweise. Mittels DSC können folgende stoffspezifische Parameter bestimmt werden:

- Schmelzpunkt
- Phasenübergänge
- Zersetzungspunkt

Diese Methode wird hauptsächlich für die Charakterisierung von Polymeren und deren Eigenschaften verwendet.

Dieses Analysenverfahren kann mit weiteren Messmethoden gekoppelt werden, wie z.B. der TGA und MS.

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA), auch Thermogravimetrie (TG) genannt, ist eine analytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. Massenänderungen können einerseits durch einen Abnahme (Zersetzung, Verdampfung) oder eine Zunahme (Oxidation) auftreten.

Die Massenspektrometrie ist ein Verfahren, mit dem Moleküle aufgrund des Masse-zu-Ladung-Verhältniss (m/q) bestimmt werden. Die Moleküle werden ionisiert, in einem elektrischen Feld beschleunigt, im Analysator durch ihr unterschiedliches Masse-zu-Ladung-Verhältnis getrennt und treffen auf den Detektor.

Die MS-Messung wird in-situ durchgeführt. Dafür wird das Gas, welches den Probenraum umspült, direkt mittels MS analysiert, wodurch die Signale einer Temperatur zugeordnet werden können. Durch diese Methode sind die Zersetzungsprodukte auch der TGA- und DSC- Kurve zuordenbar.

11.2 Versuchsbeschreibung und Bedingungen

Diese Messungen sollen darüber Aufschluss geben, in welchem Temperaturbereich die Elektroden bzw. deren Ausgangsmaterialien thermischstabil sind und ab welcher Temperatur sich Zersetzungsprodukte bilden. Des Weiteren wird der Einfluss von Sauerstoff auf die Zersetzung überprüft.

Ebenso wichtig wie der Zersetzungspunkt ist aber auch die Kenntnis über die gebildeten Zersetzungsprodukte. Aus diesem Grund werden in-situ MS-Messungen durchgeführt. Die Kenntnis über die Zersetzungsprodukte spielt aus diesem Grund eine entscheidende Rolle, da die Information, welche Gase sich gebildet haben, Rückschlüsse auf die Frage von Umwelteinflüssen bei einem „thermal runaway“ geben, und somit die Toxizität und Umweltschädlichkeit abgeschätzt werden kann.

Die Messungen wurden mit dem Gerät „NETZSCH STA 409 C/CD“ durchgeführt Die Heizrate wurde mit 10 K*min^{-1} gewählt, wobei als Inertgas Helium bzw. ein He/O_2 – Gemisch (80:20) verwendet wurde.

Es wurden hier folgende Proben vermessen:

1. Anode (Graphit, Leitruß, Binder), hergestellt nach Rezeptur 3
2. Lithiumeisenphosphat – Pulver, bereitgestellt von der Fa.GAIA[1]
3. Kathode (LFP, Leitruß, Binder), hergestellt nach Rezeptur 3
4. Separator

[1]Daten vorhanden die Überlassung erfolgte vertraulich

11.3 DSC-TG-MS Messungen von Graphit-Anoden

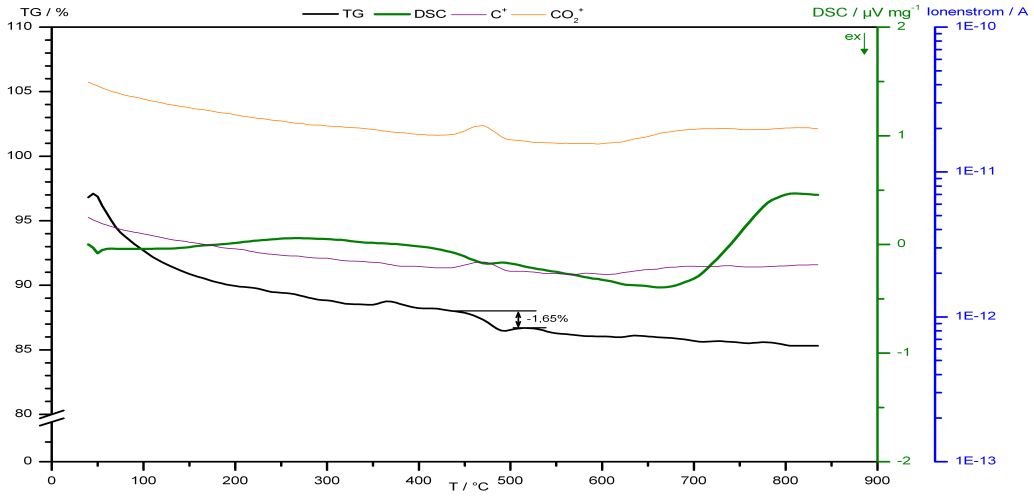


Abbildung 11.1: DSC-TG-MS Messung einer Graphit–Anode, Atmosphäre: Inertgas (He)

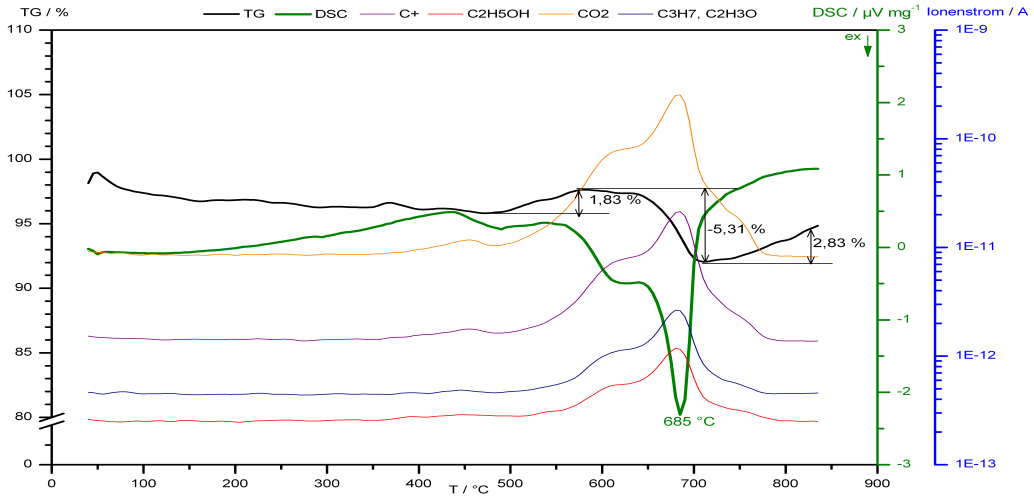


Abbildung 11.2: DSC-TG-MS Messung einer Graphit–Anode, Atmosphäre: He:O_2 (80:20)

11.3.0.1 Ergebnis

Die Messung der Anode unter Inertgas-Atmosphäre, dargestellt in Abbildung 11.1, zeigt bei einer Temperatur von ca. 460°C nur einen geringen Massenverlust, der mittels MS $CO_2{}^+$ bzw. C^+zugeordnet werden konnte. Die Bildung von $CO_2{}^+$, bei der unter Sauerstoff-Ausschluss durchgeführten Messung ist auf in der Apparatur befindlichen Restsauerstoff zurückzuführen.

Bei der TG und DSC Messung mit einem Helium : Sauerstoff Gemisch (80:20) kommt es zu einer deutlichen Massenabnahme, die einen stark exothermen Peak bei 685°C mit sich bringt. Dieses Ergebnis wird in Abbildung 11.2 veranschaulicht. Weiters ist deutlich zu erkennen, dass es in der TG-Kurve bei 460°C zu einer Massenzunahme kommt, die einer Oxidation von Kupfer zuzuordnen ist. Der exotherme Peak, welcher bei 685°C sein Maximum erreicht hat, ist der Reaktion von Sauerstoff und Graphit bzw. Leitruß zuzuordnen. Es kommt hierbei zu einer Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Dies zeigen auch die MS-Signale, die auch bei dieser Temperatur ihr Maximum erreichen.

11.4 DSC-TG-MS Messungen des Lithiumeisenphosphat–Pulvers

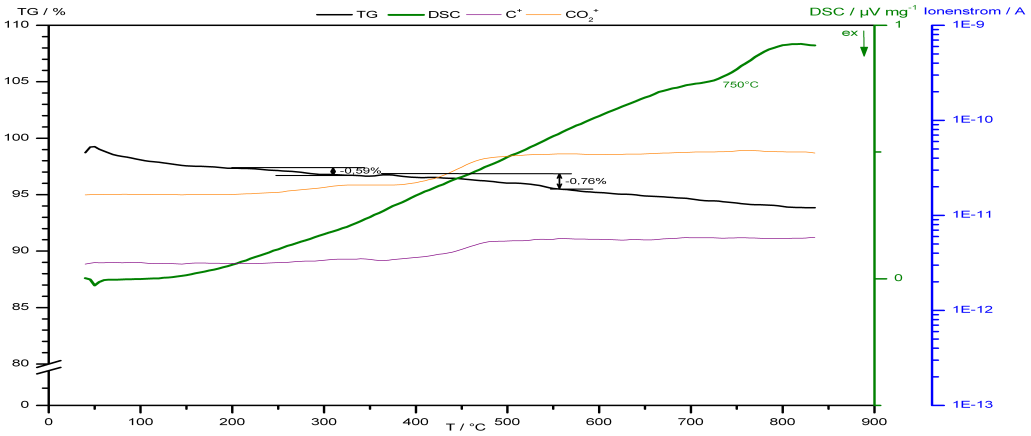


Abbildung 11.3: DSC-TG-MS Messung von LFP-Pulver, Atmosphäre: He

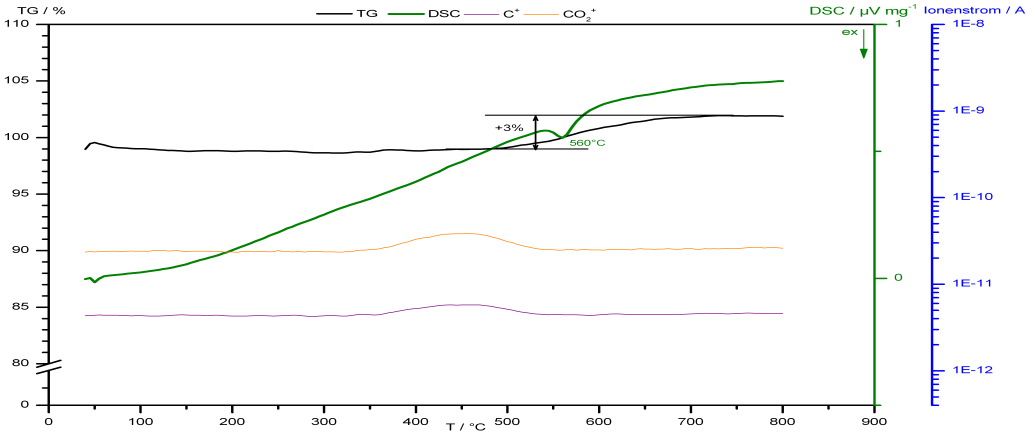


Abbildung 11.4: Folgemessung der in Abbildung 11.3 dargestellten Messung von LFP-Pulver, Atmosphäre He : O_2 (80:20)

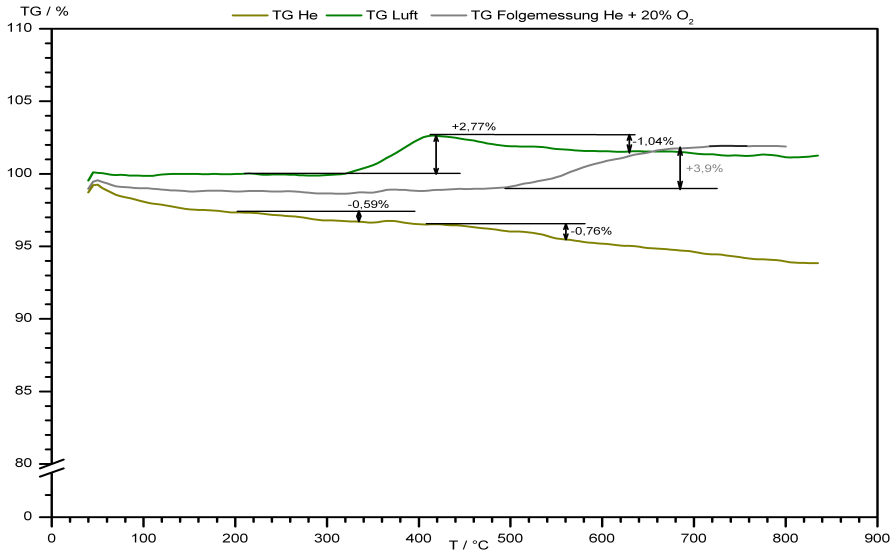


Abbildung 11.5: Vergleich der TG von Messungen LFP-Pulver, in den Atmosphären: He bzw. He Folgemessung sowie einer Messung mit Umgebungsluft

11.4.0.2 Ergebnis

Die Messung von Lithiumeisenphosphat-Pulver, dargestellt in Abbildung 11.3, gibt Aufschluss über das Verhalten des Materials bei höheren Temperaturen. Die Massenabnahme, die bei der Messung unter He festgestellt wurde, beträgt am Ende der Messung ca. 5 %. Diese Massenabnahme ist dem Carboncoating des Lithiumeisenphosphat-Pulvers zuzuordnen, da als Kohlenstoffquelle in diesem Pulver nur das Carboncoating vorhanden ist. Bei der, in Abbildung 11.4 dargestellten Folgemessung handelt es sich um eine DSC-TG-MS-Messung, die direkt im Anschluss mit dem gleichen Material, welches zur Erstellung der in Abbildung 11.3 dargestellten Messung verwendet wurde. In dieser Messung, durchgeführt mit einem He:O_2 Gemisch, wird keine Abnahme , sondern ausschließlich eine Zunahme der Masse festgestellt, welche der Oxidation des Materials zuzuordnen ist. Die MS-Signale in Abbildung 11.4, welche eine Massenabnahme in der TG-Kurve bedingen müssten, scheinen in dieser Abbildung 11.4 aber nicht als Massenverlust auf. Der Grund hierfür ist, dass die Oxidation des Materials und damit verbundene Zunahme der Masse den Verlust überlagert.

Da beide Messungen, dargestellt in Abbildung 11.3 und Abbildung 11.4, zeigen, dass es bei diesem Material nur zu einer Bildung von CO_2^+ und C^+ kommt und ansonsten keinerlei flüchtige Stoffe freigesetzt werden, wird in Abbildung 11.5 ein Vergleich der durchgeführten TG Messungen gezeigt. In Abbildung 11.5 ist zu erkennen, dass das zu vermessende Material einer starken Oxidation mit Massenzunahme unterliegt, wenn es direkt mit Luft vermessen wird. Jene Zunahme der Masse überlagert deutlich den Massenverlust, der durch die CO_2^+ und C^+ Bildung zustande kommt.

11.5 DSC-TG-MS Messungen von Lithiumeisenphosphat–Elektroden

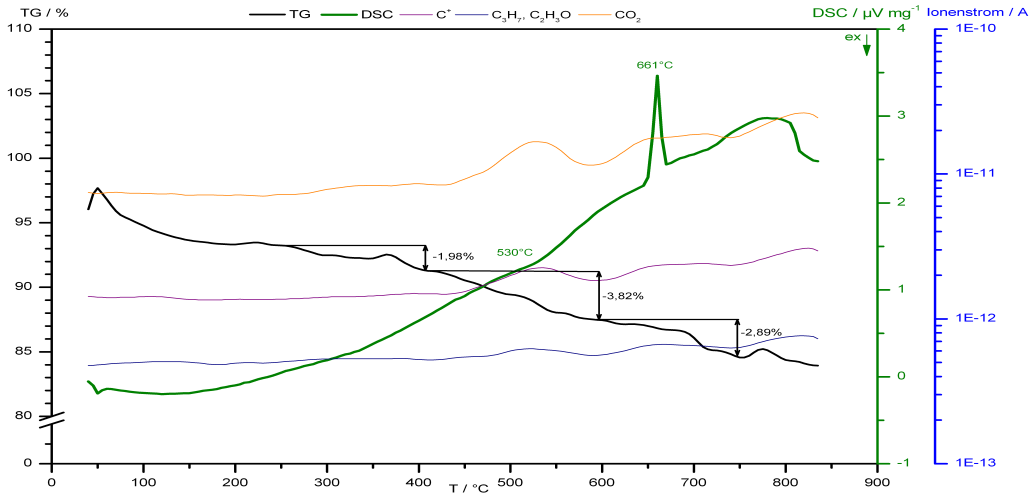


Abbildung 11.6: DSC-TG-MS Messung einer $LiFePO_4$–Kathode, Atmosphäre: He

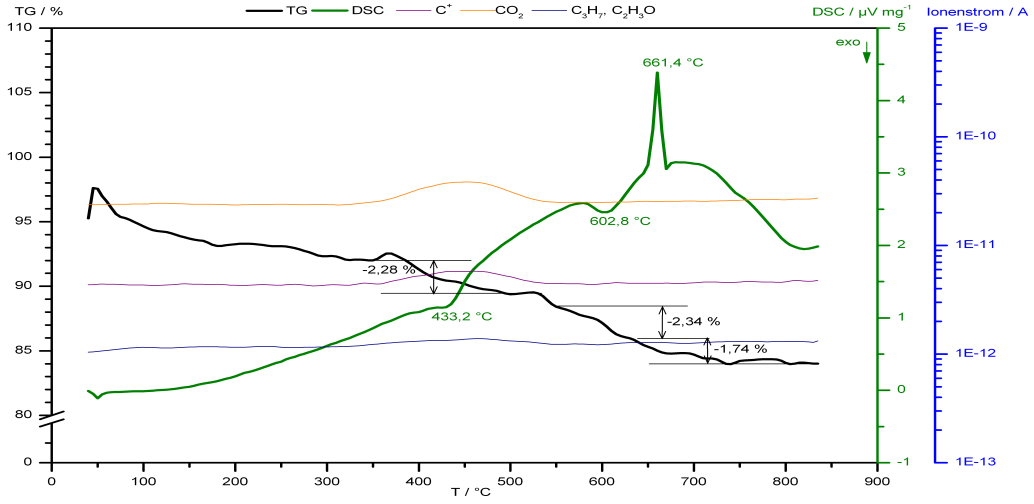


Abbildung 11.7: DSC-TG-MS Messung einer $LiFePO_4$–Kathode, Atmosphäre: $He:O_2$ (80:20)

11.5.0.3 Ergebnisse der DSC-TG-MS-Messungen

Die DSC-TG-MS-Messung der Kathode mit Helium als Inertgas im Probenraum zeigt eine deutliche Massenabnahme und die Freisetzung von Kohlenstoff, Kohlendioxid und höheren Kohlenwasserstoffen. Der endotherme Peak in dieser Abbildung kennzeichnet den Schmelzpunkt von Aluminium, der bei 661°C liegt [40]. Es ist hier noch ein weiterer Peak zu beobachten, welcher schwach exotherm ist. Dieser befindet sich bei 530°C und kennzeichnet die Freisetzung von C^+, $C_3H_7{}^+$, $C_2H_3O^+$ und $CO_2{}^+$, wobei diese MS-Signale bis zum Ende der Messung ansteigen.

Die Messung unter Sauerstoff zeigt drei Peaks, wobei zwei exotherm und einer endotherm ist. Der, bei der geringsten Temperatur auftretenden Peak kennzeichnet dabei die Oxidation des Carboncoatings, des Leitzusatzes (Ruß) und von Bestandteilen des Binders.

Der bei 602,8°C in dieser Messung auftretende Peak ist einer Legierungsbildung zuzuordnen, welche kurz vor dem Schmelzpunkt von Aluminium (661,4°C) stattfindet. Es bildet sich hierbei eine Lithium-Aluminium-Legierung [40]. Das Eutektikum dieser Legierung liegt bei einer Temperatur von 600°C, welche mit dem Anfangswert des entsprechenden Peaks in der DSC-Messung übereinstimmt.

Dieser Legierungspeak bei 600°C ist in der Messung unter He nicht sichtbar, wobei daraus geschlossen werden kann, dass bei der Messung unter Inertgas zu wenig Kohlenstoff freigesetzt wurde. Dadurch wurde nicht genügend Lithium frei, um eine Legierung auszubilden.

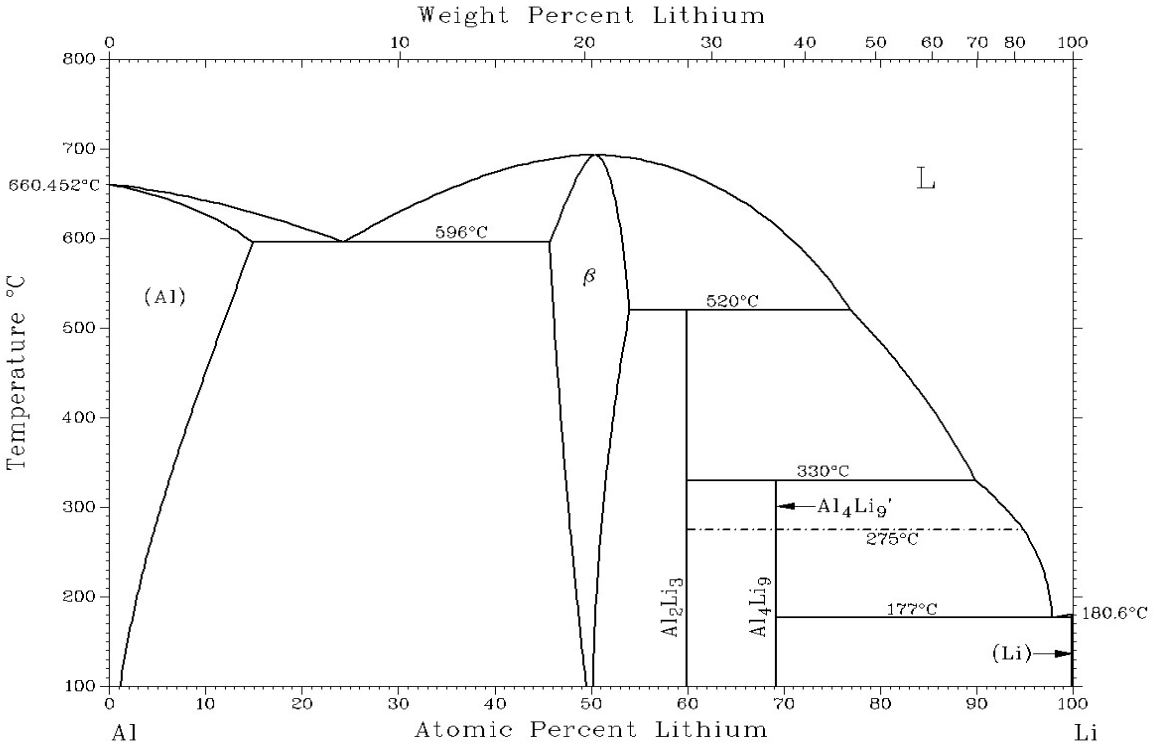


Abbildung 11.8: Phasendiagramm von Aluminium-Lithium [40]

11.6 DSC-TG-MS-Messungen des Polymerseparators

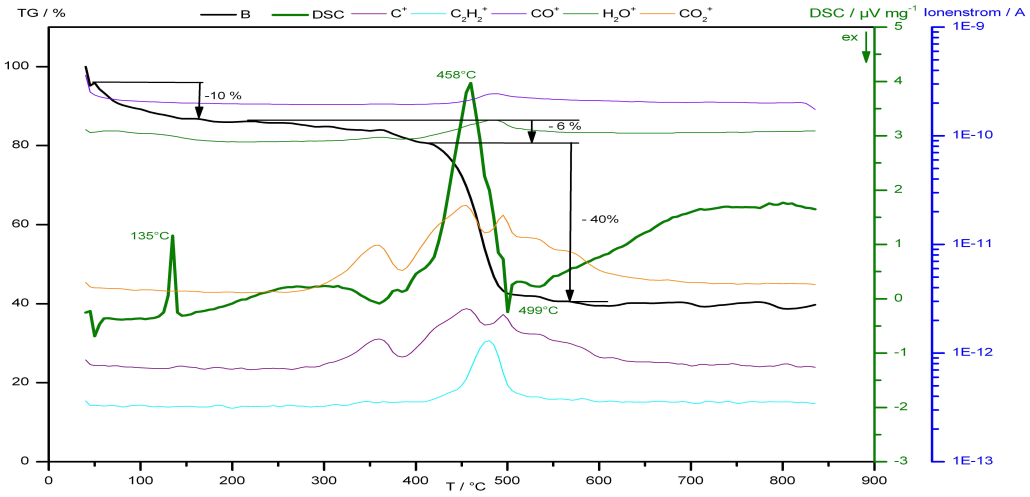


Abbildung 11.9: Messung des Separators unter He

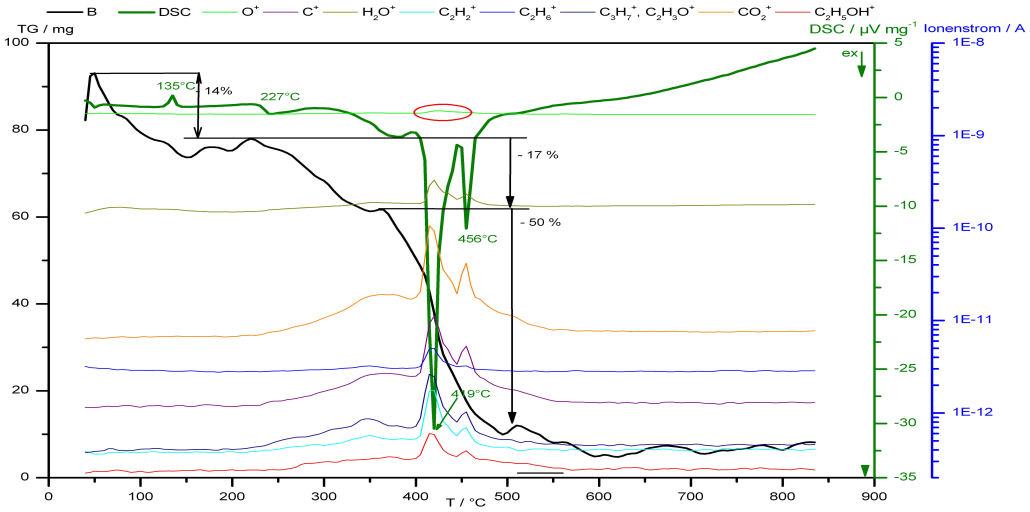


Abbildung 11.10: Messung des Separators im Gemisch He:O_2 (80:20)

11.7 Ergebnis

Auch am Separator wurde die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Messungen durchgeführt. Die DSC-Bestimmung weist bei 135°C den ersten endothermen Peak auf, wobei es sich um den Schmelzpunkt des Materials handelt. Der Separator besteht aus einem Polyethylen (PE) mit einem Schmelzbereich von 130°C bis 140°C. Die Zersetzung des Separators unter Schutzgas beginnt bei 310°C und ist bei ca. 500°C abgeschlossen. Bei einer Temperatur von 450°C tritt ein stark endothermer Peak auf und über diesen gesamten Temperaturbereich wird CO_2^+ frei. In dem Temperaturbereich des endothermen Peaks ist die Bildung von Wasser zu beobachten.

Die zweite, in Abbildung 11.10 dargestellte Messung wurde mit einem Gemisch aus Helium und Sauerstoff durchgeführt. Jene Messung zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt des Polymers bei 135°C, aber im Vergleich zur Messung unter O_2-Ausschluss, beginnt die Zersetzung des Polymers bei 227°C. Die größte exotherme Reaktion, gepaart mit der Bildung von Wasser findet bei 410°C statt.

Die Wasserbildung, welche in beiden Messungen bei 410°C auftritt, sowie der leichte Anstieg des O_2-MS-Signals sind ein Zeichen dafür, dass neben PE auch ein sauerstoffhältiges Polymer verarbeitet worden ist. Der leichte Anstieg des O_2 Signals in der MS-Untersuchung ist in Abbildung 11.10 mit einem roten Kreis gekennzeichnet. Um eine Bestätigung zu bekommen, ob es sich hierbei um PE handelt, das verwendet wurde, und um das sauestoffhältige Polymer zu charakterisieren, wurde noch eine Messung mittels Infrarotspektroskopie durchgeführt.

Die IR-Messung zeigt deutlich, dass es sich bei diesem Separator um eine Mischung aus PE und Polyethylentherephtalat (PET) handelt. Die Peaks dieser Messung bei 2929 cm^{-1}, 2849 cm^{-1} sowie bei 730 cm^{-1} und 719 cm^{-1} können cyclischen Alkenen zugeordnet werden, die weiteren Peaks bei 1473 cm^{-1} und 1462 cm^{-1} sind einerseits einer Esterbindung bzw. einer CH_3 und auch einer CH_2-Bindung zuzuordnen [41, 42].

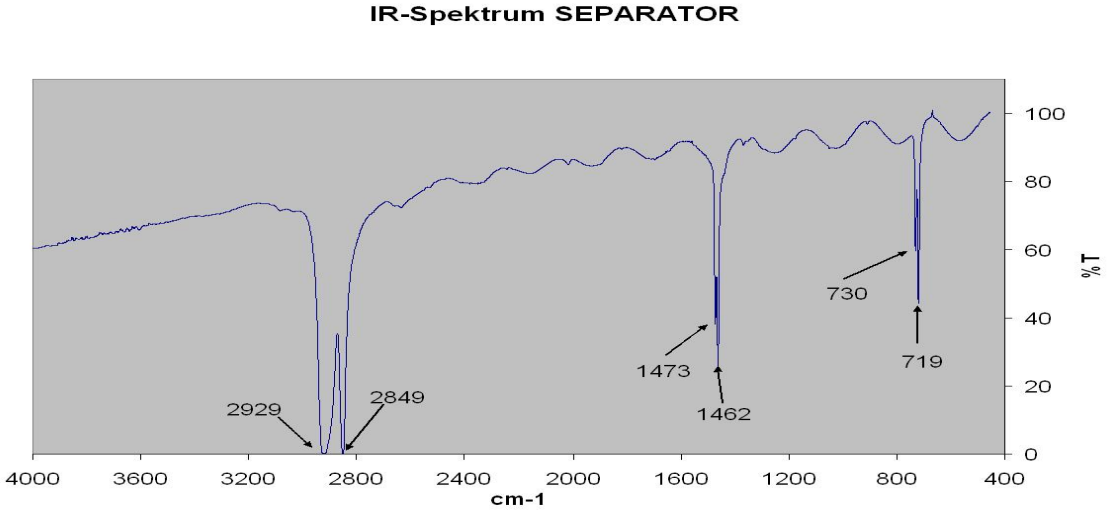


Abbildung 11.11: IR-Messung des Polymerseparators

Kapitel 12

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit einer Lösung ist der Kehrwert ihres elektrischen Widerstandes. Das bedeutet, je kleiner der Widerstand ist, umso größer ist die Leitfähigkeit der Lösung. Die Leitfähigkeit der Elektrolyten wurde mit einer 4-Pol Messzelle bestimmt, wobei es sich um vier Ringelektroden aus Platin handelt [43, 44].

Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von -20°C bis +100°C durchgeführt. Weiters wurde am Beginn der Messungen die Leitfähigkeitsmesszelle laut Bedienungsanleitung kalibriert.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit dem Labor-Konduktometer 703 der Fa. Knick durchgeführt (Abbildung 12.1). Die Temperierung erfolgte mit Hilfe eines Thermostats der Fa. Huber (cc 156w).

Abbildung 12.1: Konduktometer der Fa. Knick [44]

Tabelle 12.1: Zusammensetzung der vermessen Elektrolyten

1,2 M EC:DEC (3:7)
1.0 M EC:DEC (2:8)
1.0 M EC:DEC (4:6)
1.0 M EC:DEC (3:7)
0.8 M EC:DEC (3:7)
0.6 M EC:DEC (3:7)
Elektrolyt GAIA1

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:
Die in der Glovebox aufbewahrten Elektrolyten wurden in die Messzelle (Abbildung 12.2), eingefüllt (3mL), worauf die Messzelle assembliert und mit Parafilm verschlossen wurde. Diese Messzelle ist modifiziert und besteht aus dem Sensor, einer eprouvettenähnlichen Glasanfertigung, in die der Elektrolyt eingefüllt wurde, sowie einem Abstandhalter, welcher eine Beschädigung des Sensors verhindern soll.

Abbildung 12.2: Leitfähigkeitsmesszelle [13]

Es wurden folgende, in Tabelle 12.1 zusammengefasste Elektrolyte vermessen:
Ethylencarbonat(EC) : Diethylencarbonat (DEC) wird im Volumsverhältnis V:V gemischt, weiters wurde als Leitsalz $LiPF_6$ verwendet.

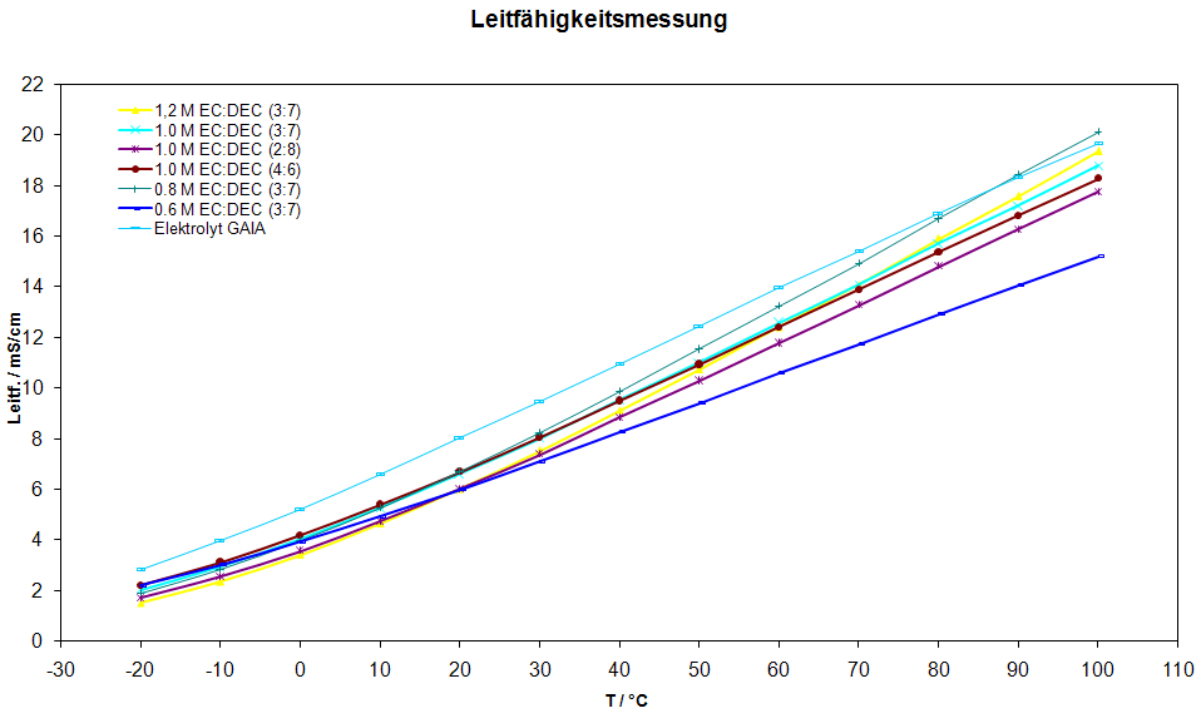


Abbildung 12.3: Leitfähigkeiten aller Elektrolytmischungen

12.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung

Abbildung 12.3 zeigt, daß der Elektrolyt der Firma GAIA im Gegensatz zu dem Standardelektrolyten bis ca. 90°C eine höhere Leitfähigkeit besitzt. Der Elektrolyt 0,8 M EC:DEC (3:7) weist ab einer Temperatur von 90°C annähernd den gleichen und bei einer Temperatur von 100°C einen höheren Leitfähigkeitswert auf als der Elektrolyt der Firma GAIA auf.

Teil IV

Zusammenfassung

Moderne Technologien wie Computertechnik, Camcorder und mobiles Telefonieren, bis hin zu innovativen Projekten zur Einschränkung der Erdölabhängigkeit, wie Hybrid oder reine Elektrofahrzeuge, lassen die Nachfrage an effizienten Energiespeichern ständig wachsen. Ein viel versprechender Kandidat für eben solche Energiespeicher stellen Lithium-Ionen Batterien dar. Diese Batteriesysteme – erst in den letzten 20 Jahren intensiv beforscht – zeichnen sich durch hohe spezifische und volumetrische Energieinhalte, lange Lebensdauer sowie geringe Selbstentladung aus.
Schien das Einsatzpotenzial um die Jahrtausendwende noch auf dem CCC-Markt (Computer, Camcorder und Cellphone) beschränkt, entwickelte sich dieses Energiespeichersystem zunehmend zum primären Kandidaten für den Einsatz in Hybrid- bzw. Elektrofahrzeugen.
In Hinblick auf die Verwendung dieses Energiespeichersystems, im Rahmen einer an CO_2-Ausstoß ärmeren und an Nachhaltigkeit reicheren Zukunft, besteht für den Einsatz in mobilen Kraftfahrzeugen allerdings nachwievor großer Forschungsbedarf. Probleme die einer Markteinführung im Wege stehen, wie Zyklenfestigkeit, Sicherheit und Ratenfähigkeit des Lithium-Ionen Systems, bedürfen einer intensiven Forschungsarbeit.

Diese Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt, eben jenes Problem der Ratenfähigkeit von Lithium-Ionen Batterien von Aktivmaterialseite aus zu untersuchen.
Neben Elektrolyteigenschaften, wie Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen – auch dieser Thematik ist ein Kapitel dieser Arbeit gewidmet – sind neben der Qualität des Aktivmaterials gerade die Prozessierungsbedingungen von negativen und positiven Elektroden ein entscheidender Einflussfaktor für die Ratenfähigkeit dieses Energiespeichersystems.

Unter Qualität des Aktivmaterials ist in diesem Sinne die Partikelgröße und Struktur des Aktivmaterials, wie auch die elektrische Leitfähigkeit und das Vermögen zu mehr oder weniger rascher reversibler Lithiumionen Ein- bzw. Auslagerung zu verstehen. Prozessierungsbedingungen beziehen sich unter anderem auf die Verdichtung dieses Materials in Elektroden, die sogenannte Porosität dieser Elektroden sowie allgemeine bekannte Prozessierungsbedingungen, wie die Verarbeitung in inerter Atmosphäre.

Diese Thematik wurde im Rahmen dieser Arbeit studiert, wobei Elektroden unterschiedlicher Kalandrierungsgrade bzw. Verdichtungen hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens untersucht wurden. Neben elektrochemischen Untersuchungen wurden die hergestellten Elektroden auch optisch analysiert, sowie deren Porosität mittels Quecksilber Porosimetrie bestimmt. Durch die elektrochemischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein Verdichtungsgrad von ca. 10% die besten Zyklisierergebnisse und höchste Ratenfähigkeit ermöglicht. Dieses Optimum des Verdichtungsgrades zeigte sich bei sämtlichen untersuchten Aktivmaterialien, kathodenseitig Lithiumeisenphosphat und Nickelcobaltaluminiumoxid sowie anodenseitig Graphit.

Die gefundenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es bei den gegebenen Elektrodenzusammensetzungen ein Optimum an Elektrolytbenetzung, elektrischer Elektrodenleitfähigkeit, sowie Lithiumleitfähigkeit in Elektroden unabhängig vom verwendeten Aktivmaterial gibt. Dies konnte auch durch die optischen Untersuchungen untermauert werden.
Durch diese Messungen konnte der Einfluss des Kalandrierens auf die Oberflächenporosität sehr gut veranschaulicht werden. Insbesondere ist der ausgeprägte Einfluss des Kalandrierens auf ein

weiches Material wie Graphit zu erkennen, auch wenn bei diesem Material optimale elektrochemische Eigenschaften bei 10% Verdichtungsgrad erreicht werden können.

Mittels Focused-Ion-Beam Technik konnten die Elektroden auch im Querschnitt analysiert werde. Aus diesen Abbildungen der Querschnittfläche war es jedoch nicht möglich genaue Porositätswerte zu erhalten, woraufhin die Elektrodenporosität mittels Quecksilber Porosimetrie bestimmt wurde. Es konnte gefunden werden, dass bei den gegebenen Elektroden Zusammensetzungen die optimale Verdichtung Porositäten von 20 – 25% entspricht, wobei die Porengröße bei NCA und Graphit vergleichbar ist, während das kleinpartikuläre LFP kleinere Poren bildet.

Ein weiteres Kapitel dieser Arbeit widmet sich der Sicherheitsthematik von Lithium-Ionen Batterien. Zu diesem Zweck wurden die thermischen Eigenschaften bzw. die thermische Stabilität der Aktivmaterialien, der angefertigten Elektroden und des Separators untersucht. Des weiteren wurden in diesem Rahmen die Zersetzungsprodukte mittels online-Massspektrometrie detektiert. Mithilfe dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Aktivmaterialien bis zu höheren Temperaturen stabil sind, während der Separator seinen Schmelzpunkt schon bei Temperaturen um 135°C erreicht.

Literaturverzeichnis

[1] http://www.buch-der synergie.de/c_neu_html/c_10_01_e_speichern_ geschichte.htm#Geschichte. gelesen am 23.06.2009.

[2] Nasser Kanani. Nasser kanani fachzeitschrift des vini nr.7/2004, 167, 2004.

[3] http://de.wikipedia.org/wiki/Voltasche_S%C3%A4ule. gelesen am 23.06.2209.

[4] http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?language=DE&type=IM PRESS&reference=20060628BRI09328&secondRef=ITEM-003-DE. gelesen am 23.07.2009.

[5] http://auto.pege.org/2008-genf/fisker karma.htm. gelesen am 27.07.2009.

[6] http://www.teslamotors.com/. gelesen am 23.06.2009.

[7] http://www.teslamotors.com/media/media_index.php. gelesen am 23.06.2009.

[8] http://www.ps chemieuntericht.de/jg12/ec/loesungst.ntm. gelesem am 29.06.2009.

[9] N.Dimov; S.Kugino; M. Yoshio. *Electrochimica Acta*, 48:1579, 2003.

[10] H. Kren. *Diplomarbeit Untersuchungen von neuartigen Hochspannungselektrolyten in Lithium-Ionen-Batterien.* Technischen Universität Graz, 2007.

[11] M. Winter; J.O. Besenhard. *Chemie in unserer Zeit*, 6:320 – 332, 1999.

[12] D. Auerbach; Y. EIN-Eli. *J. Electrochem. Soc.*, 142:2882, 1995.

[13] C. Bayer. *Diplomarbeit Elektrolytkomponenten für Hochleistungslithiumbatterien.* Technische Universität Graz, 2008.

[14] S. Koller; Doctoral Thesis. About the nature of the electrochemical formation of binary lithium-silicon intermetallic phases from nonaqueous electrolytes, Technischen Universität Graz 2009.

[15] N. Ravet ; et al. *Journal of Power Sources*, 97-98:503–507, 2001.

[16] M. Higuchi; K. Katayama; Y. Azuma; M. Yukawa; M. Suhara. *Journal of Power Sources*, 119 – 121:258 – 261, 2003.

[17] M. Winter; J. O. Besenhard; M. E. Spahr; P. Novak. *Advanced Materials*, 10:725 – 763, 1998.

[18] S. J. Kown; C. W. Kim; W. T. Jeong; K. S. Lee. *Journal of Power Sources*, 137:93, 2004.

[19] Wilmont F. Howard; Robert M. Spotnitz. *Journal of Power Sources*, 165:887–891, 2007.

[20] J. M. Tarascon; D. E. Wang; F. K. Shokoohi; W. R. McKinnon; S. Colson. *Journal of Electrochemical Society*, 16:138, 1991.

[21] M. Wakihara. *Materials Science & Engineering, R: Reports*, R33:109, 2001. ,.

[22] Gholam-Abbas Nazri. *Lithium Batteries Science and Technologiy*. Kluwer Academic Publishers, 2004.

[23] Boone B. Owens. Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the twentieth century. *Journal of Power Sources*, 90(1):2 – 8, 2000.

[24] A. Manuel Stephan. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42(1):21 – 42, 2006.

[25] C. God. *Diplomarbeit Alternative Elektrolytkomponenten zur Verbesserung der oxidativen Stabilität in Lithium-Ionen-Batterien,*. Technischen Universität Graz, 2008.

[26] Sheng Shui Zhang. A review on the separators of liquid electrolyte li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 164(1):351 – 364, 2007.

[27] J.T. Lundquist; B. Lundsager; N.I. Palmer; H.J. Troffkin; J. Howard; U.S. Patent 4.650.730, 1987.

[28] W.C. Yu; M.W. Geiger; U.S. Patent 5.565.281, 1996.

[29] J.T. Lundquist; C.B. Lundsager; N.I. Palmer; H.J. Troffkin; U.S. Patent 4.731.304, 1988.

[30] W.C. Yu; C.F. Dwiggins; U.S. Patent 5.667.911, 1997.

[31] W.C. Yu; U.S. Patent 5.691.077, 1997.

[32] M. Kinouchi; T. Akazawa; T. Oe; R. Kogure; K. Kawabata; Y. Nakakita; U.S. Patent 6.627.346, 2003.

[33] R.W. Callahan; R.W. Call; K.J. Harleson; T.H. Yu; U.S. Patent 6.602.593, 2003.

[34] W.C. Yu; U.S. Patent 6.878.226, 2005.

[35] T.H. Yu; U.S. Patent 6.080.507, 2000.

[36] http://www.chemgapedia.de/vsengine/supplement/Vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/adsorbentien.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/oberflaechenbestimmung/quecksilber_porosimetrie.vscml/Fragment/f165e8499716aa9805a63267821f2b99 17.html. gelesen am 12.10.2009.

[37] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/adsorbentien.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/adsorbentien/oberflaechenbestimmung/quecksilber_porosimetrie.vscml.html. gelesen am 12.10.2009.

[38] S. Koller; M. Schmuck. Skriptum lithium storage alloys.

[39] http://www.fibics.com/FIBBasics.html. gelesen am 19.06.2009.

[40] Sluiter; et al. *Physikal Review*, B 42:10460, 1990.

[41] George Socrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. Wiley, 1994.

[42] http://www.spec-online.de/.

[43] http://www.knick.de/hps/client/knick/public/index.hbs. gelesen am 23.06.2009.

[44] Fa. Knick. Bedienungsanleitung laborkonduktometer 703. .

[45] http://lexikon.laborpraxis.de/index.php?title=Dynamische_Differenzkalorimetrie. gelesen am 26.06.2009.

[46] http://lexikon.laborpraxis.de/index.php?title=Massenspektrometrie. gelesen am 26.06.2009.

[47] http://lexikon.laborpraxis.de/index.php?title=Thermogravimetrische_Analyse. gelesen am 26.06.2009.

[48] http://www.almaden.ibm.com/st/scientific_services/materials_analysis/fib/. gelesen am 19.06.2009.

[49] http://www.docstoc.com/docs/760509/steinzeizt. gelesen am 23.06.2009.

[50] http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/7625. gelesen am 22.06.2009.

[51] http://www.uni ulm.de/elektronenmikroskopie/REMHerbst2001.html. gelesen am 19.06.2009.

[52] D. Aurbach; Y. Ein-Eli; B. Markovsky; Y. Carmeli; H. Yamin; S. Luski. *Electrochimica Acta*, 39:2559, 1994.

Abbildungsverzeichnis

1 *Bagdad Batterie [1](links) und Funktionschema [2](rechts)* 8

2 *Voltasche Säule (links) und schematischer Aufbau einer Voltaschen Säule (rechts) [3]* 9

3 *Tesla Roadster [7]* 11

1.1 *Daniell Element [8]* 14

2.1 Aufbau der Solid-Elektrolyte-Interphase (SEI) [11, 12] 16

2.2 Strukturelle Unterschiede von Kohlenstoffmaterialien [10] 17

2.3 Hexagonale Struktur des Graphits mit der Schichtfolge ABAB [13] 17

2.4 *Strukturelle Änderungen bei der Lithium-Interklation in Graphit (links) solvatisierte Co-Interkalation und die damit verbundene Aufweitung der Gitterebenen (rechts)[14]* 18

3.1 Struktureller Aufbau der positiven Wirtsmaterialien [10] 19

3.2 α-$NaFeO_2$-Struktur wobei M= Co, Ni oder Mn [10] 20

3.3 Gitterstruktur einer $LiMn_2O_4$-Spinell-Einheit [21] 21

6.1 Messzellensetup Typ: Swagelok® [10] 28

7.1 Kathode LFP nach Rezeptur 1 hergestellt, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} 31

7.2 Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3 Spannungsvorschub 30μV^*s^{-1} 32

7.3 Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 10 μV^*s^{-1} 33

7.4 Beispiel einer Graphit–Anode, Vorschubgeschwindigkeit 10 μV^*s^{-1} 34

7.5 Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} . . . 35

7.6 Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 2, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} . . . 36

7.7 NCA–Kathode hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} . . . 37

7.8 NCA–Kathode hergestellt nach Rezeptur 4, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} . . . 38

8.1 Konstantstromzyklisierung einer LFP–Kathode, Elektrolyt Fa. GAIA 40
8.2 Konstantstromzyklisierung einer Graphit–Anode, Elektrolyt Fa. GAIA 40

9.1 Porosität des Graphit–Extrudats 42
9.2 Porosität des LFP–Extrudats 42
9.3 Porosität des NCA–Extrudats 43
9.4 Messungen der Extrudate mittels Quecksilber-Porosimetrie 44

10.1 Funktionsschema REM [38] 46
10.2 Funktionsschema FIB [39] 46
10.3 LFP–Kathoden mit unterschiedlichen Kalandrierungsgrad 48
10.4 $LiFePO_4$–Kathode, nicht kalandriert 49
10.5 $LiFePO_4$–Kathode, Kalandrierstufe 1 49
10.6 $LiFePO_4$–Kathode, Kalandrierstufe 2 49
10.7 $LiFePO_4$–Kathode, Kalandrierstufe 3 50
10.8 $LiFePO_4$–Kathode, industriell 50
10.9 NCA–Kathoden mit unterschiedlichem Kalandrierungsgrad 51
10.10NCA–Kathode laminiert und nicht kalandriert 51
10.11NCA–Kathode laminiert und kalandriert mit Stufe 4 52
10.12NCA–Kathode gerakelt und nicht kalandriert 52
10.13NCA–Kathode gerakelt und kalandriert mit Stufe 4 52
10.14Industriell hergestellte NCA–Kathode 53
10.15Graphit–Anoden mit unterschiedlichem Kalandrierungsgrad 54
10.16Graphit–Anode laminiert und nicht kalandriert 54
10.17Graphit–Anode laminiert und mit Stufe 4 kalandriert 55
10.18Graphit–Anode laminiert und nicht kalandriert 55
10.19Graphit–Anode laminiert und mit Stufe 4 kalandriert 55
10.20Industriell hergestellte Graphit–Anode 56
10.21FIB Messung einer LFP-Kathode 57
10.22FIB Messung einer NCA-Kathode 58
10.23FIB Messung einer Graphit-Anode 59
10.24*Charge-Scan 1 C (oben), Charge-Scan 3 C (mitte), Charge-Scan 5 C (unten)* . . 62
10.25*Discharge-Scan 1 C (oben), Discharge-Scan 3 C (mitte), Discharge-Scan 5 C (unten)* 63
10.26*Charge-Scan 1 C (oben), Charge-Scan 3 C (mitte), Charge-Scan 5 C (unten)* . . 64

10.27*Discharge-Scan 1 C (oben), Discharge-Scan 3 C (mitte), Discharge-Scan 5 C (unten)* 65
10.28Charge-Scan 1 C (oben), Charge-Scan 3 C (mitte), Charge-Scan 5 C (unten) . . 66
10.29*Discharge-Scan 1 C (oben), Discharge-Scan 3 C (mitte), Discharge-Scan 5 C (unten)* 67

11.1 DSC-TG-MS Messung einer Graphit–Anode, Atmosphäre: Inertgas (He) 71
11.2 DSC-TG-MS Messung einer Graphit–Anode, Atmosphäre: He:O_2 (80:20) 71
11.3 DSC-TG-MS Messung von LFP-Pulver, Atmosphäre: He 73
11.4 Folgemessung der in Abbildung 11.3 dargestellten Messung von LFP-Pulver, Atmosphäre He : O_2 (80:20) 73
11.5 Vergleich der TG von Messungen LFP-Pulver, in den Atmosphären: He bzw. He Folgemessung sowie einer Messung mit Umgebungsluft 74
11.6 DSC-TG-MS Messung einer $LiFePO_4$–Kathode, Atmosphäre: He 75
11.7 DSC-TG-MS Messung einer $LiFePO_4$–Kathode, Atmosphäre: He:O_2 (80:20) . . . 75
11.8 Phasendiagramm von Aluminium-Lithium [40] 76
11.9 Messung des Separators unter He 77
11.10Messung des Separators im Gemisch He:O_2 (80:20) 77
11.11IR-Messung des Polymerseparators 78

12.1 Konduktometer der Fa. Knick [44] 79
12.2 Leitfähigkeitsmesszelle [13] 80
12.3 Leitfähigkeiten aller Elektrolytmischungen 81

Tabellenverzeichnis

4.1 Physikalische Eigenschaften verschiedener organischer Lösungsmittel . GBL bedeutet γ Butyrolacton, EC Ethylencarbonat, DEC Diethylcarbonat, THF Tetrahydrofuran, DME Dimethoxyethan, PC Propylencarbonat und DM Dimethylcarbonat [25] 24

5.1 Zusammensetzung der Kathode $LiFePO_4$, (Rezeptur 1) 27

5.2 Zusammensetzung der Graphit Anode, (Rezeptur 2) 27

7.1 Programm für eine NCA–Kathode 30

7.2 Programm für eine Graphit–Anode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 μV^*s^{-1} 30

7.3 Programm für eine $LiFePO_4$–Kathode 30

7.4 Programm für eine Graphit–Anode 30

7.5 Programm für eine $LiFePO_4$–Kathode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 μV^*s^{-1} 30

7.6 Auswertung zur Kathode LFP nach Rezeptur 1 hergestellt 31

7.7 Auswertung zur Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3 32

7.8 Auswertung zur Kathode LFP hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 10 μV^*s^{-1} 33

7.9 Auswertung zur Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} 35

7.10 Auswertung zur Graphit–Anode hergestellt nach Rezeptur 2, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} 36

7.11 Auswertung zur NCA–Kathode, hergestellt nach Rezeptur 3, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} 37

7.12 Auswertung zur NCA–Kathode hergestellt nach Rezeptur 4, Spannungsvorschub 30 μV^*s^{-1} 38

8.1 Maccor Programm Anode Graphit 39

8.2 Maccor Programm Kathode $LiFePO_4$ 39

9.1 Porositäten der Materialien Graphit, NCA, und LFP 43

10.1 Einstellungen am Kalander und Verdichtungsverhältnis für NCA-Elektroden . . . 47
10.2 Einstellungen am Kalander und Verdichtungsverhältnis für LFP-Elektroden . . . 47
10.3 Einstellungen am Kalander und Verdichtungsverhältnis für Graphit-Elektroden . 47
10.4 Programm für Charge Scan 61
10.5 Programm für Discharge Scan 61
10.6 Cutoff Spannungen für $LiFePO_4$; NCA; Graphit 61

12.1 Zusammensetzung der vermessen Elektrolyten 80