

**Korrosionsuntersuchungen an stromführenden
Zellverbindern und $\text{TiO}_2(\text{B})$ als vielversprechendes
Aktivmaterial für Lithium-Ion Batterien**

Masterarbeit

von

Marlena Uitz

Zur Erlangung des akademischen Grades des Diplom-Ingenieurs

Technische Universität Graz

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Martin Wilkening

Graz, Februar 2014

In Kooperation mit:

AVL List GmbH



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)

Kurzfassung

Für die praktische Anwendung von Batteriezellen in Traktionsbatteriepaketen, im automobilen Bereich, ist die serielle beziehungsweise parallele elektrische Verbindung zwischen den Zellen von großer Bedeutung. Die im Zuge der Alterung auftretenden Korrosionseffekte sind maßgeblich für Güte und Zuverlässigkeit der elektrischen Zellverbindungen. Ziel der vorliegenden Masterarbeit ist die Analyse von Korrosionseffekten an Zellverbindern, mittels geeigneter analytischer Methoden, wie optische Mikroskopie und Sekundärelektronenmikroskopie (SEM). Experimentelle Rahmenbedingung bilden dabei Zeit, elektrische Last über die Stromableiter sowie für den Automobilbereich relevante Umweltbedingungen, die nach genormten Vorgaben durchgeführt werden. Auf Basis der gewonnenen Ergebnisse werden Korrosionserscheinungen klassifiziert und miteinander verglichen. Zusätzlich werden Parameter wie freies Korrosionspotenzial, Austauschstromdichte und Mischpotenzial der Stromableiter-Materialien bestimmt.

Neben externen spielen auch interne Alterungseffekte eine große Rolle. Hinzu kommt, dass die Sicherheit einer Batteriezelle immer mehr im Vordergrund steht. Ein Schritt in diese Richtung ist der Einsatz neuer, sicherer und langlebiger Anodenmaterialien. Als Alternative zu Graphit wurden Titandioxid(B)-Nanopartikel mittels einer einstufigen hydrothermalen Synthese synthetisiert. Sowohl die Partikelgrößenbestimmung als auch die Charakterisierung erfolgten mittels Pulverröntgendiffraktometrie. Anschließend wurde das Aktivmaterial mit unterschiedlichen Verhältnissen an Aktivmaterial : Leitruß : Binder in einer Swagelokzelle verbaut und bei unterschiedlich hohen C-Raten zyklisiert, um den Kapazitätsverlauf zu bestimmen.

Abstract

For the practical assembly and use of battery cells in electric vehicle battery systems the design and implementation of reliable serial and parallel electrical connection between the cells is of major importance. The corrosion effects that occur during system ageing are significant for quality and reliability of the electric cell-tab connections. The aim of this master thesis is to describe and analyse the corrosion effects taking place at cell-tab connections using proper analytical methods such as optical microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). The influence of several key parameters such as time, current passing through the current collectors, as well as environmental conditions that are relevant for automotive applications, was investigated. The environmental tests were carried out under standardized conditions and environmental specifications. On the basis of the results obtained, the corrosion processes were classified and compared. Additionally, parameters such as corrosion potential, exchange current density and mixed potential of the current collector materials are determined.

Besides external, also internal ageing effects play a major role. Today the matter of safety in battery technology is getting more attention. One step towards the development of safer batteries would be the use of new anode active materials with superior cycling characteristics ensuring a long battery life. As an alternative to graphite, titanium dioxide (b) nanoparticles were synthesized taking advantage of a one-step hydrothermal synthesis. Estimation of crystallite size as well as general structural characterization was carried out by powder X-ray diffraction. Afterwards the active material was mixed with conductive agent (carbon black) and binder according to different active material : carbon black : binder ratios. The obtained slurries were cast on Cu-foils, dried, cut and assembled in Swagelok test-cells. These cells were then cycled at different C-rates rates to study the influence of cycling rate on cell performance and capacity loss.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Martin Wilkening, von der TU Graz, und Dr. Volker Hennige, von der AVL List GmbH, für die Möglichkeit und Unterstützung bedanken, dass diese Masterarbeit im Rahmen des CD-Labors für Lithium-Batterien - Alterungseffekte, Technologie und neue Materialien zustande gekommen ist.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Co-Betreuern Dipl.-Ing. Walter Schmidt, Dipl.-Chem. Patrick Bottke, Dr. Ilie Hanzu (TU Graz) und Dr. Thomas Traussnig (AVL List) bedanken, die mich tatkräftig unterstützt, und durch diverse Anregungen sowie Lösungsansätze wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Danke auch an alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Wilkening, dem Institut für Chemische Technologie von Materialien, der Abteilung DSB in der AVL und dem Institut für Werkstoffkunde, wo mir die Korrosionstruhe zur Verfügung gestellt wurde.

Darüber hinaus möchte ich mich auch bei der Christian Doppler Forschungsgesellschaft bzw. dem Christian Doppler-Labor für Lithium-Ion Batterien, sowie dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend, für die finanzielle Unterstützung bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich auch meinen Eltern und meinem Freund aussprechen, sowie meinen Freunden, die mich immer begleitet und unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	IV
Abstract	V
Danksagung	VI
Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Salznebeltest unter Strombelastung	3
1.3 Elektrochemische Tests.....	5
1.4 TiO ₂ (B).....	6
2 Theoretische Grundlagen	8
Korrosion.....	8
2.1 Korrosion im Allgemeinen	8
2.1.1 Definition	8
2.1.2 Elektrochemische Grundlagen.....	8
2.2 Korrosionsarten	10
2.2.1 Atmosphärische Korrosion.....	10
2.2.2 Galvanische Korrosion.....	11
2.2.3 Lochfraß	11
TiO ₂ (B) als Anodenmaterial	12
2.3 TiO ₂ (B).....	12
2.3.1 Wässrige Titan-Komplexe.....	12
2.3.2 XRD.....	13
3 Experimenteller Teil	15
Korrosionsuntersuchungen.....	15
3.1 Probenvorbereitung und Clinchen.....	15
3.2 Prüfaufbau und Salznebeltest.....	17
3.3 Probenpräparation und optische Mikroskopie	20
3.4 SEM/EDX	21
3.5 Elektrochemische Tests.....	22
TiO ₂ (B)	25
3.6 Synthese	25

3.7	XRD.....	26
3.8	Elektrodenpräparation	27
3.9	Bau der Swagelokzelle	28
3.10	Zyklisieren	28
4	Ergebnisse und Diskussion.....	30
	Korrosion.....	30
4.1	Spannungsänderung und Temperaturverlauf.....	30
4.2	Optische Bewertung	34
4.2.1	Clinchverbindungen nach Salznebelprüfung.....	35
4.2.2	Optische Mikroskopie	42
4.3	Sekundärelektronenmikroskopie und EDX.....	48
4.3.1	Elektronenmikroskopie der Aluminiumoberflächen	48
4.3.2	Elektronenmikroskopie der Kuper-Nickel Oberfläche	50
4.4	Elektrochemische Tests – Polarisaton	53
4.4.1	Kupfer.....	53
4.4.2	Aluminium.....	55
4.4.3	Mischpotenzial.....	56
	Titandioxid (B)	57
4.5	Röntgendiffraktometrie - XRD.....	57
4.6	Kapazitätsverlauf	58
5	Zusammenfassung und Ausblick	61
	Literaturverzeichnis.....	64
	Abbildungsverzeichnis	68
	Tabellenverzeichnis	71
	Anhang.....	72

Abkürzungsverzeichnis

μ_i	<i>chemisches Potenzial</i>
A	<i>Ampere</i>
Å	<i>Angström</i>
AVL	<i>Anstalt für Verbrennungskraftmaschinen List</i>
BMS	<i>Battery Management System</i>
const	<i>konstant</i>
C-Raten	<i>Ratenfähigkeit</i>
d	<i>Tag, Netzebenenabstand</i>
e	<i>Elementarladung</i>
E	<i>Potenzial</i>
E^0	<i>reversibles Standardpotenzial</i>
$E_{anf.}$	<i>Anfangspotenzial</i>
E_{corr}	<i>freies Korrosionspotenzial</i>
EDX	<i>Energiedispersive Röntgenspektroskopie</i>
E_{end}	<i>Endpotenzial</i>
E_{OC}	<i>freies Korrosionspotenzial</i>
E^{rev}	<i>reversibles Potenzial</i>
EV	<i>Electric Vehicle</i>
F	<i>Faraday-Konstante</i>
F-FEM	<i>Fast-Front End Module</i>
GCPL	<i>Galvanostatic Cycling with Potential Limitation</i>
Gew.-%	<i>Gewichtsprozent</i>
h	<i>Stunde</i>
HEVs	<i>Hybrid Electric Vehicles</i>
Hz	<i>Hertz</i>
I	<i>Strom</i>
i_0	<i>Austauschstromdichte</i>
I_{corr}	<i>Korrosionsstrom</i>
j_{korr}	<i>Korrosionsstromdichte</i>
K	<i>Scherrer Konstante</i>
kWh	<i>Kilowattstunde</i>
L	<i>Kristallitgröße</i>
LIBs	<i>Lithium-Ion-Batteries</i>
Me	<i>Metall</i>
Me^{n+}	<i>Metallkation</i>
N_A	<i>Avogadro-Konstante</i>
NMC	<i>Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid</i>
NMP	<i>N-Methyl-2-pyrrolidon</i>
NNS	<i>Neutrale Salznebelprüfung</i>
OCV	<i>Open Curcuit Voltage</i>
Pa	<i>Pascal</i>
PHEVs	<i>Plug-in Hybrid Electric Vehicles</i>
R	<i>allgemeine Gaskonstante</i>
Ref.	<i>Referenz</i>
s	<i>Sekunden</i>
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i>
SEI	<i>Solid Electrolyte Interface</i>
SEM	<i>Sekundär Elektronen Mikroskopie</i>
T	<i>Temperatur</i>
U	<i>Spannung</i>

U/m.....	<i>Umdrehungen pro Minute</i>
V	<i>Volt</i>
XRD.....	<i>Röntgendiffraktometrie</i>
z_i	<i>Anzahl der Ladungen pro Ion</i>
β	<i>Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes</i>
ΔE	<i>reversible Zellspannung</i>
ΔG^0	<i>Gibbs Standardbildungsenthalpie</i>
θ	<i>Winkel</i>
λ	<i>Wellenlänge</i>
μ_i^*	<i>elektrochemisches Potenzial</i>
Φ	<i>elektrisches Potenzial</i>
Φ_{korr}	<i>Mischpotenzial</i>

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die weltweite Energiewirtschaft, basierend auf fossilen Brennstoffen, steht vor dem großen Problem der stetig wachsenden Nachfrage an Öl. Ein damit einhergehender Effekt ist der vermehrte Ausstoß von CO₂ in die Atmosphäre, so dass es ernste Befürchtungen eines Anstiegs der globalen Temperaturen gibt. Aufgrund dessen versucht man immer mehr mit fossilen Brennstoffen betriebene Fahrzeuge durch teilweise (HEVs, PHEVs) oder ganz elektrifizierte (EV) zu ersetzen. Dies erfordert natürlich einen effizienten Energiespeicher [1]. Lithium-Ionen Batterien stehen hierbei als leistungsfähige Technologie zur Verfügung. Im Gegensatz zu anderen wiederaufladbaren Akkumulatoren bieten sie eine hohe Energiedichte, bei einer hohen Anzahl an Lade- und Entlade-Zyklen. Nichtsdestoweniger ist diese Art von Batterien derzeit nur in kleineren Größen kommerziell erhältlich. Dies bedingt, dass eine größere Anzahl an Zellen parallel und oder seriell miteinander verbunden werden muss, um eine entsprechende Energiemenge sowie Leistungsfähigkeit zu erreichen, um als Traktionsbatterie in einem rein elektrisch betriebenen Fahrzeug eingesetzt werden zu können [2]. In Abbildung 1 ist solch eine Traktionsbatterie abgebildet. Diese wurde von der AVL List GmbH konstruiert und gebaut.

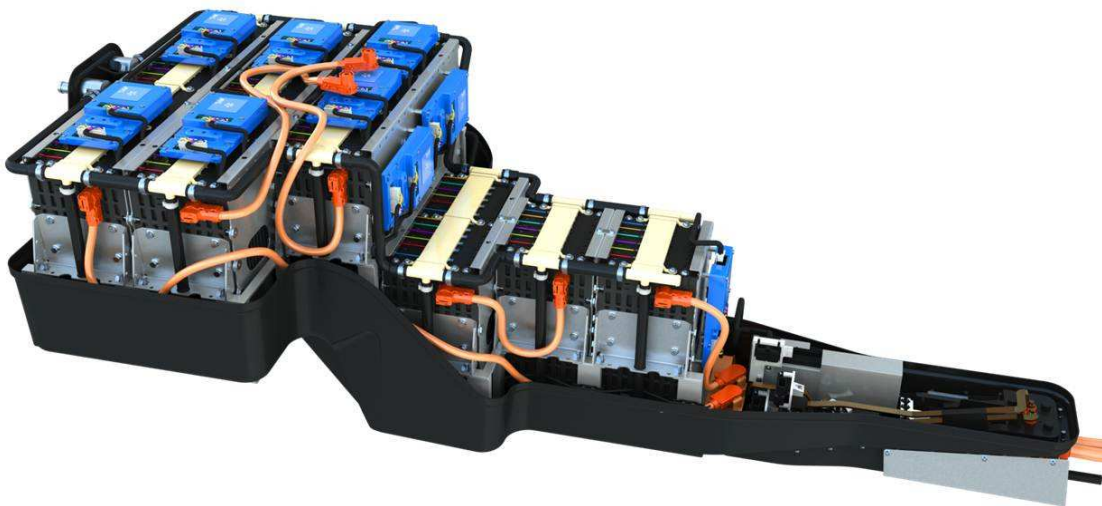


Abbildung 1: Traktionsbatterie aus dem C-Klasse Coup-e

Insgesamt sind hier 180 Einzelzellen seriell miteinander verbunden, was zu einer maximalen Spannung von ca. 800 V und einem Energieinhalt von 28 kWh führt. Das gesamte Pack gliedert sich in 15 Module mit je 12 Pouch-Zellen. Pouch-Zellen (Abbildung

2) haben den großen Vorteil, dass sie eine relativ hohe Energiedichte im Vergleich zu anderen Batterien haben, da das Gehäuse aus einer leichten Aluminium-Polymer-Folie besteht. Diese Art von Gehäuse hat aber auch gleichzeitig den Nachteil, dass es besonders schwer ist diese Zellen in einem Pack möglichst funktionell zu verbauen, da sie kein formstabiles Gehäuse besitzen.

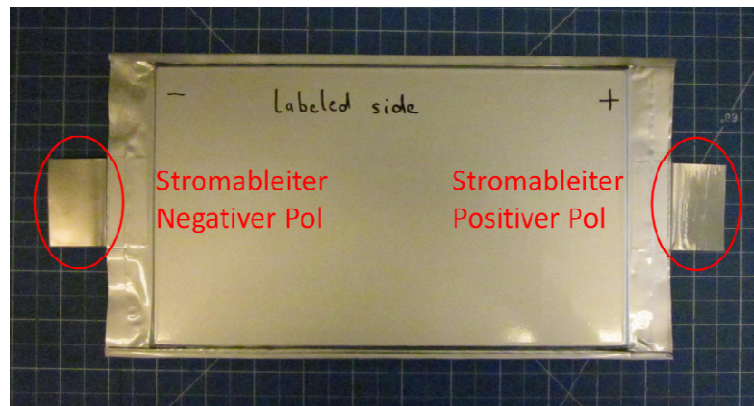


Abbildung 2: Pouch-Zelle

Trotzdem ist der Vorteil des geringeren Gewichts bei gegebener Energiemenge sehr vielversprechend, und man versucht dies in Kombination mit Leichtbau für den späteren Einsatz in einem Fahrzeug ausnutzen zu können.

Um eine möglichst lange Lebensdauer dieses Packs und eine hohe Effizienz während des Einsatzes gewährleisten zu können ist eine zuverlässige Verbindungstechnik von großer Bedeutung. Es gibt mehrere Möglichkeiten die Stromableiter von Zellen miteinander zu verbinden. Beispiele wären Verschraubungen, Lichtbogenschweißen, Widerstandsschweißen, Laserschweißen und Clinchen [3]. Clinchen ist unter diesen Verfahren als Verbindungstechnik für Batterien noch nicht sehr verbreitet. Deshalb wurde diese Technik von der AVL List als innovative, neue Zellverbindungstechnik aufgegriffen, und ein eigenes Werkzeug zum Clinchen entwickelt. Ein Vorteil dieser Technik ist, dass man keine zusätzlichen Hilfsfügeteile, wie Nieten, Schrauben etc. benötigt. Die zu verbindenden Teile bzw. Bleche werden durch einen Stempel in eine Matrize gedrückt, wodurch ein Hinterschnitt entsteht, der für die mechanische Verankerung der Materialien verantwortlich ist [4]. Wesentliche Vorteile sind, dass während des Clinchens keine Wärme in die Batterie eingetragen wird, wie beispielsweise beim Lichtbogenschweißen, und dass die Positionierung der Stromableiter zueinander während des Fügevorgangs nicht so präzise durchgeführt werden muss, wie z.B beim Laserschweißen. Da Pouch-

Zellen produktionsbedingt teils hohe geometrische Abweichungen aufweisen, ist dies von großem Vorteil. Pro Verbindung werden immer drei Bleche miteinander verclinchet. Zwei davon sind die Stromableiter der zu verbindenden Zellen und das dritte wird als Zellspannungsabgriff verwendet. Dieser Zellspannungsabgriff wird angebracht, um die Spannung während des Betriebes zu messen. Die Spannungen der Zellen werden (bei modernen Batteriesystemen) dann in weiterer Folge im Battery Management System (BMS) verarbeitet, um unter anderem den erlaubten Spannungsbereich der Zellen einzuhalten und dadurch die Betriebssicherheit zu erhöhen.

Aus elektrischer Sicht ergibt sich der große Vorteil, dass die Verbindung der Stromableiter über die Clinchpunkte einen geringen Übergangswiderstand, und somit eine geringe Wärmeentwicklung, aufweist. Diese Tatsache ist für den Betrieb sehr wichtig, da mehr Leistung aus dem Pack gezogen werden kann, wenn die Summe der Widerstände möglichst gering gehalten wird. Laut thermischen Messungen würden hier 4 Clinchpunkte reichen, um für die im Pack fließenden Ströme einen ausreichend kleinen Widerstand über die Verbindung zu garantieren. Im realen Einsatz werden aus Sicherheitsgründen 8 Punkte gemacht.

1.2 Salznebeltest unter Strombelastung

Neben den mechanischen und elektrischen, spielen für die Zuverlässigkeit der Verbindung auch korrosionstechnische Eigenschaften eine große Rolle. Die Stromableiter bestehen aus zwei verschiedenen Metallen: Aluminium als Kathode und Kupfer mit einer Nickelschicht als Anode. Wenn man zwei Metalle, die ein unterschiedliches Potenzial zueinander besitzen, miteinander verbindet ist es wichtig zu überprüfen, ob es hierbei zu Korrosionserscheinungen kommt [5]. Im Fall einer Zellverbindungstechnik ist dies besonders wichtig, da es zu einem massiven Effizienzeinbruch durch den Anstieg des Übergangswiderstandes während des Betriebes kommen kann. Dies führt zu einer geringeren Leistungsabgabe und resultiert in weiterer Folge in einer geringeren Reichweite des Fahrzeugs. Des Weiteren führt die Widerstandserhöhung zu einer gesteigerten Wärmeentwicklung im Bereich der Verbindung.

Weiter ist zu beachten, dass diverse im Automobilbereich relevante Umweltbedingungen ebenfalls einen Einfluss auf die Korrosion haben. Um die Korrosionsbeständigkeit der Clinchverbindungen prüfen zu können gibt es verschiedene Möglichkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Prüfung in künstlicher Atmosphäre, eine Salznebelprüfung laut DIN EN ISO 9227:2006, gewählt. Diese Norm beschreibt einen Kurzzeittest der dazu

dient Schwachstellen eines Systems in Kontakt mit einem bestimmten Medium, in diesem Fall eine neutrale 5 Gew.-% Natriumchlorid Lösung, festzustellen [6]. Dieser Test stellt sehr extreme Bedingungen für die Prüflinge dar, da man davon ausgehen kann, dass die Zellen in einem Gehäuse verbaut, und kaum direktem Salznebel bzw. salzhaltigem Spritzwasser ausgesetzt sind. Trotzdem kann man davon ausgehen, dass ein gewisser Grad an Luftfeuchtigkeit vorhanden ist, oder sich Kondenswasser an den Clinchverbindungen anlagert. Damit ist eine Bedingung für elektrochemische Korrosion zweier unterschiedlicher Metalle gegeben: das Vorhandensein eines Elektrolyten [7]. Kommen dann zum Beispiel in küstennahen Gebieten, oder im Winter durch Salzstreuung, Chlorid-Ionen in den Elektrolyten herrschen ideale, korrosive Bedingungen. Um die Relevanz beim Einsatz im Automobilbereich abschätzen zu können, wurde dieser Test laut Norm in korrosiver Salznebelatmosphäre durchgeführt.

Damit dieser Test besser die realen Einsatzbedingungen widerspiegelt, sollen die Clinchverbindungen während der Salznebelprüfung mit einem konstanten Stromfluss belastet werden. Ziel ist es festzustellen, ob sich die Strombelastung negativ auf die Korrosionserscheinungen auswirkt, und inwiefern die Dauer der Beanspruchung eine Rolle spielt.

Für diese Versuche ist eigens eine Apparatur gebaut worden, die es ermöglicht Strom über die Clinchverbindungen fließen zu lassen, während sich diese in einer Korrosionstruhe befinden. Für die Stromleitung und Befestigung werden Kupferschienen verwendet, die über Kabel mit einem sich außerhalb der Truhe befindenden Netzgerät verbunden sind. Dieses Netzgerät liefert den Strom, der über die Clinchverbindungen fließt. Währenddessen werden die Temperatur und die Spannungen aufgezeichnet. Aus den Spannungsaufzeichnungen kann dann über das Ohm'sche Gesetz auf die Widerstandsänderung geschlossen werden. Für die Aufzeichnungen wird die AVL Prüfstandssoftware PUMA verwendet. Folgende Testläufe sind durchgeführt worden:

- 24 Stunden bei 0, 1, 5, 10 Ampere und
- 168 Stunden bei 0 und 1 Ampere.

Nach den Tests werden die Proben nach ihren Korrosionserscheinungen beurteilt. Zuerst erfolgt dies rein optisch. Nach der Probenpräparation werden Querschliffe hergestellt, die mit dem optischen Mikroskop untersucht werden. Zum Schluss werden die Korrosionsprodukte mit einem Sekundärelektronenmikroskop betrachtet, um eine genauere Information über die Zusammensetzung zu bekommen.

Aufgrund der Erkenntnisse dieser Untersuchungen wird versucht, die Verbindungen untereinander zu vergleichen und zu beurteilen, welchen Einfluss der extern aufgezwungene Stromfluss sowie die Zeit auf die Clinchverbindungen hat.

1.3 Elektrochemische Tests

Eine sehr hilfreiche Methode um galvanische Korrosion von unterschiedlichen Metallen voraussagen zu können, ist das Messen des Korrosionspotenzials im umgebenden Medium, im nicht verbundenen Zustand. Dadurch lässt sich abschätzen welches der beiden Metalle unter den Folgen von galvanischer Korrosion leiden wird. Das Metall mit dem niedrigeren Potenzial fungiert als Anode, und das mit dem höheren als Kathode, sprich das anodische korrodiert und das kathodische ist nicht von Korrosion betroffen [8].

Hier wurde ein potentiodynamischer Polarisationsstest durchgeführt. Dabei wird das Potenzial der Proben kontrolliert, und der fließende Strom aufgezeichnet. Währenddessen wird das Potenzial über den gewünschten Potenzialbereich mit einer gewünschten Scan Rate kontrolliert polarisiert [8]. Wenn man den Strom auf die Fläche bezieht, logarithmiert, und gegen das Potential aufträgt, erhält man eine Stromdichte-Potenzial Kurve. Durch Extrapolation der Tafelgeraden wird die Austauschstromdichte i_0 und das freie Korrosionspotenzial (E_{corr}) ermittelt [9]. Das Mischpotenzial unterschiedlicher Metalle wird durch den Schnittpunkt von anionischer Polarisationskurve, des Metalls mit dem negativeren Potenzial, mit kationischer Polarisationskurve, des Metalls mit dem positiveren Potenzial, ermittelt [10].

Die Messung erfolgt in einer elektrochemischen Zelle mit einer Drei-Elektroden-Konfiguration. Dabei wird das zu untersuchende Material als Arbeitselektrode geschaltet, und in den gewünschten Elektrolyten getaucht. Als Referenzelektrode wird eine gesättigte Kalomel-Referenz-Elektrode und als Gegenelektrode ein Platin-Gitter verwendet.

Die Überprüfung der externen Stromableiter auf Korrosion ist insofern wichtig, da es keine Möglichkeit gibt die Materialpaarung zu ändern. In der Batterietechnologie wird meist Aluminium als Kathoden- und Kupfer als Anoden-Material verwendet [11]. Aluminium wird als Stromableiter für das kathodische Aktivmaterial verwendet, da es naturgemäß eine Passivschicht auf der Oberfläche bildet, die einer Korrosion bei hohen Potenzialen vorbeugt [12]. Kupfer wird aufgrund seiner guten elektrochemischen Eigenschaften, wie Elektronenableitung und elektrochemische Stabilität, verwendet [13].

1.4 TiO₂(B)

Aktuelle, kommerziell erhältliche Lithium-Ionen Batterien verwenden LiCoO₂, NMC oder LiFePO₄ als positives Elektrodenmaterial (Kathode), und Graphit bzw. kohlenstoffartige Materialien als negatives Elektrodenmaterial [14]. Graphit verfügt über ein niedriges Betriebspotenzial (<0,25 V vs. Li/Li⁺) und exzellente Zyklenfähigkeit. Auf der einen Seite ist es für viele Vorteile von LIBs verantwortlich, wie z.B. hohe Spannung (~4 V), hohe Energiedichte (~150 Wh/kg) sowie eine hohe Energieumwandlungseffizienz (>95%) für Lade und Entlade-Zyklen. Auf der anderen Seite haben hier einige Sicherheits-Lebensdauer- und Kostentechnische Probleme ihren Ursprung [15]. Eines der größten Probleme ist, dass das Interkalations-Potenzial für Lithium nahe dem vom Li⁺/Li Redox-Paar liegt, und es so zur Abscheidung metallischen Lithiums während des Ladevorganges kommen kann. Dieses Verhalten führt zu einem großen Sicherheitsrisiko. Darüber hinaus geht beim ersten Ladezyklus Ladung irreversibel, für die Bildung der SEI, verloren [16].

Da man versucht immer größere Zellen, mit höheren Lade-Entlade Raten, für die Anwendung im automobilen Bereich zu entwickeln, bekommen alternative Anodenmaterialien immer mehr Bedeutung. Diese Anoden sollen bei einem höheren Potenzial (>1,0 V vs. Li/Li⁺) betrieben werden. Dadurch erhöht sich die Sicherheit und Lebensdauer, wohingegen die Zellspannung aber deutlich sinkt [16]. Bis jetzt hat das Anodenmaterial Titanat Spinel Li₄Ti₅O₁₂ am meisten Aufmerksamkeit bekommen, mit einer Kapazität von ca. 175 mAh/g, ungefähr der Hälfte von Graphit [17].

Als weitere Alternative gelten diverse Modifikationen von Titandioxid, wie z.B. TiO₂(B). Es besitzt eine hohe theoretische Kapazität (335 mAh/g) und gilt als eines der besten Lithium- Interkalationsmaterialien. Ursache dafür ist die geringere Dichte im Vergleich zu den Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit [18].

Normalerweise ist die Kristallitgröße der Elektrodenmaterialien im Mikrometer-Bereich. Um die Ratenfähigkeit zu erhöhen (und die Insertionseigenschaften zu verbessern) wird versucht, die Größe der Kristallite bis hin in den Nanometer-Bereich zu verkleinern. Dies hat den Vorteil, dass die Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche wächst und die Diffusionslänge innerhalb der Elektrode abnimmt [19]. Bei TiO₂(B) nanokristallinen Anodenmaterialien gibt es unterschiedliche Formen wie z.B. Nanotubes, Nanowires und Nanopartikel [20].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden TiO₂(B)-Nanopartikel synthetisiert. Dabei wird metallisches Titanpulver in einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und Ammoniak (aq) gelöst und mit Glykolsäure versetzt, wodurch sich ein Titan-Glykolat-Komplex bildet. Vor

der hydrothermalen Behandlung in einem Autoklaven bei 160°C muss ein pH-Wert von ca. 1 eingestellt werden [21]. Dieser Vorgang ist besonders wichtig, da sich bei anderen pH Werten andere Phasen wie Rutil und Anatas bilden. Diese einstufige Synthese über einen wasserlöslichen Titan-Komplex ist ein großer Fortschritt, da man bei richtiger pH-Einstellung eine reine TiO₂(B)-Phase erhält und die Synthese relativ einfach ist [22].

Nach adäquater Aufbereitung der Proben wurden die erhaltenen TiO₂(B)-Nanopartikel mittels XRD Messungen charakterisiert. Um die Kristallitgröße zu bestimmen, wurde die Scherrer-Gleichung verwendet.

Anschließend wurden zwei Slurries mit unterschiedlicher Gewichtszusammensetzung von Aktivmaterial (TiO₂(B)) zu Leitruß (Super C65) und Binder (Kynar 761) hergestellt, um daraus Elektroden zu präparieren. Diese Elektroden wurden dann in einer Swagelok-Zelle verbaut. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde metallisches Lithium und als Elektrolyt LP-30 (DMC:EC 1:1; 1M LiPF₆) verwendet.

Das Prüfprogramm mit dem die Zellen belastet wurden, besteht aus einer OCV-Messung am Anfang und anschließendem Zyklisieren der Zellen bei unterschiedlichen C-Raten von 1 C über 5 C bis zu 10 C. Aus den erhaltenen Lade-Entlade-Kurven sollen die Kapazitäten in mAh/g berechnet werden. Ziel ist es, den Verlauf der Kapazitäten bei unterschiedlichen C-Raten darzustellen und die beiden Elektrodenzusammensetzungen miteinander zu vergleichen.

2 Theoretische Grundlagen

Korrosion

2.1 Korrosion im Allgemeinen

2.1.1 Definition

Korrosion: „Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung der Werkstoffe bewirken, und zu einer Beeinträchtigung der Funktionen des metallischen Bauteils oder einer ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer (nicht elektrochemischer) oder metallphysischer Natur sein.“ [23]

Elektrochemische Korrosion: „Metallauflösung (Oxidation) bei Einwirkung eines flüssigen Mediums mit elektrolytischer Leitfähigkeit und Reduktion eines Oxidationsmittels unter der Ausbildung eines Stromkreises, bestehend aus einem Elektronenstrom im Metall und einem Ionenstrom im Medium. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist potentialabhängig.“ [23]

2.1.2 Elektrochemische Grundlagen

Thermodynamik: Korrosionsreaktionen folgen dem Prinzip einer elektrochemischen Zelle. Sie benötigen zumindest eine anodische Halbreaktion, in der Elektronen generiert werden, und eine kathodische Halbreaktion, in der Elektronen konsumiert werden. Das reversible Standardpotenzial E^0 einer Halbreaktion (2-1) ist folgendermaßen definiert:

$$E^0 = -\Delta G^0/nF \quad (2-1)$$

Wobei ΔG^0 die Gibbs-Standardbildungsenthalpie ist. Das reversible Potenzial für Halbzellenreaktion im Gleichgewichtszustand (2-2), bei Spezies die nicht den Standardzuständen entsprechen, kann durch die Nernst Gleichung (2-3) beschrieben werden:



$$E^{rev} = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \log\left(\frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d}\right) \quad (2-3)$$

Mit R als allgemeiner Gaskonstante und T als Temperatur. Diese reversiblen Potenziale E^{rev} sind in der Korrosion sehr wichtig, da Halbreaktionen nur dann in anodische Richtung reagieren, wenn das Potenzial über dem reversiblen Potenzial liegt. Ebenso werden Reduktionsreaktionen nur bei niedrigeren Potenzialen als dem reversiblen stattfinden [24].

Gleichgewichtsbedingungen für eine Spezies bei konstanter Temperatur und konstantem Druck werden durch ihr chemisches Potenzial μ_i bestimmt. Ist ein elektrisches Feld vorhanden muss zu μ_i das elektrische Potenzial der Komponente hinzugefügt werden. Die potenzielle elektrische Energie eines Teilchens mit der Ladung $z_i e$ und dem elektrischen Potenzial Φ beträgt $z_i e \Phi$. Damit folgt für das elektrochemische Potenzial μ_i^* (2-4) [25]:

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi \quad (2-4)$$

wobei F die Faraday-Konstante mit $F = e \cdot N_A = 96.490 \left[\frac{\text{As}}{\text{mol}} \right]$ ist. N_A ist die Avogadro Konstante und e die Elementarladung.

Die Korrosion kann als unabsichtliches galvanisches Element betrachtet werden, deren treibende Kraft die Spannungsdifferenzen zwischen den anodischen und kathodischen Bezirken auf einer Metalloberfläche ist. Nach außen hin ist kein Stromfluss messbar. Die Korrosionsgeschwindigkeit (Masseverlust) ist proportional zur Korrosionsstromdichte (siehe Faraday-Gesetz (2-5)), und lässt sich indirekt über die Stromdichte-Potenzial-Kurve ermitteln [26].

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2-5)$$

Taucht man ein korrodierendes Metall in einen wässrigen Elektrolyten so gehen Metall-Ionen laut dem Faraday-Gesetz in Lösung. Dadurch wird das anfangs neutrale Metall durch die zurückbleibenden Elektronen negativer. Werden die Elektronen nicht aufgebraucht kommt es zu einem Erliegen der Metallauflösung. Es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, bei dem die Anzahl der Ionen die in Lösung gehen gleich derer ist, die wieder in den metallischen Zustand zurückgehen. Den freien Elektronen im Metall stehen positiv geladene Ionen im Elektrolyten gegenüber. Die dadurch entstehende elektrolytische Doppelschicht ist durch die Potenzialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt gekennzeichnet, dem Elektrodenpotenzial E . Dieses Gesamtpotenzial kann nur durch eine Bezugselektrode bestimmt werden [27].

Das freie Korrosionspotenzial kann als reversible Zellspannung ΔE (2-6) zwischen zwei Halbzellen, im unbelasteten Zustand (Strom=0) betrachtet werden [28]:

$$U = \Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (2-6)$$

2.2 Korrosionsarten

Die Einteilung der Korrosionsarten erfolgt in solche mit oder ohne mechanische Belastung [29]. Zur denen mit nicht mechanischer Belastung gehören zum Beispiel:

- Gleichmäßige oder ungleichmäßige Flächenkorrosion
- Lochkorrosion
- Spaltkorrosion
- Atmosphärische Korrosion
- Kontaktkorrosion
- Selektive/Interkristalline Korrosion etc.

Mit mechanischer Belastung:

- Spannungsrisskorrosion
- Schwingungsrisskorrosion
- Erosions/Kavitationskorrosion etc.

2.2.1 Atmosphärische Korrosion

Unter atmosphärischer Korrosion versteht man den Angriff eines Metalls welches der Luft ausgesetzt ist. Diese Art von Korrosion ist global gesehen von großer Bedeutung wenn es um Lebenszeit und Strukturstabilität von diversen Materialien geht [7]. Umweltfaktoren wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Regen, Nebel und Verschmutzungen wie SO_x , NO_x und NaCl führen zum Abbau von Metallkomponenten [30]. Die Umgebungen können wie folgt klassifiziert werden: ländlich, urban, industriell, maritim oder einer Kombination derjenigen. Unter maritimen Bedingungen kann es durch Nebel und Windverwehungen zu NaCl Abscheidungen kommen. Diese salzhaltige Luft kann schwere korrosive Erscheinungen hervorrufen, Galvanische Korrosion verstärken oder Auflösung von Schutzschichten beschleunigen. Verantwortlich dafür ist die Anwesenheit von Chlorid-Ionen [7]. Als Elektrolyt reichen schon dünne Filme, die sich auf der Metalloberfläche bilden, sobald ein kritischer Luftfeuchtigkeitslevel erreicht wird.

2.2.2 Galvanische Korrosion

Kontakt- bzw. galvanische Korrosion tritt überall dort auf wo zwei Metalle mit unterschiedlichem Potenzial leitend unter Anwesenheit eines Elektrolyten miteinander verbunden sind. Aus der Umgebung kondensierte Feuchtigkeit reicht schon aus um diese Bedingungen zu erfüllen [31].

Die anodische Reaktion ist die Auflösung des Metalls (2-7):



Da durch diese Reaktion freie Elektronen generiert werden, und Elektroneutralität gewahrt sein muss, müssen diese in einer oder mehreren anderen Reaktionen aufgebraucht werden. Diese werden kathodische Reaktionen genannt und laufen in wässrigen Medien, mit gelöstem Sauerstoff aus der Luft, folgendermaßen ab:



Die Wasserstoffreduktion (2-8) tritt hauptsächlich in sauren und die Sauerstoffreduktion (2-9) in neutralen oder alkalischen Elektrolyten auf [10].

2.2.3 Lochfraß

Lochfraß ist eine ungleichmäßige Form der Korrosion und tritt meistens bei oberflächenpassivierten Metallen wie Aluminium auf. Es kommt zur Auflösung des Metalls durch lokale anodische, und kathodische Bezirke [32]. Dazu kommt, dass ein negatives Verhältnis von großer Kathodenfläche zu kleiner Anodenfläche vorliegt. Meist wird Lochfraß durch Halogen-Ionen induziert. Es ist eine sehr unangenehme Korrosionserscheinung, da sie schwer auffindbar ist und das unkontrollierte Wachstum zu gravierenden Schäden führen kann [23].

TiO₂(B) als Anodenmaterial

2.3 TiO₂(B)

Insgesamt gibt es acht Modifikationen von Titandioxid, wobei Anatas und Rutil die am häufigsten verwendeten sind. TiO₂(B) ist eher ein exotischeres Polymorph. Es besitzt eine Schichtstruktur und wird als ein Kandidat für die zukünftige Anwendung als Lithium-Ionen Elektrodenmaterial gehandelt [22]. Die Kristallstruktur ist monoklin (Raumgruppe C2/m) und besteht aus TiO₆ Oktaedern, die sich die Kanten und Ecken teilen [17].

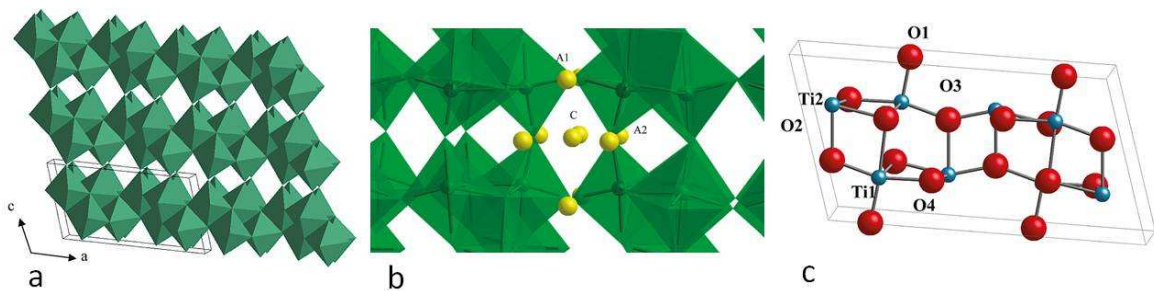
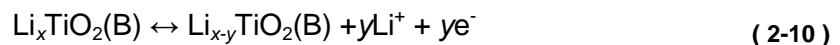


Abbildung 3: Bulk-Kristallstruktur von TiO₂(B) a) TiO₆-Oktaedereinheiten b) TiO₆-Oktaedereinheiten und Lithium-Interkalationsstellen c) Modell mit Atompositionen: Titan (blau) und Sauerstoff (rot) [17]

Die Lithierung von Titandioxid(B) erfolgt reversibel laut Gleichung (2-10) [33]:

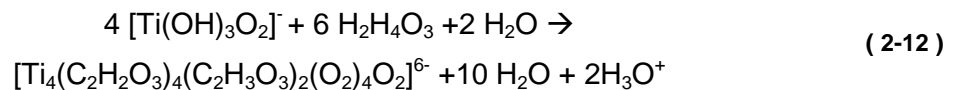
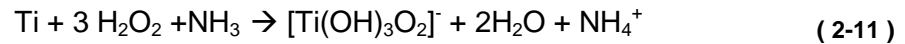


Die spezifische Kapazität, und die Rate der Lithierung und Delithierung, erhöht sich in den meisten Fällen wenn die Materialien nanostrukturiert sind. Dies kann durch eine größere Oberfläche und kürzere Lithium-Diffusionswege erklärt werden. Nanostrukturiertes Titandioxid(B) hat die höchste Kapazität mit einer vielversprechenden Ratenfähigkeit [33]. Bei Nanotubes kann eine Kapazität von 338 mAh/g erreicht werden, was einer Zusammensetzung von Li_{1.01}TiO₂-B entspricht. Im Vergleich zu Anatas und Bulk-TiO₂(B) kann mehr Lithium interkaliert werden (Li_{0.5-0.85}TiO₂) [20].

2.3.1 Wässrige Titan-Komplexe

Um Nanopartikel herzustellen sind die meisten konventionellen Festkörpersynthesen nicht geeignet, da die benötigte Partikelgröße, Morphologie und Homogenität nicht erreicht wird. Es hat sich herausgestellt das wasserlösliche Titankomplexe vielversprechende Ausgangsmaterialien für die (umweltfreundliche) Synthese titanhaltiger Funktions-

materialien sind. Bei der Synthese von Titanoxid(B)-Nanopartikeln aus Titan-Pulver, Wasserstoffperoxid, Ammoniak(aq) und Glykolsäure entsteht als Zwischenprodukt ein wasserlöslicher Titankomplex. Dieser Komplex hat vermutlich die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_6[\text{Ti}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2(\text{O}_2)_4\text{O}_2]$ und kann durch die Gleichungen (2-11) und (2-12) zusammengefasst werden [34]:



2.3.2 XRD

XRD ist eine leistungsfähige Technik, um kristalline Phasen nachzuweisen und zu identifizieren. XRD Messungen geben Auskunft über Kristallographie, Partikelgröße, Orientierungen und können als zerstörungsfreie Analysemethode angewendet werden [35]. Dabei wird Röntgenstrahlung, mit einer typischen Wellenlänge von 0,7-2Å auf eine Probe geschossen. Die Beugung der Röntgenstrahlen, aufgrund der kristallinen Phasen, beruht auf der Bragg-Gleichung (2-13):

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad (2-13)$$

Wobei d der Abstand der Netzebenen der kristallinen Phase ist, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ der Winkel zur Netzebene. Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung wird gemessen als eine Funktion der Beugungswinkel 2θ und Probenorientierung. Das entstehende Beugungsbild wird zur Identifikation der kristallinen Phasen verwendet [36].

Um die durchschnittliche Kristallitgröße, L, von Partikel zu beschreiben kann die Scherrer-Gleichung verwendet werden (2-14):

$$L = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (2-14)$$

λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Nanometer, β ist die Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes in Bogenmaß angegeben, K ist die Scherrer-Konstante deren Wert von

der Kristallitform abhängt, und θ gibt die Lage des Reflexes an [37]. Laut dieser Formel ist die Reflexbreite umgekehrt proportional zur Kristallitgröße.

3 Experimenteller Teil

In diesem Teil der Arbeit werden die praktische Durchführung, die dazu benötigten Geräte, und Einstellungen behandelt. Zuerst werden die Korrosionsuntersuchungen beschrieben, dann die $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Synthese und die Weiterverarbeitung zu einer Elektrode.

Korrosionsuntersuchungen

3.1 Probenvorbereitung und Clinchen

Die Anoden- und Kathoden-Materialien wurden direkt von LG Chem, dem Zelllieferanten, bezogen und entsprechen exakt den Materialien welche auch in realen Zellen verwendet werden.

Die Anode besteht aus Kupfer E-Cu 85, das auch den Bezeichnungen Cu_ETP(ISO), Ecu58(DIN) oder C1100(JIS) entspricht. Zusätzlich ist das Kupfer mit Nickel in einer Dicke von $>0,5\mu\text{m}$ beschichtet, um den Angriff durch Korrosion zu vermindern.

Die Kathode besteht aus Aluminium mit einer Reinheit von mindestens 99,5% was auch den Bezeichnungen Al99,5(ISO), Al99,5(DIN) und Al1050(JIS) entspricht. Um die Anfälligkeit für einen korrosiven Angriff zu senken, wurde die Oberfläche anodisiert, um die Al_2O_3 Schicht zu vergrößern. Die Härte des Aluminiums ist weich bis mittelhart.

Vor dem Verbinden der Metallbleche wurden diese mit Isopropanol gereinigt. Für die Herstellung der Proben wurden immer drei Bleche miteinander verclincht. Zwei davon sollen die Stromableiter der Batterie darstellen und eine den Zellspannungsabgriff. Es gibt insgesamt sechs verschiedene Möglichkeiten diese drei Bleche miteinander zu verbinden, um die verschiedenen Schaltungen in einer Batterie zu simulieren. Für die Bezeichnung der Metallkombinationen wird in Zukunft Cu für Kupfer und Al für Aluminium verwendet. Die Probe Cu-Al-Al entspricht zum Beispiel einer parallelen Schaltung zweier Zellen, wobei Kupfer auf der Innenseite, Aluminium in der Zwischenschicht und auf der Außenseite des „Clinchpunktes“ ist. Zusätzlich gäbe es noch die Kombination Cu-Cu-Cu, die aber nicht untersucht wurde. Die Kombination Al-Cu-Al entspricht keiner realen Schaltung, wurde aber der Vollständigkeit halber auch untersucht.

Kombination der Clinchverbindungen	Schaltung	Schematische Darstellung
Al-Al-Cu	parallel	
Cu-Al-Al	parallel	
Al-Cu-Cu	seriell	
Cu-Al-Cu	seriell	
Cu-Cu-Al	seriell	
Al-Cu-Al	-	

Tabelle 1: Mögliche Kombinationen an Clinchverbindungen

Für das Clinchen werden die drei Metallbleche, je nach gewünschter Verbindung, zwischen die Backen des Clinchtools gegeben. Durch das Betätigen des Tools werden die Bleche mit einer Kraft von 5000N mechanisch miteinander verpresst und durch einen Hinterschnitt miteinander verhakt. Pro Verbindung sind acht Clinchpunkte vorhanden.



Abbildung 4: Clinchtool

Nach dem Clinchen wurden die Proben fotografiert, um den optischen Unterschied vor und nach der Salznebenprüfung feststellen zu können, und anschließend auf einer eigens gebauten Messvorrichtung befestigt.

Minuspole	Al-Al-Cu	Cu-Al-Al	Al-Cu-Cu	Cu-Al-Cu	Cu-Cu-Al	Al-Cu-Al	Pluspole
Netzgerät	U1	U2	U3	U4	U5	U6	Netzgerät

Abbildung 5: Reihenfolge Clinchverbindungen auf Messapparatur

Die Grundplatte dieser Messvorrichtung besteht aus Rapid Prototyping Kunststoff an den links und rechts Stahlbleche geschraubt sind, die als Ablage für die Kupferklemmen dienen. Auf dem Kunststoff sind die Kupferblöcke befestigt zwischen denen die Clinchungen eingespannt sind, und die der Stromleitung dienen. An den Enden werden die Kabel die vom Netzgerät kommen befestigt. Die roten und schwarzen Kabel sind die Spannungsabgriffe, die links und rechts von den Proben mit Kupferklemmen fixiert sind. Die Pins der Spannungsabgriffe sind mit Gold beschichtet. Da die Klemmen aus Kupfer bestehen ist darauf zu achten, dass sie keinen direkten Kontakt mit den Proben haben. Deshalb werden diese mit Kapton-Tape (Polyimid) abgeklebt. Die Typ-K Temperatursensoren werden ebenfalls mit Kapton-Tape unterhalb der Clinchung fixiert.

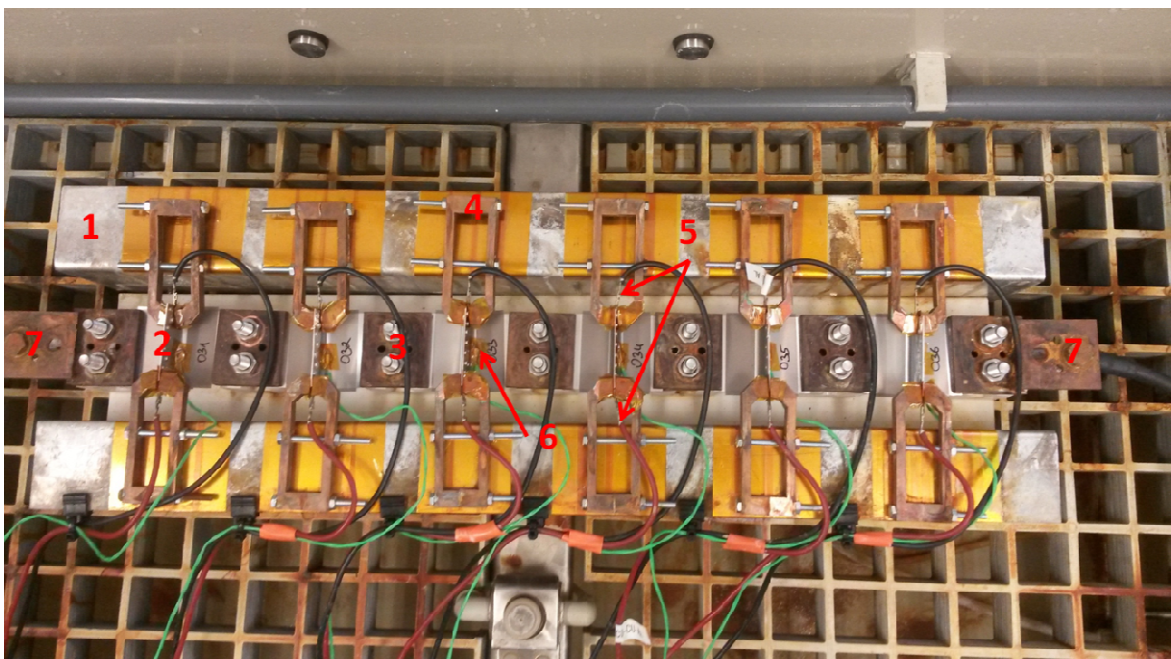


Abbildung 6: 1) Messapparatur 2) Clinchverbindung 3) Kupfer-Stromleitungsschienen 4) Klemmen für Spannungsabgriffe 5) Spannungsabgriffe 6) Temperatursensor 7) Anschluss zum Netzgerät

3.2 Prüfaufbau und Salznebeltest

Um die Korrosionstests durchführen zu können, wurde eine Salzsprühtruhe des Typs Salzsprühkammer 500 | DIN EN 9227; VDA621-415 verwendet. Diese Kammer entspricht der EG-Konformitätserklärung gemäß der EG-Maschinen-Richtlinie 2006/42/EG von 17.Mai 2006, Anhang IIA und dient zur Durchführung von Korrosionsbelastungen durch Salznebel nach nationalen und internationalen Normen wie: DIN 50 021, ISO09227 und anderen.

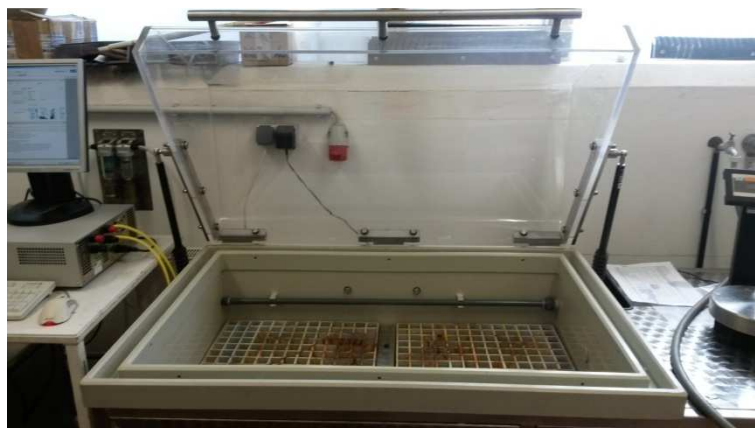


Abbildung 7: Korrosionstruhe

Zur Herstellung der 5 Gew.-% Natriumchlorid- Lösung werden die benötigte Menge Natriumchlorid und destilliertes Wasser miteinander vermengt und für 10 Minuten gerührt. Die Leitfähigkeit der Lösung darf bei $25\pm 2^\circ\text{C}$ maximal $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$ betragen und der pH-Wert zwischen 6,5-7,2 liegen. Die Sprühhvorrichtung für die Salzlösung wird mit einem Druck von 1 bar und einer Frequenz von 54 Hz betrieben. Um zu überprüfen, ob die Düsen, die laut Norm vorgeschriebene Menge an Salzlösung abgeben, muss ein Messzylinder mit einem Trichteraufsatz, dessen Auffangfläche $80\ \text{cm}^2$ beträgt, in der Kammer neutral positioniert werden. Die Messvorrichtung mit den Proben wird so in die Kammer gestellt, dass sie nicht direkt vom Sprühstrahl der Düse getroffen werden. Die Prüftemperatur beträgt $35\pm 2^\circ\text{C}$ [6].

Prüfparameter	Neutrale Salznebelprüfung [NNS]
Temperatur	$35\pm 2^\circ\text{C}$
Durchschnittliche Auffangmenge 80cm^2	$(1,5\pm 0,5)\text{ml}/\text{h}$ 24-48ml (24h) 168-336ml (7d)
NaCl-Konzentration	$(50\pm 5)\ \text{g}/\text{l}$
pH-Wert	6,5 – 7,2
Maximale Leitfähigkeit	$20\ \mu\text{S}/\text{cm}$

Tabelle 2: Prüfparameter für Salznebelprüfung

Zusätzlich werden in die Kammer noch Blindproben gegeben, die ähnlich den Proben platziert werden.

Für die Tests wurde zwischen den Parametern Strom und Zeit variiert. Die Stromquelle stellt in diesem Fall ein Netzgerät der Typs TTZ QPX600DP Dual 600W Power Supply dar. Während der Korrosionsbeanspruchung werden die Spannung und die Temperatur

mit gemessen. Für die Aufzeichnung der Daten wurde die Prüfstandssoftware PUMA verwendet. Zur Verbindung zwischen Temperatursensor, Spannungsabgriff und Software wird eine F-FEM (Fast-Front End Module) Box verwendet.

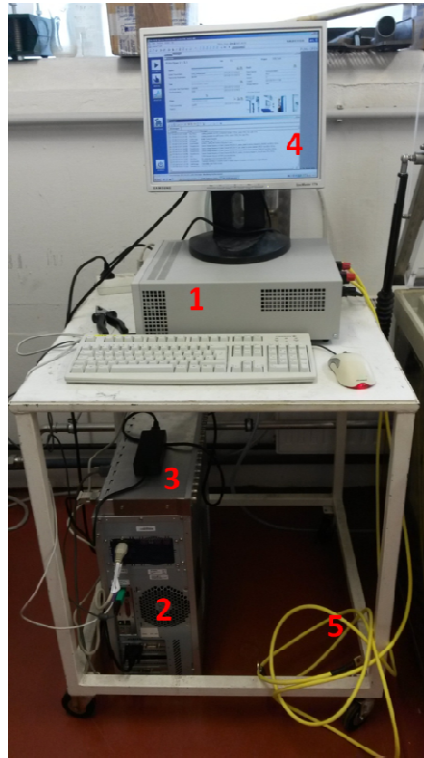


Abbildung 8: 1) Netzgerät 2) PUMA-Rechner 3) F-FEM Box 4) Monitor 5) Kabel zur Messvorrichtung

Wenn alle Parameter überprüft wurden, die Messvorrichtung, ein Auffanggefäß und die Blindproben in der Truhe platziert sind, kann der Deckel geschlossen, und mit der Salznebelprüfung begonnen werden. Vom Netzgerät fließt Strom während der gesamten Testdauer über die Clinchverbindungen. Durch korrosive Beeinträchtigung kann der Spannungsabfall über das System den eingestellten Wert überschreiten, was dazu führt, dass die Stromstärke bis auf null absinkt. Der Spannungswert ist eine Art Abschaltparameter. Beispiel: 1 Ampere und 1 Volt sind vom Netzgerät vorgegeben. Es fließt so lange ein Strom von 1 Ampere über die Clinchungen bis der Wert von 1 Volt erreicht ist. Zum Schluss muss die Korrosionskammer mit dem bereits gespeicherten Prüflauf laut Norm DIN EN ISO 9227 gestartet werden.

Referenzproben wurden nur geclincht und bei Raumtemperatur gelagert. Blindproben werden nur einer Salznebelatmosphäre, aber keiner Strombelastung ausgesetzt. Die Clinchungen sind während den Messungen bei 0 Ampere zusätzlich noch in der Messapparatur eingespannt.

Folgende Messungen sind durchgeführt worden:

Messung	Probennummer	Zeit	Strom [A]	Spannung [V]	pH	Auffangmenge[ml]
1	001-006	24h	1	1	7,07	31
Blindproben	007-012	24h	-	-	7,07	30
2	013-018	24h	10	3	7,07	30
3	019-024	24h	5	3	7,07	35
Blindproben	025-030	168h	-	-	7,07	250
4	031-036	168	1	7,5	7,07	250
5	037-042	24	0	0	6,57	37
6	043-048	24	1	5	6,57	43
7	049-054	24	10	5	6,57	41
8	055-060	168h	0	0	6,57	300

Tabelle 3: Liste der durchgeführten Korrosionsmessung unter Salznebel

Für die Nachbehandlung der Proben werden diese nach dem Salznebeltest aus der Messvorrichtung genommen und für ca. 30-60 Minuten getrocknet, um das Entfernen der Korrosionsprodukte zu verhindern. Die Reste der Sprühlösung werden mit destilliertem Wasser gründlich abgespült und dann mit Druckluft vorsichtig abgeblasen.

Im nächsten Schritt werden die Proben fotografiert damit der Unterschied vor und nach der Korrosionsbeanspruchung festhalten wird. Dafür wurde ein 8 Mega Pixel Kamera verwendet.

3.3 Probenpräparation und optische Mikroskopie

Die Querschliffe der Proben wurden mit einer Low Speed Feinsäge Buehler Ltd. ISOMET 11-1180 hergestellt. Zum Schneiden wurde eine Diamanttrennscheibe von Buehler, mit einer Stärke von 0,3mm, verwendet. Die Reihenfolge der Schnittebenen wurde laut Abbildung 9 durchgeführt.

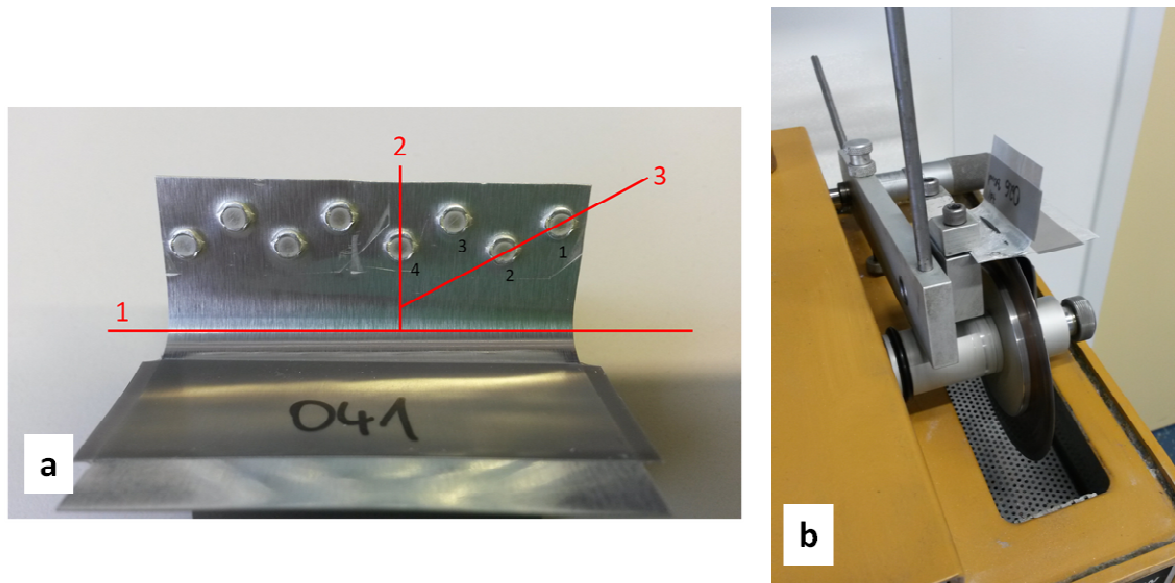


Abbildung 9: a) Schnittebenen für Querschliffpräparation b) Schneiden der Clinchungen mittels Feinsäge

Danach wurden die Proben noch nass mit SiC Schleifpapier der Körnung 2400 und 4000 nachbearbeitet. Bei diesen Schritten war es besonders wichtig die Probe nicht zu fest auf das Schleifpapier zu drücken, um Spaltbildung zwischen den Metallschichten zu verhindern. Anschließend wurde noch gründlich mit Aceton gereinigt.

Die Querschliffe der Clinchungen wurden mit einem optischen Mikroskop untersucht. Dabei handelte es sich um eine Olympus BX60 mit integrierter Kamera, mit Hilfe derer die Fotos aufgenommen wurden. Die Bilder wurden bei Auflicht, einer Helligkeit von 12 und 5-facher Vergrößerung aufgenommen.

3.4 SEM/EDX

Um ein genaueres Bild der Oberflächen beziehungsweise Grenzflächen zu erhalten, wurden Messungen mit einem Sekundärelektronenmikroskop, INCA x-Act, durchgeführt. Als Software für das SEM wurde VegaTC verwendet. Es wurde bei einem Vakuum von $5,1 \cdot 10^{-2}$ Pa gemessen. Der Elektronenstrahl hatte eine Spannung von 20.000 Volt.

Neben den Elektronenstrahlbildern wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auch ein Chemical Mapping der Oberflächen aufgenommen. Um hier aussagekräftige Bilder zu erhalten, wurde von Sekundärelektronendetektion auf back scattered Elektronen umgestellt, und mittels der INCA-Mapping Software Elementverteilungsbilder aufgenommen. Für die bessere Darstellung wurde jedem Element eine Farbe zugewiesen.

3.5 Elektrochemische Tests

Um grundlegende für Korrosionsuntersuchungen wichtige Parameter, wie Korrosionspotenzial des Materials im Elektrolyten, bestimmen zu können wurden ebenfalls Polarisations-tests durchgeführt. Dafür wurde eine elektrochemische Zelle mit einer Drei-Elektroden-Konfiguration verwendet. Dabei wird das zu untersuchende Material als Arbeitselektrode, ein Platin-Gitter als Gegenelektrode und eine Kalomel-Elektrode als Referenzelektrode geschaltet.

Zuerst wird eine 5 Gew.-% Natriumchlorid Lösung hergestellt. Da die Arbeitselektrode kleiner als die Gegenelektrode (20x10mm) sein soll, werden die Stromableiter so in Streifen geschnitten, sodass die effektive Fläche, welche in den Elektrolyten eintaucht, etwa 7x10mm beträgt. Die Gegenelektrode wird gegenüber der Arbeitselektrode platziert. Um die Kalomel-Referenz Elektrode möglichst nahe an der Arbeitselektrode platzieren zu können wird eine Haber-Luggin Kapillare verwendet. Dafür wird eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung hergestellt. Dann wird diese Lösung in die Kapillare gegossen und die Referenzelektrode in die Kapillare gesteckt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich keine Luftbläschen in der Kapillare befinden, da diese das Messergebnis verfälschen können. Die Spitze der Kapillare wird ca. 5mm entfernt von der Arbeitselektrode platziert. Zum Schluss wird der Elektrolyt in die elektrochemische Zelle gefüllt.

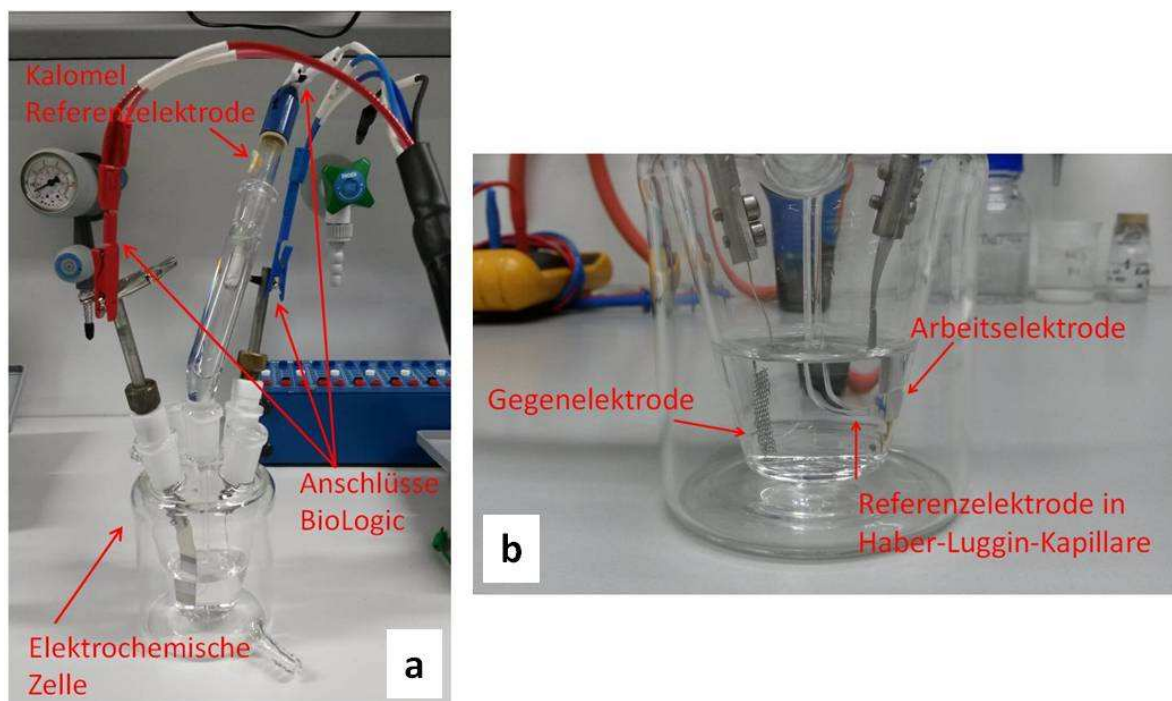


Abbildung 10: a) Elektrochemische Zelle b) Aufbau Elektrodenkonfiguration für Polarisations-test

Die Messungen wurden mit dem Potentiostaten BioLogic VMP3 durchgeführt. Dieser Multichannel-Potentiostat wird für verschiedenste elektrochemische Untersuchungen angewendet, wie zum Beispiel Korrosion, Energy Storage oder fundamentale Elektrochemie. Mit der dazugehörigen Software EC-Lab ist es möglich, die verschiedensten Techniken wie Impedanzspektroskopie, Voltammetrie, Batterien, Korrosion etc., anzuwenden und zu kontrollieren. Für die Korrosionsuntersuchungen wurde die Technik der linearen Polarisation verwendet.

Um nun das Korrosionspotenzial eines der beiden Metalle bestimmen zu können, wird dieses wie in Abbildung 10 beschrieben in einer elektrochemischen Zelle, mit den dazugehörigen Elektroden, verbaut und mit Elektrolyt befüllt. Dann werden die Elektroden mit dem BioLogic verbunden. Zwischen Metall und Elektrolyt stellt sich ein Gleichgewicht, das freie Korrosionspotenzial, ein. Bei Cu ist dies relativ schnell erreicht. Bei Aluminium schwankt dieses Potenzial sehr stark und es stellt sich kaum ein Gleichgewicht ein. Ein Testlauf besteht zuerst aus der Aufnahme des OCV (E_{oc}) und dann aus einer potentiodynamischen Polarisation. Um hier sowohl den anodischen und kathodischen Ast der Polarisationskurven zu erhalten wird bei einem niedrigeren Potenzial ($E_{anf.}$) als dem E_{oc} begonnen und in positive Richtung, bis zu einem positiveren Potenzial (E_{end}), mit einer gewissen Scanrate (dE/dt) polarisiert [10]. Dabei wird der fließende Strom nach einer gewissen Zeiteinheit (t_l) oder Stromeinheit (dI) aufgezeichnet.

Lauf	OCV [min]	dE/dt [mV/s]	$E_{anf.}$ [V]	E_{end} [V]	t_l [s]
Al_LP_cath_an1	5	10	-0,3 vs. E_{oc}	0,3 vs. E_{oc}	0,053
Al_LP_cath_an2	5	10	-0,15 vs. E_{oc}	0,3 vs. E_{oc}	0,137
Al_LP_cath_an3	5	10	-0,3 vs. E_{oc}	0,35 vs. E_{oc}	0,073
Al_LP_cath_an4	2	10	-0,3 vs. E_{oc}	0,35 vs. E_{oc}	0,037

Tabelle 4: Prüfläufe und Parameter für Polarisations tests von Aluminium

Lauf	OCV [min]	dE/dt [mV/s]	E _{anf.} [V]	E _{end} [V]	tI /dI
Cu_LP_cath_an2	5	10	-1 vs.Ref	0,5 vs. Eoc	200 nA
Cu_LP_cath_an3	5	10	-1 vs.Ref	0,5 vs. Eoc	200 nA
Cu_LP_cath_an4	5	10	-0,3 vs.Eoc	0,2 vs.Eoc	0,067s
Cu_LP_cath_an5	2	10	-0,4 vs.Eoc	0,2 vs.Eoc	0,057s
Cu_LP_cath_an6	2	10	-0,4 vs.Eoc	0,2 vs.Eoc	0,047s
Cu_LP_cath_an7	2	10	-0,4 vs.Eoc	0,2 vs.Eoc	0,053s

Tabelle 5: Prüfläufe und Parameter für Polarisations tests von Kupfer

Nachdem die Messungen durchgeführt wurden, muss noch die Größe der Arbeitselektrode mit einbezogen werden, um die Stromdichte zu berechnen. Anschließend kann eine Stromdichte-Potenzial Kurve dargestellt werden. Dazu wird der Logarithmus der Stromdichte auf der y-Achse gegen das Potenzial vs. SCE aufgetragen. Mittels Software kann man einen Tafel-Fit über die kathodische und anodische Teilstromkurve legen. Durch die halblogarithmische Darstellung ist es möglich, die beiden Teilstromkurven linear zu extrapolieren. Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden kann die Austauschstromdichte i_0 und das dazugehörige Korrosionspotenzial abgelesen werden.

Für die Bestimmung des Mischpotenzials werden die Polarisationskurven von Kupfer und Aluminium in ein Diagramm zusammengefügt. Aus dem Schnittpunkt der Kurven kann dann das Mischpotenzial abgelesen werden.

TiO₂ (B)

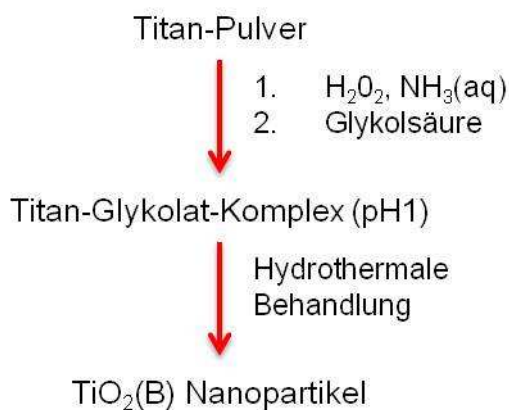
3.6 Synthese

Ansatz A Einwaagen:

	Soll [mmol]	Soll [g oder ml]	Ist [g oder l]
Ti-Pulver (~200mesh)	15	0,718g	0,720g
Glykolsäure 99%	22,5	1,711g	1,725g
H ₂ O ₂ (30%)		70ml	70ml
H ₂ SO ₄ (98%)		3g bzw. 1,63ml	1,83ml
NH ₃ (aq) (32%)		20ml	20ml

Tabelle 6: Einwaagen Synthese TiO₂(B); Ansatz A

Es werden die Ammoniaklösung und das Wasserstoffperoxid in einem Rundkolben vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad wird für 20 Minuten gerührt. Dann wird das Titanpulver zugegeben und bei ca. 0°C für 3 Stunden gerührt. Nach ca. einer Stunde beginnt sich die Reaktionslösung von grau auf dunkelgrün zu verfärben, was mit der Auflösung des Titanpulvers einhergeht. Nach drei Stunden lässt man die nun gelblich gefärbte klare Reaktionslösung auf Raumtemperatur kommen. Anschließend wird die Glykolsäure zugegeben, um einen Titan-Glykolat-Komplex zu erhalten, welcher über Nacht gerührt wird. Zuerst wurde innerhalb von 2 Stunden schrittweise auf 60°C erhitzt und dann für 5 Stunden auf 80°C, um die überschüssige Ammoniaklösung und das Wasserstoffperoxid zu verdampfen. Bei 45°C wurde die zuerst klare Lösung trüb. Nach sieben Stunden hat sich eine gelbe, trübe, leicht gelartige Lösung gebildet bei der ca. 20-30ml abgedampft sind. Nach Zugabe von ca. 20 ml dest. Wasser hatte die Lösung einen pH von 7. Um das Reaktionsgemisch auf pH 1 zu bringen wurden zuerst 1,63ml und dann nochmals 0,2ml Schwefelsäure zugegeben. Die nun ca. 80ml orange-rötlich gefärbte Reaktionslösung wird über Nacht unter Rühren stehen gelassen. Um die gewünschte hydrothermale Synthese durchzuführen, wurde die Lösung, welche über Nacht klar geworden ist, in einen Autoklaven gegeben, abgedichtet, und für ca. 4 Stunden und 30 Minuten bei 160°C erhitzt. Nach Abkühlen des Autoklaven wurden die entstandenen TiO₂-Partikel 5 Mal gewaschen und zentrifugiert (3500U/m, je 3 Minuten), um die restlichen Glykolate zu entfernen.

Abbildung 11: Reaktionsschema $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Nanopartikel Synthese

Über Nacht wurden die Partikel im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Da die Probe noch relativ nass war, bildeten sich 2-3mm große Körner, welche um die restliche Feuchtigkeit noch zu entfernen unter Vakuum bei 80°C für ca. 24 Stunden in einem Büchi getrocknet wurden. Das TiO_2 wurde dann in einem Mörser zerkleinert und nochmals für 3 Tage bei 60°C getrocknet.

Ansatz B Einwaagen:

	Soll [mmol]	Soll [g oder ml]	Ist [g oder l]
Ti-Pulver (~200mesh)	30	1,436g	1,438g
Glykolsäure 99%	45	3,422g	3,430g
H_2O_2 (30%)		140ml	140ml
H_2SO_4 (98%)		6g bzw. 3,26ml	3,9ml
NH_3 (aq) (32%)		40ml	40ml

Tabelle 7: Einwaagen Synthese $\text{TiO}_2(\text{B})$; Ansatz B

Hier wurde der doppelte Ansatz hergestellt. Die Durchführung ist identisch mit der aus Ansatz A.

3.7 XRD

Zur Überprüfung, ob das TiO_2 in der gewünschten (B) Modifikation vorliegt und um die Kristallitgröße bestimmen zu können, wurde eine Röntgendiffraktometriemessung an einem D8 Advance von Bruker durchgeführt. Gemessen wurde bei Raumtemperatur, unter Bragg Brentano Geometrie, bei der Wellenlänge $\text{CuK}\alpha$. Bei Ansatz B wurde in einem Bereich von 10 bis 90 Grad 2 theta mit 10s/step, und bei Ansatz A von 15 bis 90

Grad 2 theta mit 2s/step gemessen. Beim Detektor handelt es sich um einen LYNXEYE. Zur Verfeinerung wird folgende Software verwendet: Rietveld Programme: X-PertHighScorePlus (PANalytical,) Topas (Bruker).

Nach der Messung der Reflexe wird eine Untergrundkorrektur mittels Software durchgeführt. Für die Rietveld Verfeinerung werden die theoretischen Strukturdaten verwendet. Für die Bestimmung der Kristallitgröße wird die Gleichung laut Scherrer verwendet:

$$L = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (3-1)$$

Dabei werden von den Halbwertsbreiten der verfeinerten Reflexe die Halbwertsbreiten des Standards LaB₆ subtrahiert. Unter der Annahme, dass es sich um runde Teilchen handelt und für die Scherrer Konstante K=0,9 angenommen wird, kann die Kristallitgröße von einzelnen Reflexen berechnet werden. Hier wurde die Kristallitgröße bei den Reflexen 15,30,65 und 90 bestimmt.

3.8 Elektrodenpräparation

Für die Elektroden wird jeweils 1g Slurry mit einem bestimmten Verhältnis Binder : Leitruß : Aktivmaterial hergestellt. Dazu wird neben dem synthetisierten Anodenmaterial ein Binder - Kynar 761, Leitruß - SuperC65 und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel benötigt. Zuerst wird der Binder abgewogen, in ein Vial gegeben und mit Lösungsmittel etwas zum Quellen gebracht. Dann wird der Leitruß, Lösungsmittel und Aktivmaterial zugegeben. Zum Schluss wird so viel Lösungsmittel zugegeben um eine honigartige Konsistenz zu erreichen. Der Slurry wird dann über Nacht bei einer Umdrehungsrate von ca. 220U/min am Magnetrührer gerührt.

	Slurry A Verhältnis 10 : 20 : 70	Slurry B Verhältnis 80 : 12 : 8
Binder	0,1g	0,09g
Leitruß	0,2g	0,12g
Aktivmaterial	0,7g	0,8g
Lösungsmittel	2,8ml	2,8ml
Schichtdicke Rakeln	150µm	150µm

Tabelle 8: Mischungsverhältnis Binder : Leitruß : Aktivmaterial; Slurry A und B

Gerakelt wurde auf eine 50µm dicke, beidseitig aufgeraute Cu-Metallfolie von Schlenk. Die Cu-Folie wird durch Unterdruck fixiert, das Aktivmaterial aufgetragen und dann mit einer Rakel bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10mm/sec gerakelt. Anschließend wird die Folie mit dem Aktivmaterial in einem Trockenschrank bei 60°C über Nacht getrocknet.

Beim ersten Versuch mit Slurry A war die Haftung des Aktivmaterials auf der Cu-Folie sehr schlecht. Deshalb wurde der Rest von Slurry A nochmals mit NMP verdünnt und gerakelt. Daraufhin konnte eine bessere Haftung erzielt werden.

Anschließend werden Elektroden mit einem Durchmesser von 1cm ausgestanzt und nochmals über Nacht in einem Büchi bei 60°C getrocknet.

3.9 Bau der Swagelokzelle

Die Anoden werden als Arbeitselektrode geschaltet in einer Swagelokzelle aus Kunststoff verbaut. Dazu muss die Elektrode zuerst gewogen werden, um sich später die C-Raten mittels des Faraday-Gesetzes ausrechnen zu können. Der Zusammenbau erfolgt in einer Glovebox unter Argon-Stickstoff-Atmosphäre <1ppm O₂ und H₂O. In der Zelle wird zuerst die Elektrode platziert, dann werden 2 Separatoren (Whatman, Glass Microfibre Filters, Car No 1821090) in den Raum zwischen Elektrode und Gegenelektrode (metallisches Lithium) gegeben der mit Elektrolyt (LP30, BASF) befeuchtet wird. Die Gegenelektrode (metallisches Lithium) wird mittels einer Feder fixiert. Nach Auffüllen der Swagelokzelle mit Elektrolyt wird die Referenzelektrode verschraubt.

3.10 Zyklisieren

Da die C-Raten, mit denen zyklisiert wird, von der Masse des Aktivmaterials abhängen, müssen diese vor jeder Messung mit einer unterschiedlichen Anode individuell berechnet werden. Durch Subtraktion der durchschnittlichen Masse der Cu-Folie von der Gesamtmasse der Anode erhält man die Schichtmasse die man dann mit dem Faktor 0,7 oder 0,8 multipliziert, je nachdem wie hoch der Prozentsatz an TiO₂ im Slurry ist. Das Faraday-Gesetz wird folgendermaßen verwendet, um die gewünschten Strom bzw. C-Raten zu bestimmen:

$$I(\mu\text{A}) = \frac{m_{\text{aktiv}} \cdot F \cdot n}{M \cdot t} \cdot 10^5 \cdot \text{C-Rate}(1\dots n) \quad (3-2)$$

Zur Zyklisierung der Zellen wurde ebenfalls der Potentiostat BioLogic VMP3 verwendet. Folgende Techniken sind zum Zyklisieren benutzt worden:

- OCV: Open Circuit Voltage. Zur Bestimmung der Leerlaufspannung ohne elektrische Last für 48 Stunden.
- GCPL: Galvanostatic Cycling with Potential Limitation: Diese Technik ermöglicht ein Zyklisieren der Elektrode mit Potenzialbegrenzung bei unterschiedlichen C-Raten. Die Potenzialbegrenzung liegt hier bei 1,0 V im geladenen Zustand und 2,5 V im entladenen Zustand.

Folgende C-Raten sind aufgrund der aktiven Masse (Massenanteil an TiO_2) der Elektrode berechnet und unter Annahme eines einstufigen Interkalationsprozesses für das Zyklisieren verwendet worden.

Elektrode	Aktive Masse [mg]	1C [μA]	5C [mA]	10C [mA]
A3	0,9345	313,470	1,567	3,135
A4	1,2495	419,128	2,096	4,191
B2	2,316	776,871	3,884	7,769

Tabelle 9: C-Raten Anoden A3 bis B2

Die genauen Einstellungen während der Messungen sind dem Anhang zu entnehmen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Korrosion

4.1 Spannungsänderung und Temperaturverlauf

Die Spannungsverläufe sind hier während der korrosiven Belastung mit aufgezeichnet worden, um sich daraus die Widerstandsänderungen über die Zeit berechnen zu können. Da ein konstanter Strom fließt kann man über das Ohm'sche Gesetz $U=R \cdot I$, wobei $I=\text{const}$, aus der Spannung auf den Widerstand rückschließen [38]. Dieser Widerstand über die Stromverbinder ist für die Effizienz in einem Batteriepack sehr wichtig. Deshalb wurde untersucht, ob die Korrosion, die durch den Salznebel hervorgerufen wird, durch den zusätzlichen Stromfluss intensiviert wird.

Ein Nachteil der Methode wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde ist, dass das gesamte Messsystem in der Korrosionstruhe auch der korrosiven Belastung ausgesetzt ist.

Aufgefallen ist, dass das Aluminium, welches zwischen den Kupferschienen eingeklemmt ist, zusätzlich unter Kontaktkorrosion leidet. Diese Tatsache konnte aber nicht vermieden werden, da sonst eine Stromleitung über die Clinchungen nicht möglich gewesen wäre. Um auszuschließen, dass die gesamte auftretende Korrosion nur von der Befestigung an der Messapparatur herrührt, und nicht durch den Strom, der über die Clinchverbindung fließt, wurden die Tests bei 0 Ampere durchgeführt. Hier konnte man aber sehen, dass die dominierenden Faktoren für die auftretende Korrosion Strom und Zeit sind.

Bei den Messungen 2 (10A; 24h), 3 (5A; 24h), 4 (1A; 7d) und 7 (10A; 24h) ist es zu einem Abbruch des Stromflusses gekommen, da der Widerstand über die gesamte Apparatur so groß geworden ist, dass die Spannungsgrenze am Netzgerät erreicht wurde. Eine Ursache dafür ist, dass an der Kontaktstelle Stromleitungsschiene-Aluminium das Aluminium komplett aufgelöst wird. Ab diesem Zeitpunkt kann kein Strom mehr über alle aufgespannten Clinchungen fließen und die Spannungsmessungen sind ab diesem Zeitpunkt nicht mehr repräsentativ. Dies war zum Beispiel bei der Verbindung Al-Al-Cu 7d 1A (siehe Abbildung 16) der Fall. Die Messungen bei 10 Ampere sind nach 20 und 10 Stunden abgebrochen worden. Bei 1 A und sieben Tagen erfolgte ein Abbruch nach 5 Tagen. Trotzdem sind die Proben die vollständigen 24 bzw. 168 Stunden dem Salznebel ausgesetzt gewesen. Manchmal sind die Spannungsaufzeichnungen auch ausgefallen, was auf die korrosive Belastung zurückzuführen ist.

Die einzige Clinchverbindung, bei der schlüssige Spannungsaufzeichnungen verfügbar sind, war die Verbindung Cu-Al-Cu (U4). Das liegt daran, dass es hier zu keiner Korrosion mit den Stromleitungsschienen kommt, weil hier Kupfer auf Kupfer/Nickel geklemmt wird.

Bei den ersten beiden Messungen (Abbildung 12 und Abbildung 14) haben die Spannungsaufzeichnungen gut funktioniert. Wie man an der Skalierung der y-Achse sieht handelt es sich um sehr kleine Spannungsbereiche, die im μV Bereich liegen. Dennoch steigt die Spannung mit der Zeit an. Bei gewissen Spannungsaufzeichnungen ist der Verlauf in eine negative Richtung gegangen und es sind negative Spannungswerte gemessen worden. Um welches Phänomen es sich dabei handelt muss bei weiteren Messungen noch eruiert werden. Hier wird nur die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert betrachtet. Die Temperaturlaufzeichnungen zeigen, dass sich diese bei einem Wert von 35°C , der Prüftemperatur laut Norm DIN EN 9227, einpendelt. Die einzigen Temperaturmessungen bei denen es zu einem Anstieg gekommen ist sind jene bei 10A. Hier wurden bis zu 55°C erreicht, was aber korrosionstechnisch wenig Einfluss hat.

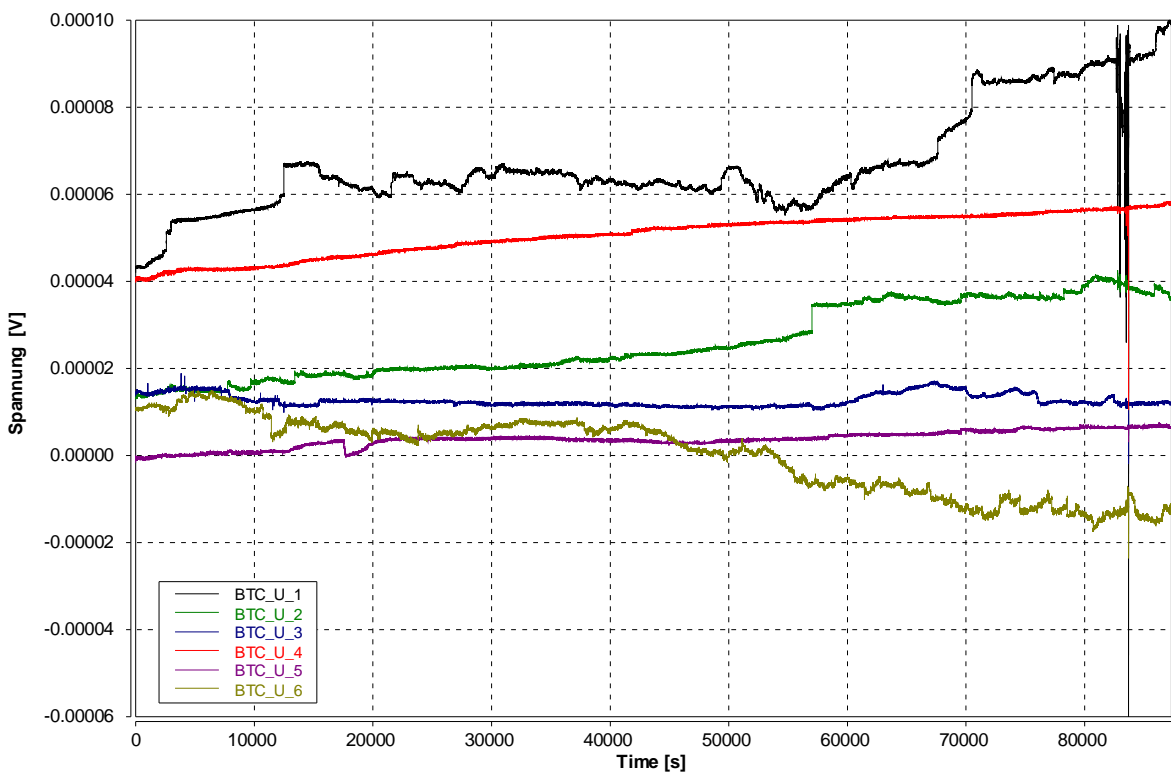


Abbildung 12: Messung 1; Spannungsverlauf 1A 24h

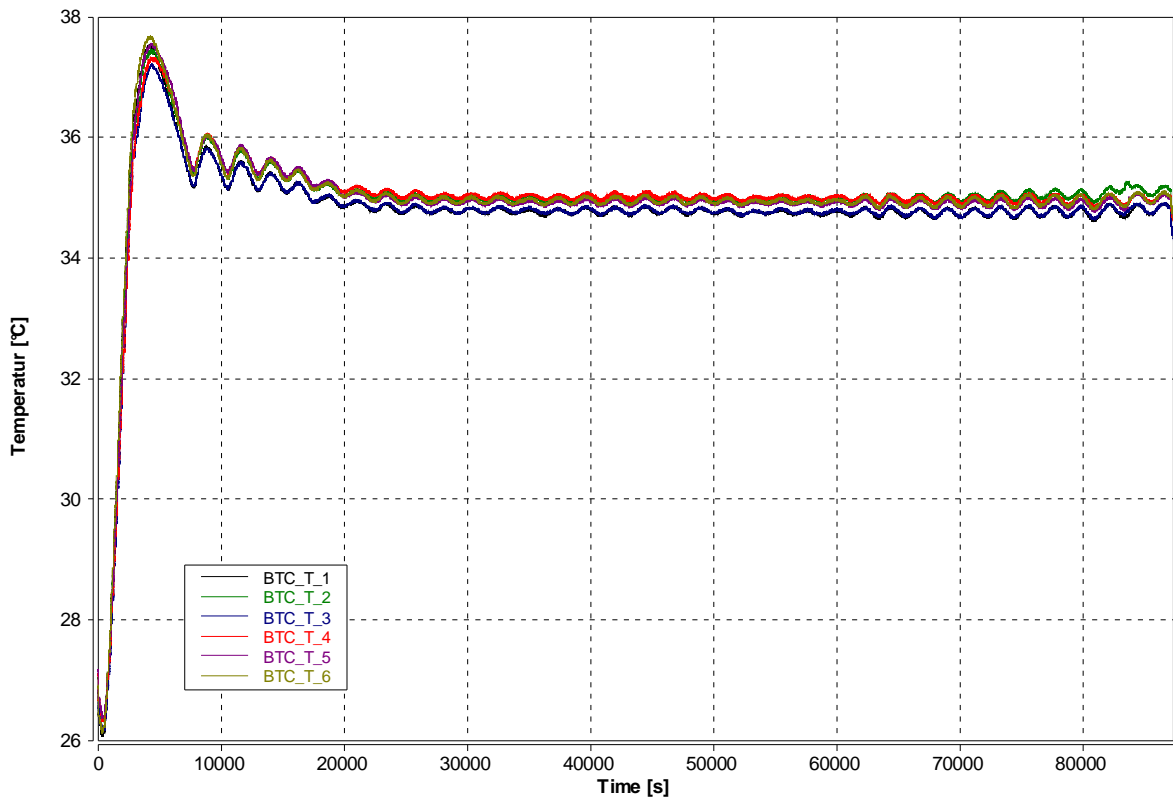


Abbildung 13: Messung 1; Temperaturverlauf 1A 24h

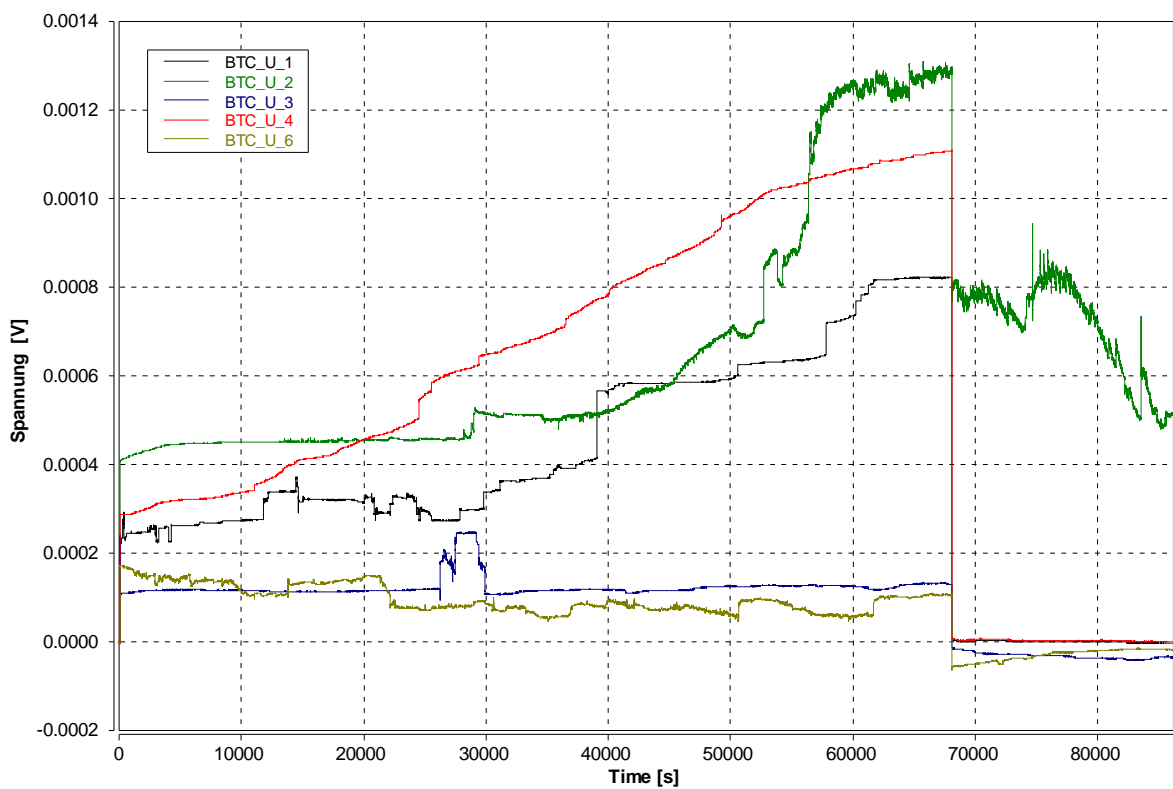


Abbildung 14: Messung 2; Spannungsverlauf 10A 24h

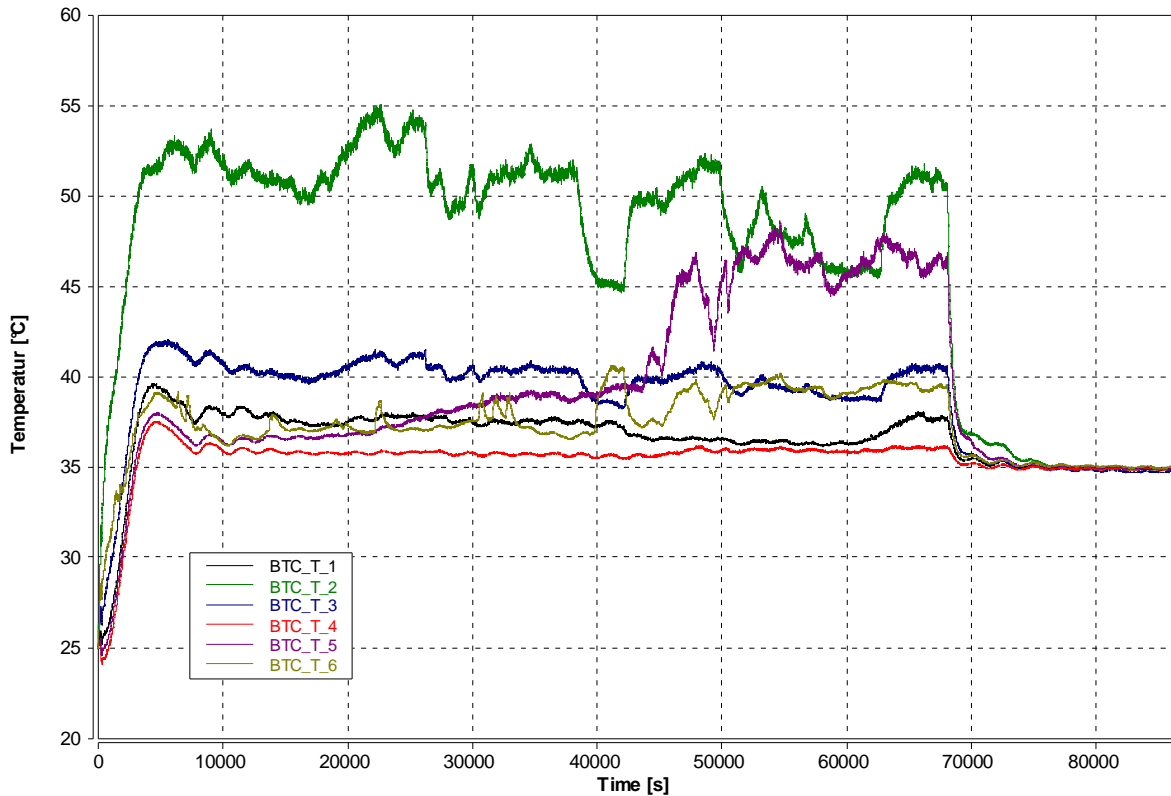


Abbildung 15: Messung 2; Temperaturverlauf 10A 24h

Prinzipiell kann man sagen, dass diese Messungen dazu dienen, Tendenzen aufzuzeigen und keine absoluten Ergebnisse zu generieren, da dies aufgrund der vielen Einflussfaktoren sehr schwierig ist. Der Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die gemessenen Spannungs- und die daraus resultierenden Widerstandsänderungen zu entnehmen. Kein Eintrag bedeutet, dass die Aufzeichnung ab einem bestimmten Zeitpunkt ausgefallen ist. Bei den Messungen die im Vorhinein abgebrochen wurden ist der letzte Wert vor dem Spannungsabfall zur Differenzbildung herangezogen worden.

Messung	Al-Al-Cu U1	Cu-Al-A U2	Al-Cu-Cu U3	Cu-Al-Cu U4	Cu-Cu-Al U5	Al-Cu-Al U6
5: 0A 24h	0-(-0,9)mV	0-90 μ V	0-(-70) μ V	0,2 μ V	0-20mV	0-(-0,5)mV
8: 0A 7d	-	-	-	-2-42 μ V	-	-
1: 1A 24h	40-100 μ V	14-40 μ V	15-12 μ V	40-57 μ V	-0,5-7 μ V	10-(-15) μ V
6: 1A 24h	50-(-200) μ V	0-75mV	20-(-400) μ V	34-90 μ V	-	-
2: 10A 24h	0,23-0,82mV	0,4-1,3mV	0,11-0,13mV	0,3-1,1mV	-	0,17-0,1mV
7: 10A 24h	-	0,8-3mV	0-(-2)mV	0,3-0,5mV	-	-

Tabelle 10: Spannungsänderungen Korrosionstests

Messung	Al-Al-Cu U1	Cu-Al-Al U2	Al-Cu-Cu U3	Cu-Al-Cu U4	Cu-Cu-Al U5	Al-Cu-Al U6
1: 1A 24h	40-100 $\mu\Omega$	14-40 $\mu\Omega$	15-12 $\mu\Omega$	40-57$\mu\Omega$	-0,5-7 $\mu\Omega$	10-(-15) $\mu\Omega$
6: 1A 24h	50-(-200) $\mu\Omega$	0-75m Ω	20-(-400) $\mu\Omega$	34-90$\mu\Omega$	-	-
2:10A 24h	23-82 $\mu\Omega$	40-130 $\mu\Omega$	11-13 $\mu\Omega$	30-110$\mu\Omega$	-	17-10 $\mu\Omega$
7:10A 24h	-	-	-	30-50$\mu\Omega$	-	-

Tabelle 11: Widerstandsänderung Korrosionstests

An dieser Stelle ist es sinnvoll die Verbindung Cu-Al-Cu zu betrachten. Bei 0 Ampere für 24 Stunden pendelt sich die Spannung bei ca. 0,2 μV ein. Wenn die Dauer der Salznebelprüfung auf 7 Tage erhöht wird, steigt die Spannung dementsprechend auf 42 μV an. Bei den Messungen unter Stromfluss kann man sagen, dass je höher der Strom ist, desto höher wird auch der Widerstand über die Zeit. Hier bewegt man sich bei 1 Ampere von ca. 34 bis 90 $\mu\Omega$ und bei 10 Ampere von ca. 30 bis 110 $\mu\Omega$. Bei Messung 2 und 7 ist noch anzumerken, dass diese nur 20 bzw. 10 Stunden unter Stromlast waren, und sich der Widerstand wahrscheinlich noch erhöht hätte.

4.2 Optische Bewertung

Nachdem die Zellverbinder der korrosiven Atmosphäre ausgesetzt waren, wurden diese optisch beurteilt. Danach folgten Betrachtungen über das optische Mikroskop und das SEM. Da es sich bei den Stromableitern um Aluminium, und mit Nickel beschichtetes Kupfer handelt konnte man schon in Vorhinein, durch elektrochemische Tests (siehe 4.4 Elektrochemische Tests – Polarisation), vermuten welches der beiden Metalle unter der Korrosion leiden wird. In diesem Fall ist Aluminium der unedlere Partner. Lochkorrosion war das am häufigsten vorkommende Phänomen. An den Kanten wurde eine Auflösung des Aluminiums beobachtet, und an der Oberfläche bildeten sich oft gräuliche Verfärbungen. Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Verbindungskombinationen verglichen werden.

4.2.1 Clinchverbindungen nach Salznebelprüfung

Hier sieht man, dass beim Aluminium Lochfraß, Verfärbungen und Auflösung an den Kanten auftritt.

Bei den Verfärbungen handelt es sich um eine oberflächige Auflösung des Aluminiums, was sich durch eine gräuliche, matte Erscheinung auf der an sonst metallisch, glänzenden Oberfläche bemerkbar macht. Am häufigsten ist dies bei den Proben die 7 Tage in der Korrosionskammer waren der Fall, egal ob mit oder ohne Strombelastung. Bei den 24 Stunden Proben kommt es auch zu einer leichten Verfärbung, aber durch die kürzere Salznebelbelastung kommt es hier eher zu Lochfraß.

Das hier auftretende Phänomen ist eine Kombination aus atmosphärischer und galvanischer Korrosion die durch Lochfraß sichtbar wird. Die Korrosion wird durch die Potenzialdifferenz zwischen Kupfer als Kathode und Aluminium als Anode im Natriumchlorid-Elektrolyt angetrieben. Die anodische Reaktion ist die Auflösung des Aluminiums. Die kathodische Reaktion ist meist Sauerstoff- oder Wasserstoffreduktion, oder eine Kombination aus beiden [39]. Lochfraß entsteht durch eine beschleunigte, lokale Auflösung des Metalls, was durch einen Zusammenbruch der passiven Schutzschicht an der Metalloberfläche verursacht wird. Dieser Vorgang findet nur in der Anwesenheit aggressiver, anodischer Spezies, wie zum Beispiel Chlorid-Ionen statt [40]. Dabei kommt es zu einer Interaktion der Chlorid-Ionen mit dem passiven Film sobald die Chlorid-Ionen an der Aluminiumoxid Schicht adsorbiert werden. Dieser Prozess ist für die Zerstörung der Oxidschicht verantwortlich [41].

Tendenziell steigt die Lochfraßdichte, bei identer Prüfdauer, je stärker die Strombelastung ist. Ein Grund dafür kann sein, dass neben der Belastung durch chloridhaltigen, wässrigen Elektrolyten der zusätzliche Stromfluss eine Auflösung des Aluminiums fördert. Bei den nicht bestromten Proben kommt es hauptsächlich zu einer Verfärbung zwischen den Clinchpunkten. Bei 1 Ampere und 168 Stunden ist der Lochfraß an der Stelle der Biegung so stark, dass das Aluminium komplett durchtrennt wird. Prinzipiell ist zu beobachten das Aluminium welches nach außen hin direkt in Kontakt mit dem Salznebel kommt am stärksten beschädigt wird, da diese Stellen für die Chlorid-Ionen am besten zugänglich sind. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund warum die Auflösung an den Kanten des Aluminiums besonders gefährdet ist.

Das mit Nickel beschichtete Kupfer leidet kaum unter Korrosion. Dennoch entstehen durch den Salznebel weiße Ablagerungen (siehe Abbildung 19), die nur schwer bis kaum von der Oberfläche abwaschbar sind, weder mit deionisiertem Wasser noch mit Aceton.

Wenn man die beiden parallelen Schaltungen miteinander vergleicht hat die Verbindung Cu-Al-Al optisch nach außen hin etwas weniger unter den Korrosionserscheinungen gelitten als Al-Al-Cu.

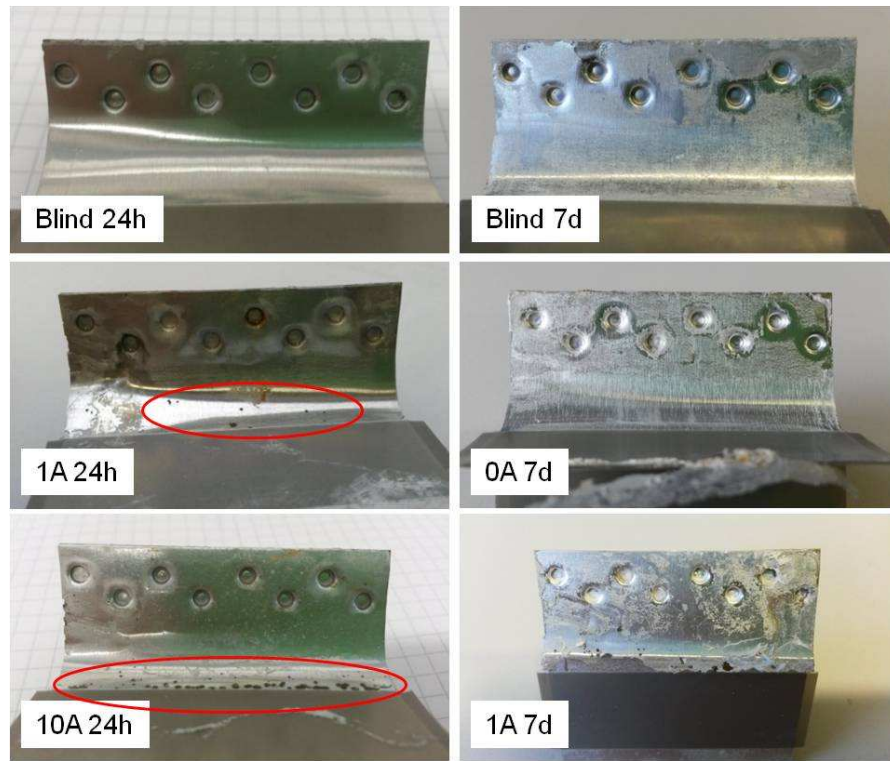


Abbildung 16: Al-Al-Cu

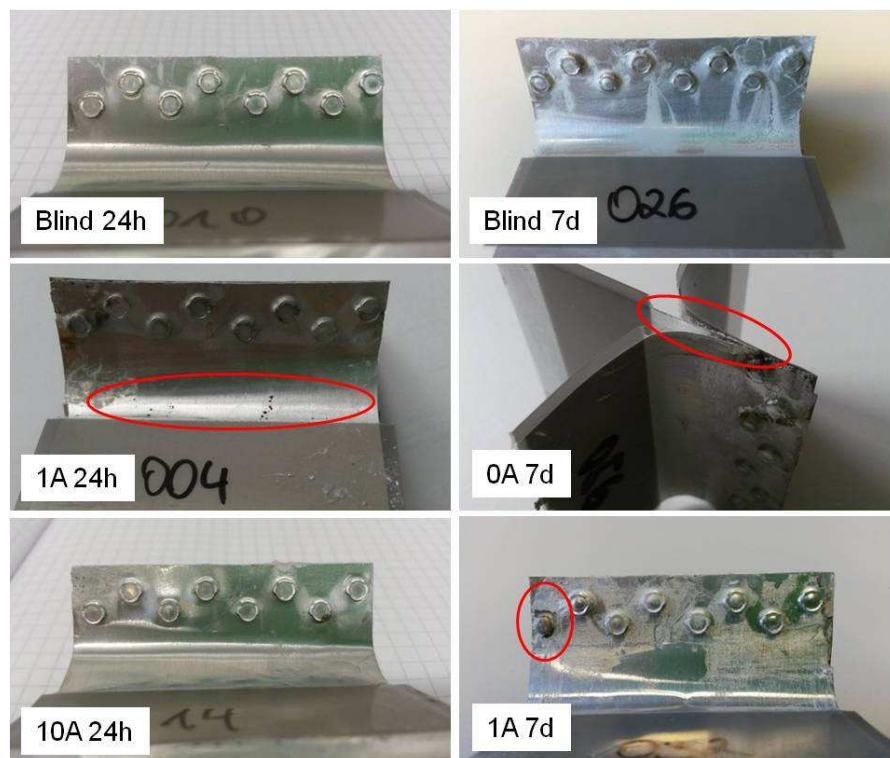


Abbildung 17: Cu-Al-Al

Wenn man die Verbindungen Al-Cu-Cu; Cu-Al-Cu und Cu-Cu-Al für die serielle Schaltung betrachtet, gelten im Prinzip die gleichen Beobachtungen. Die Verbindung Cu-Al-Cu scheint nach außen hin, bis auf die Ablagerungen an der Nickeloberfläche, keine Schäden davongetragen zu haben. Bei genauerer Betrachtung sieht man aber, dass die Auflösung des Aluminiums zwischen den Kupfer-Schichten und an den Kanten besonders groß ist. Wahrscheinlich liegt das daran, dass das Aluminium hier von beiden Seiten mit dem Kupfer in Kontakt ist, und die Angriffsfläche für Kontaktkorrosion somit größer ist.

Die Verbindungen Al-Cu-Cu und Cu-Cu-Al sind von den Korrosionserscheinungen her ähnlich, und wenn man sie in Bezug auf Aluminiumauflösung mit Cu-Al-Cu vergleicht, als besser einzustufen.

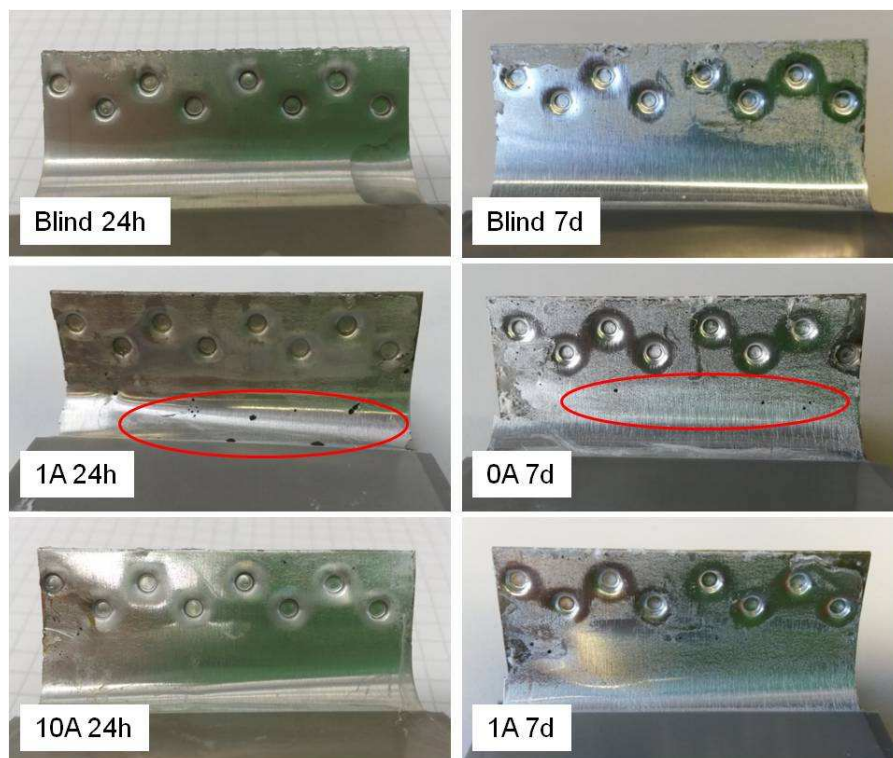


Abbildung 18: Al-Cu-Cu



Abbildung 19: Cu-Al-Cu

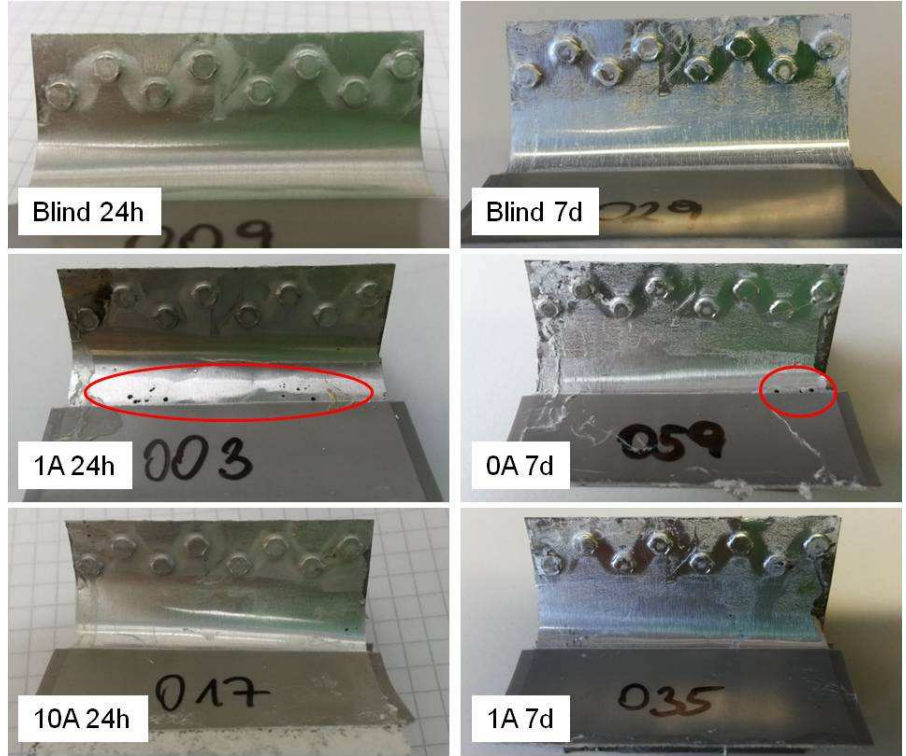


Abbildung 20: Cu-Cu-Al

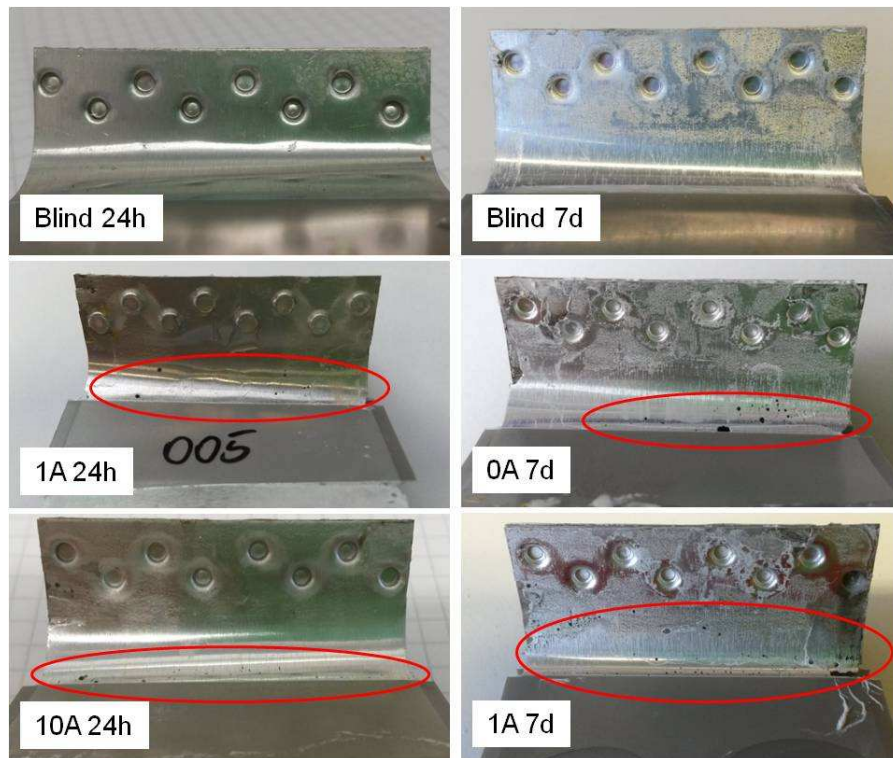


Abbildung 21: Al-Cu-Al

Aufgefallen ist, dass sich an den Biegestellen bzw. Flächen wo die beiden Metalle miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 19 1A 7d) besonders viele Korrosionsprodukte anlagern. Grund dafür kann sein, dass zwischen den Blechen, die an sich nur über die Clinchpunkte miteinander verpresst sind, enge Spalte vorhanden sind, und der chloridhaltige, wässrige Elektrolyt aufgrund des Kapillareffekts besonders gut zwischen die Schichten kriechen kann [42]. Dieser unerwünschte Nebeneffekt, auch Spaltkorrosion genannt, kann unter anderem ein Grund dafür sein, dass es zu einem Anstieg des Widerstandes kommt. Die Leitfähigkeit wird nicht nur über die Clinchpunkte gewährleistet, sondern auch über die Kontaktfläche zwischen den Stromableitern. Wenn es hier nun zu einer Abscheidung von Korrosionsprodukten zwischen den Schichten kommt, können diese mit der Zeit isolierend wirken und den Widerstand erhöhen. In Abbildung 22 ist ein Beispiel für die Ablagerung von Korrosionsprodukten zwischen den Schichten dargestellt. Die Korrosionsprodukte wurden mittels einer EDX Analyse genauer untersucht.

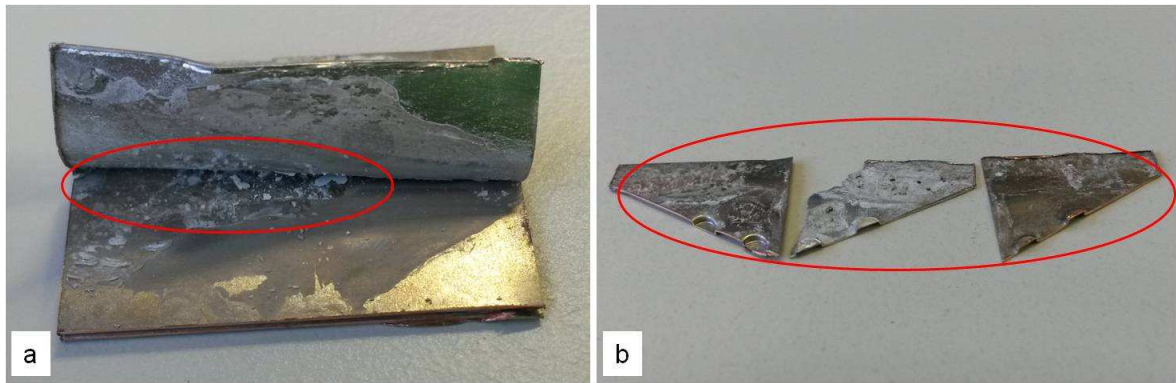


Abbildung 22: Ablagerung von Korrosionsprodukten zwischen den Schichten: a) Al-Cu-Cu; 1A 7d
b) Cu-Al-Cu; 1A 7d

Um die Ergebnisse der rein optischen Begutachtungen zusammenfassen zu können, sind zwei Tabellen erstellt worden. Eine für die Bewertung der Korrosion nach dem Auftreten von Lochfraß und Auflösung des Aluminiums, und eine für die Häufigkeit des Auftretens von Korrosionsprodukten zwischen den Metallschichten. Die Begriffe leicht, mittel, stark werden für Tabelle 12 folgendermaßen definiert:

- Leicht: leichte Verfärbung um die Clinchpunkte
- Mittel: Verfärbung Aluminium und leichter Lochfraß
- Stark: Starke Verfärbung und/oder starker Lochfraß

Messung	Al-Al-Cu	Cu-Al-Al	Al-Cu-Cu	Cu-Al-Cu	Cu-Cu-Al	Al-Cu-Al
Blind 24h	-	-	-	leicht	-	-
5: 0A 24h	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht
1: 1A 24h	Mittel	mittel	mittel	leicht	mittel	mittel
2: 10A 24h	stark	leicht	leicht	mittel	leicht- mittel	mittel
Blind 7d	leicht	-	mittel	stark	leicht	leicht
8: 0A 7d	leicht	leicht	mittel	stark	mittel	stark
4: 1A 7d	Sehr stark	mittel	mittel	stark	Mittel	stark

Tabelle 12: Korrosionsbewertung nach Lochfraß und Verfärbung von Aluminium

Messung	Al-Al-Cu	Cu-Al-Al	Al-Cu-Cu	Cu-Al-Cu	Cu-Cu-Al	Al-Cu-Al
Blind 24h	-	-	-	-	-	-
5: 0A 24h	leicht	-	-	-	leicht	-
1: 1A 24h	-	leicht	-	-	-	-
2: 10A 24h	-	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht
Blind 7d	-	-	leicht	mittel	leicht	-
8: 0A 7d	-	mittel	mittel	mittel	mittel	mittel
4: 1A 7d	mittel	leicht	mittel	mittel	leicht	stark

Tabelle 13: Häufigkeit Korrosionsprodukte zwischen den Metallschichten

Die einzige Art in der das mit Nickel beschichtete Kupfer unter Korrosion gelitten hat, ist in Form von grünen Korrosionsprodukten bei den folgenden vier Proben sichtbar.

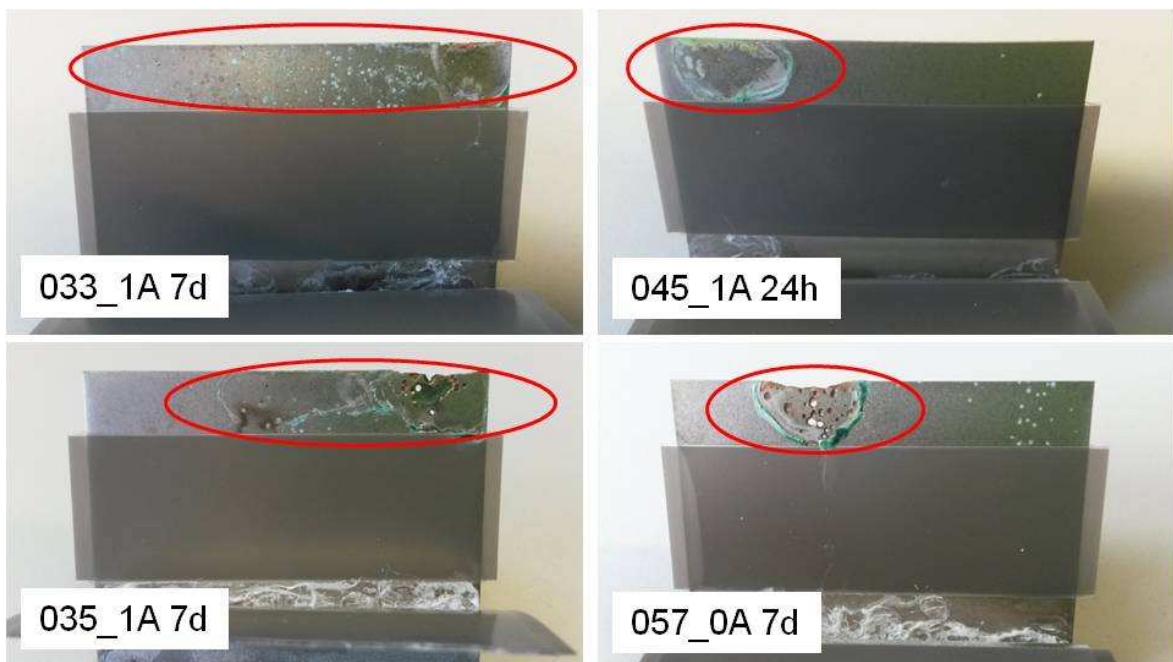


Abbildung 23: Grüne Korrosionsprodukte

Sowohl bei Nickel als auch bei Kupfer kann es zu örtlicher Korrosion kommen, welche hier zum Beispiel durch Grübchenbildung und Lochfraß sichtbar wird. Ursachen dafür könnten Ablagerung von Fremdkörpern sein, die sich unter ruhenden Bedingungen an der Oberfläche ansammeln. In neutralen, chloridhaltigen Lösungen kann Nickelchlorid entstehen, welches in Nickelhydroxid bzw. basische Verbindungen übergeht [31]. Was die

Proben gemeinsam haben ist, dass die Korrosion von den Kanten ausgegangen ist, die Salznebelbelastung bei drei von vieren 168 Stunden, und die Proben entweder Cu-Cu-Al oder Al-Cu-Cu waren.

4.2.2 Optische Mikroskopie

Um besser feststellen zu können, was zwischen den Schichten passiert, wurden Querschnitte präpariert. Anhand derer kann man gut sehen wo etwaige Schwachstellen dieser Verbindungstechnik sind. Oft findet Lochfraß, oder die Auflösung des Aluminiums, an den Biegestellen des Clinchpunktes, zwischen der Kupfer/Nickel- und Aluminium-Schicht statt. Theoretisch kann dies durch den Prozess des Clinchens passieren. Durch die Verformung und Verhakung der Bleche ineinander kann es zu einer Verletzung der korrosionshemmenden Schutzschichten, wie Aluminiumoxid und Nickel, kommen. Bei manchen Bildern ist eine rötliche Verfärbung des Kupfers sichtbar. Dabei handelt es sich vermutlich um oxidierte Oberflächen, die sich zwischen Probenpräparation und optischer Mikroskopie gebildet haben.

4.2.2.1 Parallele Schaltung

Al-Al-Cu

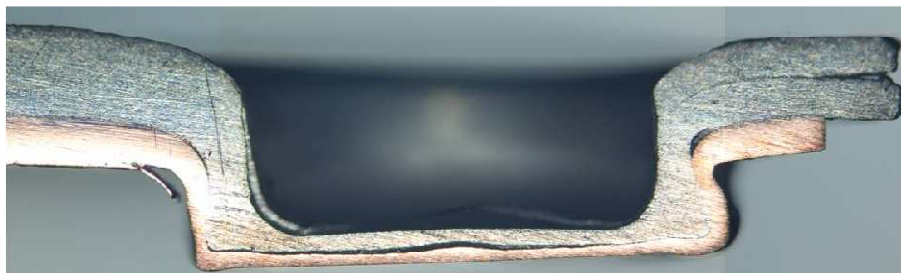


Abbildung 24: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Al-Al-Cu

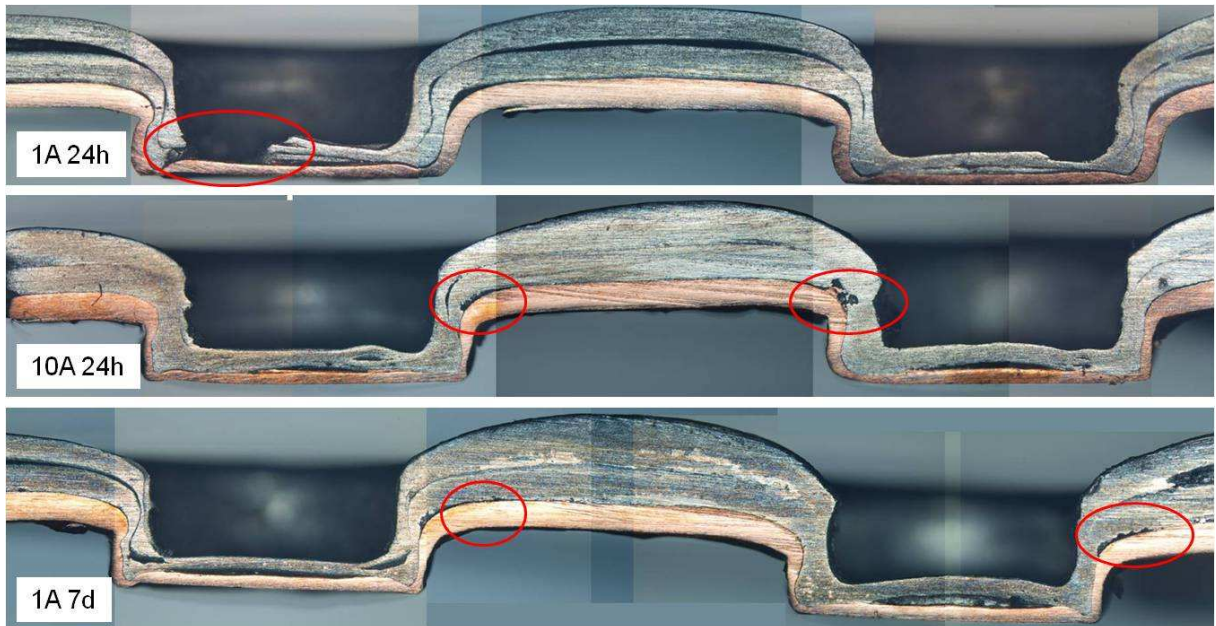


Abbildung 25: Querschliffe der Verbindung Al-Al-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer

Bei Verbindung Al-Al-Cu kommt es hauptsächlich an den Biegestellen zu einer Auflösung des Aluminiums. Durch den Schleifprozess ist es bei der Probe 1A 24h (Abbildung 25) zu einem kleinen Ausbruch des Aluminiums gekommen. Ansonsten ist aufgefallen, dass nur die Probe bei 10A Lochfraß (rechter roter Kreis) aufweist.

Bei Cu-Al-Al kommt es seltener zu einer Auflösung an den Biegestellen. Bei 1A und 7d ist das Aluminium durch den chloridhaltigen, wässrigen Elektrolyten oberflächlich schon sehr geschädigt, wodurch es leichter zu Rissen kommen kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Dauer des Salznebels zu einer erhöhten Auflösung an den Grenzflächen führt. Bei Strömen von 10 Ampere tritt bevorzugt Lochfraß auf.

Cu-Al-Al

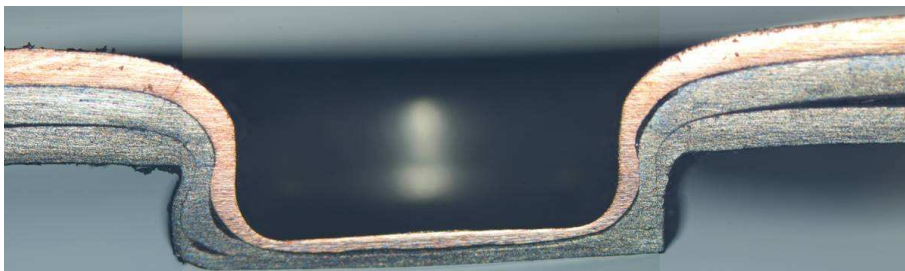


Abbildung 26: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Cu-Al-Al

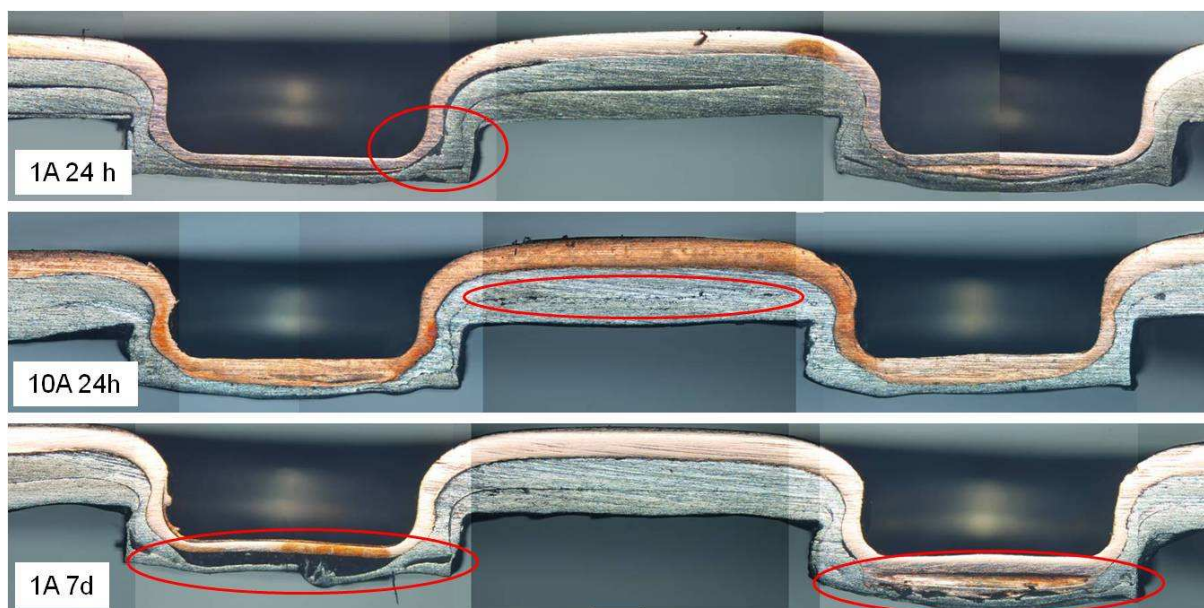


Abbildung 27: Querschliffe der Verbindung Cu-Al-Al bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer

4.2.2.2 Serielle Schaltung

Al-Cu-Cu



Abbildung 28: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Al-Cu-Cu

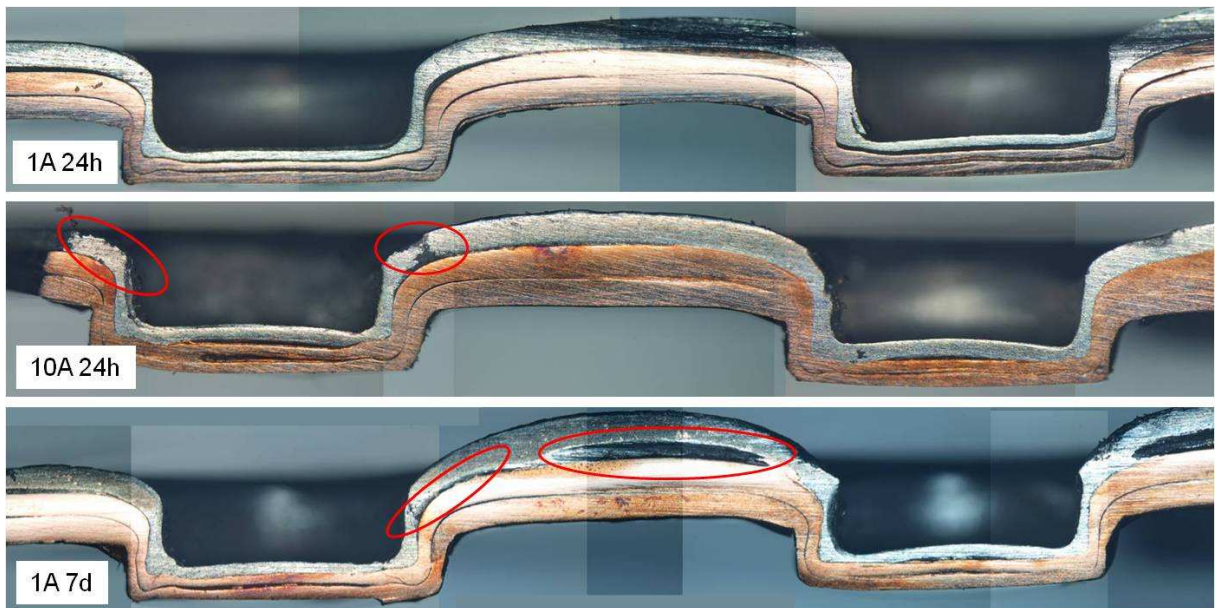


Abbildung 29: Querschliffe der Verbindung Al-Cu-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer

Bei den seriellen Schaltungen sind die gleichen Phänomene sichtbar. Die Verbindungen Al-Cu-Cu und Cu-Cu-Al sind als gleichwertig einzustufen. Bei der Verbindung Cu-Al-Cu leidet das Aluminium besonders unter Auflösung. Vor allem bei der Belastung von 168 Stunden (Abbildung 32) kann man sehen, dass sich die Proben zwischen Blind, 0A und 1 Ampere nicht sonderlich voneinander unterscheiden. Das Aluminium ist zwar nach außen hin, vor direkten Kontakt mit dem Salznebel geschützt, dafür ist die Kontaktfläche mit dem Kupfer doppelt so groß wie bei allen anderen Verbindungen. Dazu kommt, dass bei dieser Blechreihenfolge aufgrund der höheren Fließspannung des Kupfers kein idealer Hinterschnitt ausgebildet wird. Dadurch können sich Zwischenräume bilden. Zusätzlich hat der chloridhaltige, wässrige Elektrolyt länger Zeit durch den Kapillareffekt in die Zwischenräume zu kriechen. Bei den 24h Proben (Abbildung 31) ist die Auflösung nicht so drastisch, nimmt aber mit der Strombelastung zu.

Cu-Al-Cu



Abbildung 30: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Cu-Al-Cu

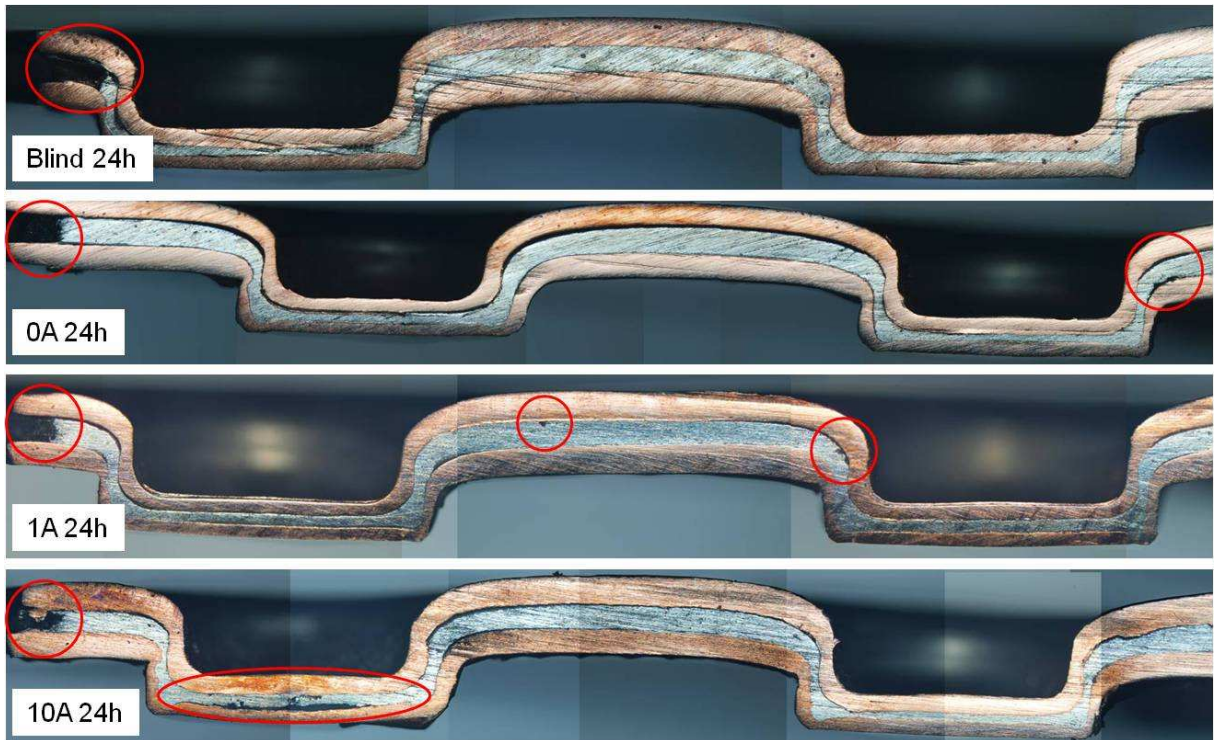


Abbildung 31: Querschliffe der Verbindung Cu-Al-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und 24 Stunden Salznebeldauer

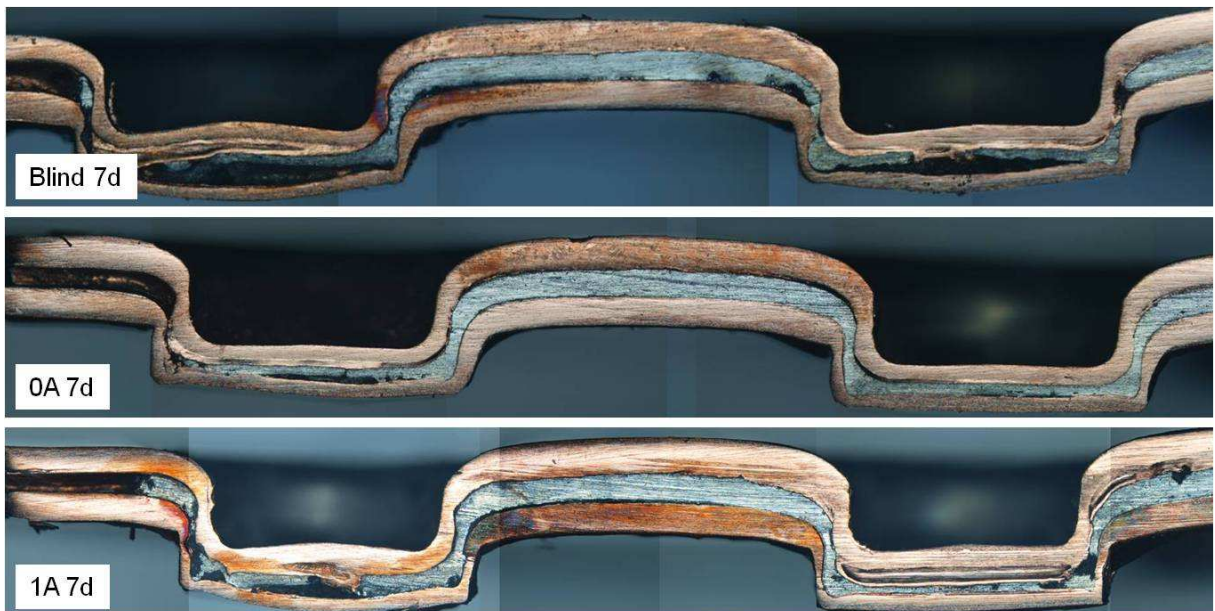


Abbildung 32: Querschliffe der Verbindung Cu-Al-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und 168 Stunden Salznebeldauer

Cu-Cu-Al

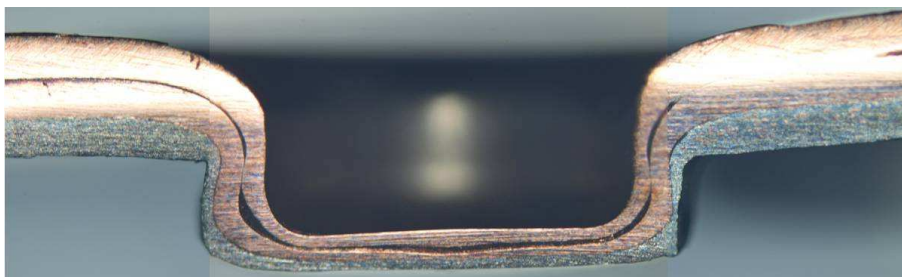


Abbildung 33: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Cu-Cu-Al

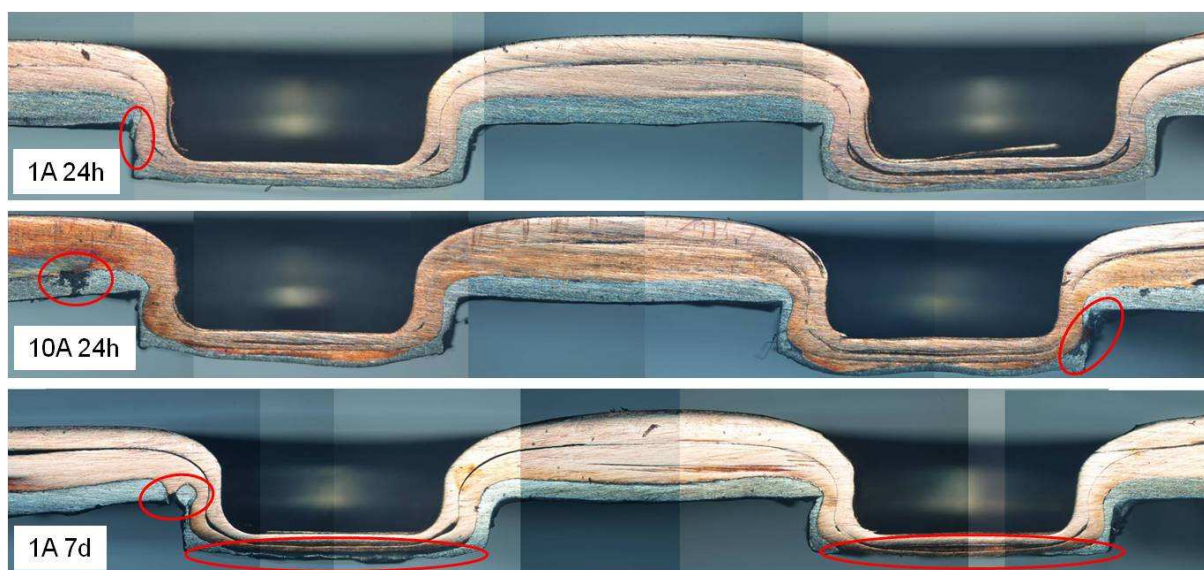


Abbildung 34: Querschliffe der Verbindung Cu-Cu-Al bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer

4.2.2.3 Al-Cu-Al



Abbildung 35: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Al-Cu-Al

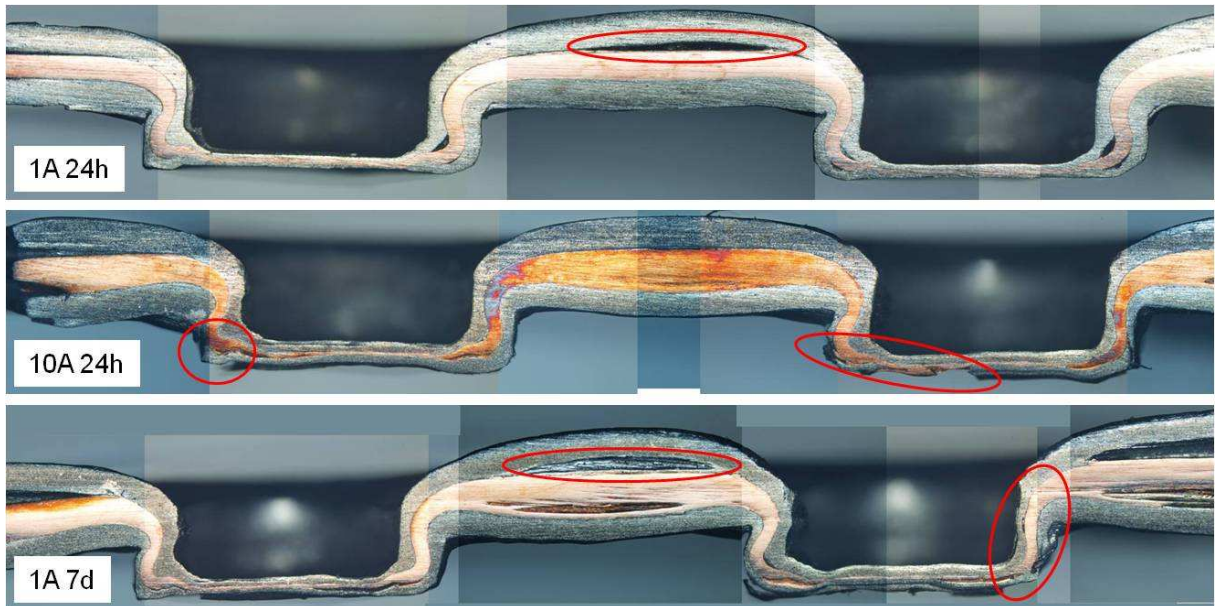


Abbildung 36: Querschliffe der Verbindung Al-Cu-Al bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer

Bei der Probe Al-Cu-Al wird das Aluminium durch die Ausdünnung oberflächlich besonders leicht aufgelöst bzw. geschädigt. Auch hier sind Spalte zwischen den Blechen sichtbar, an denen sich Korrosionsprodukte anlagern.

4.3 Sekundärelektronenmikroskopie und EDX

4.3.1 Elektronenmikroskopie der Aluminiumoberflächen

In Abbildung 37 ist ein Elementverteilungsbild einer Aluminiumoberfläche, welches zwischen zwei Kupferblechen eingeschlossen war, und für 24 Stunden mit 1 Ampere belastet wurde, dargestellt. Es handelt sich um einen Bereich der Verfärbungen aufweist. Man erkennt, dass sich oberflächlich Mulden bilden. Durch das Elementverteilungsbild von Aluminium (gelb) ist ersichtlich, dass es in den dunklen Bereichen zu einer Verarmung kommt. Im Vergleich dazu ist genau an diesen dunklen Bereichen eine erhöhte Konzentration an Chlorid (grün) vorhanden. Bei der oberflächlich, matt erscheinenden Verfärbung des Aluminiums handelt es sich also um eine Auflösung die vermutlich von Chlorid-Ionen induziert wird.

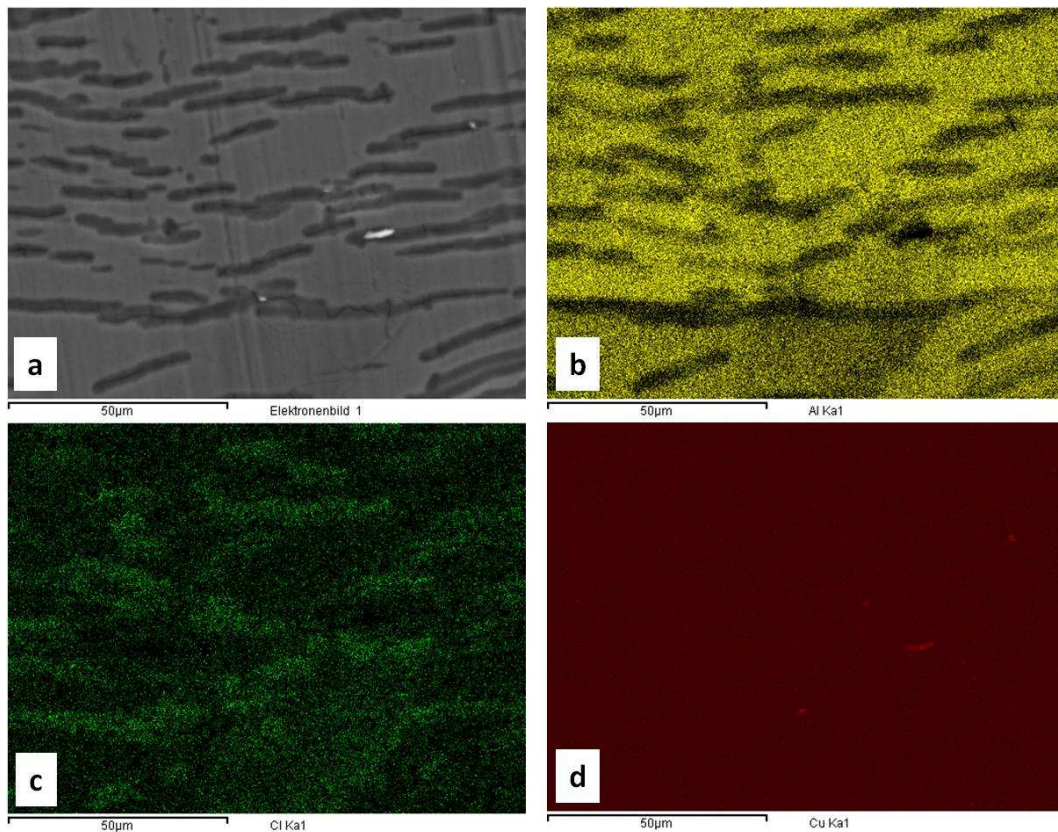
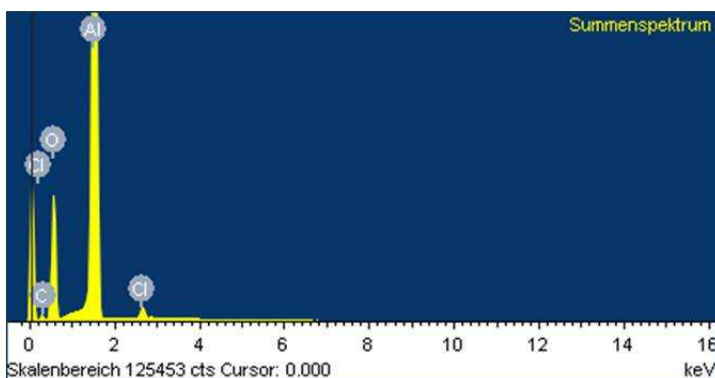


Abbildung 37: Elementverteilungsbilder einer verfarbten Aluminiumoberfläche (Cu-Al-Cu 1A 24h); a) Elektronenbild b) Aluminium c) Chlor d) Kupfer

Das Summenspektrum gibt neben Aluminium und Chlor auch die Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff an. Der Sauerstoff kommt von der schützenden Al_2O_3 Schicht, und der Kohlenstoff ist vermutlich ein Rest vom Schmiermittel, welches während der Querschliffpräparation verwendet wurde. Bezüglich der Massenprozent-Angaben muss man noch anmerken, dass diese bei Sauerstoff und Kohlenstoff nicht quantitativ sind.



Element	Massen%	Atom%
C K	5.54	9.89
O K	27.96	37.46
Al K	65.66	52.15
Cl K	0.83	0.50
Insgesamt	100.00	

Abbildung 38: Summenspektrum und Elementtabelle verfarbte Aluminiumoberfläche (Cu-Al-Cu 1A 24h)

In Abbildung 39 ist ein Elektronenbild der gleichen Probe im Randbereich einer Lochfraßstelle dargestellt. An den Randzonen sind die Mulden, als eine Vorstufe zum Lochfraß, wie in Abbildung 37a, erkennbar. Laut Literatur sind die Löcher mit dem Korrosionsprodukt $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefüllt und erscheinen als sogenannte Ausblühungen. Diese sind in Wasser unlöslich und haften am Lochboden fest, was mit der Zeit zu einer Abschwächung des Lochwachstums führt [42].

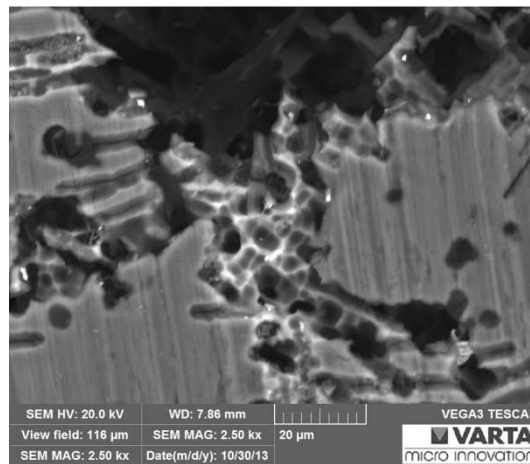


Abbildung 39: Randzone eines Lochfraßpunktes bei der Probe Cu-Al-Cu 1A 24h

4.3.2 Elektronenmikroskopie der Kuper-Nickel Oberfläche

4.3.2.1 Weiße Korrosionsprodukte

Die hier dargestellte Kupfer/Nickel Oberfläche ist von der Menge der Korrosionsprodukte ähnlich derer in Abbildung 22. Es ist gut erkennbar, dass die Nickelschicht intakt ist und sich darauf die Korrosionsprodukte abgeschieden haben. Dabei handelt es sich laut Elementverteilungsbild wahrscheinlich um eine Verbindung aus Aluminium, Sauerstoff und Chlor. Laut Literatur können sich als Korrosionsprodukte von Aluminium in chloridhaltiger Lösung $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ bilden [43]. Dies würde gut mit den erhaltenen Elementverteilungsbildern übereinstimmen. Die Kupferpartikel, und der im Summenspektrum vorhandene Kohlenstoff, sind vermutlich auf die Probenpräparation zurückzuführen.

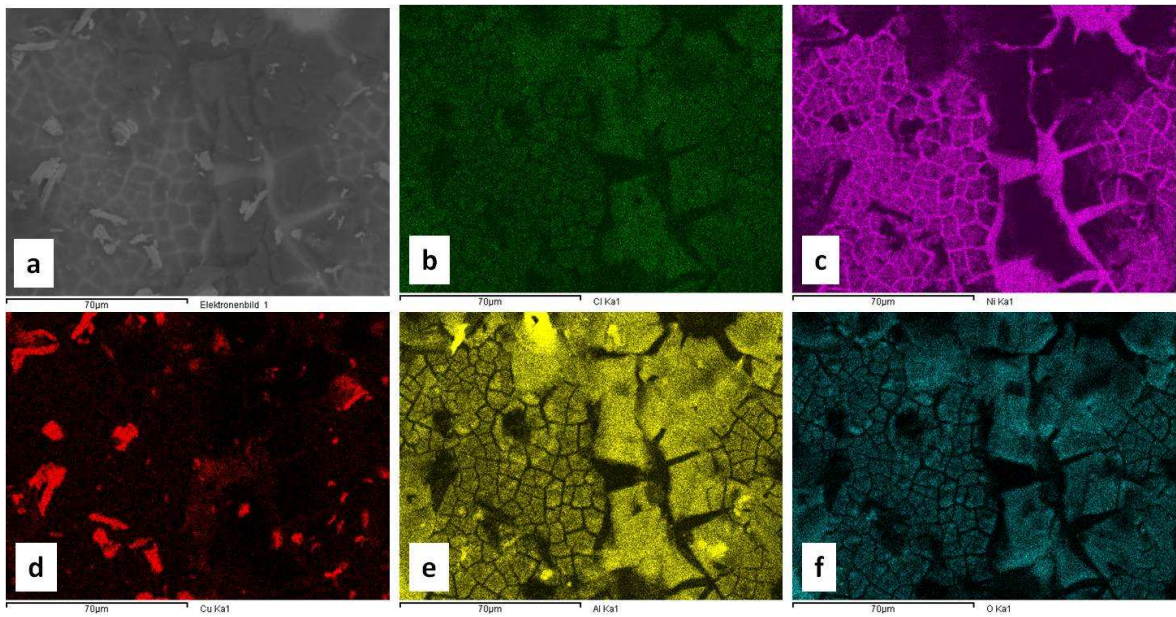
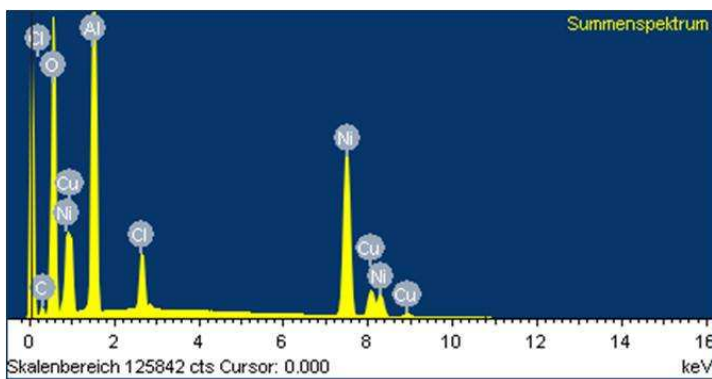


Abbildung 40: Elementverteilungsbilder der Cu/Ni Oberfläche mit Korrosionsprodukten (Cu-Al-Al 1A 24h); a) Elektronenbild b) Chlor c) Nickel d) Kupfer e) Aluminium f) Sauerstoff



Element	Massen%	Atom%
C K	4.78	10.03
O K	33.01	51.95
Al K	21.42	19.99
Cl K	2.61	1.86
Ni K	31.96	13.71
Cu K	6.22	2.46
Insgesamt	100.00	

Abbildung 41: Summenspektrum und Elementtabelle der Korrosionsprodukte auf der Kupfer/Nickel Oberfläche (Cu-Al-Al 1A 24h)

4.3.2.2 Grüne Korrosionsprodukte

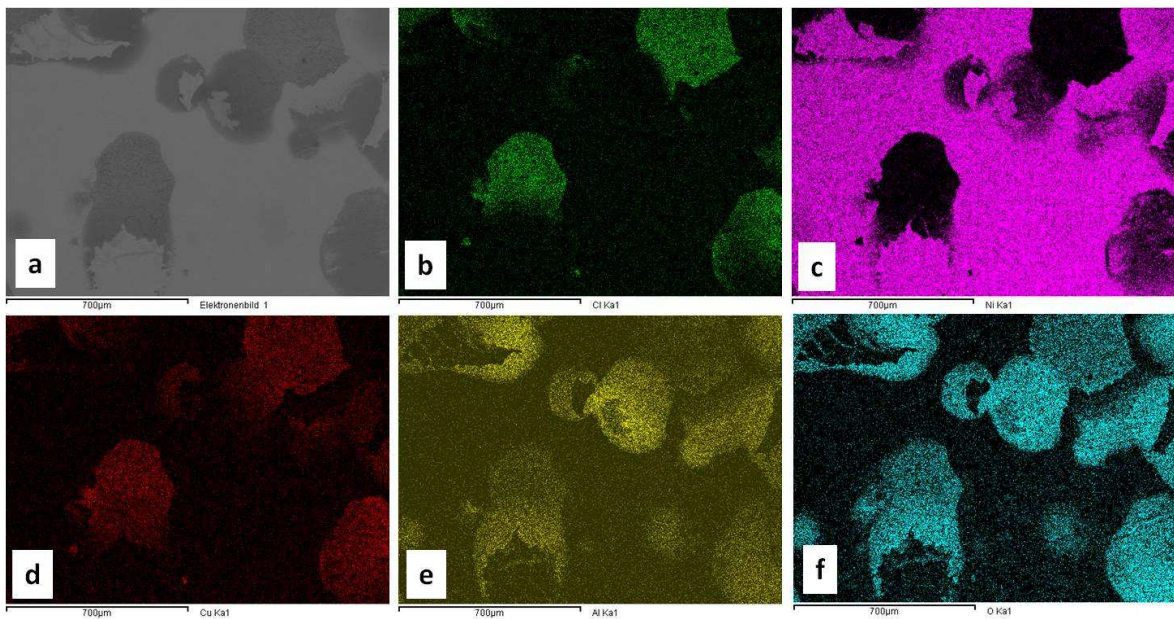


Abbildung 42: Elementverteilungsbilder der Cu/Ni Oberfläche mit grünen Korrosionsprodukten (Al-Cu-Cu 1A 7d); a) Elektronenbild b) Chlor c) Nickel d) Kupfer e) Aluminium f) Sauerstoff

Es ist hier die Oberfläche eines Bereichs mit grünen Korrosionspunkten aufgenommen worden. Hier könnte sich neben ähnlichen Korrosionsverbindungen wie in 4.3.2.1, eine grüne Kupferchlorid Verbindung gebildet haben [44]. Ob sich diese an der Oberfläche abgeschieden hat, oder durch eine Auflösung des Nickels entstanden ist, kann durch die Elementverteilungsbilder nur schwer festgestellt werden. Vermutet wird aber eher letzteres. In manchen Bereichen scheint es so als hätte sich auch eine Kupfer-Aluminium-Sauerstoff-Chlorverbindung gebildet.

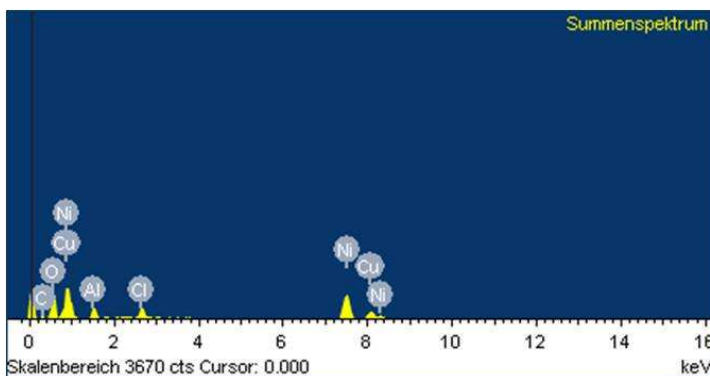


Abbildung 43: Summenspektrum und Elementtabelle der grünen Korrosionsprodukte auf der Kupfer/Nickel Oberfläche (Al-Cu-Cu 1A 7d)

4.4 Elektrochemische Tests – Polarisation

Bei dem mit Nickel beschichteten Kupfer waren die Polarisationstest gut durchführbar, weil diese Metallkombination relativ stabil in NaCl-Lösung ist, und sich das Korrosionspotenzial relativ schnell eingestellt hat.

Beim Aluminium war es sehr schwierig die Polarisationskurven aufzunehmen, da im Vorhinein das Potenzial in der NaCl-Lösung ständig schwankte und während den Messungen ein starkes Rauschen aufgetreten ist.

4.4.1 Kupfer

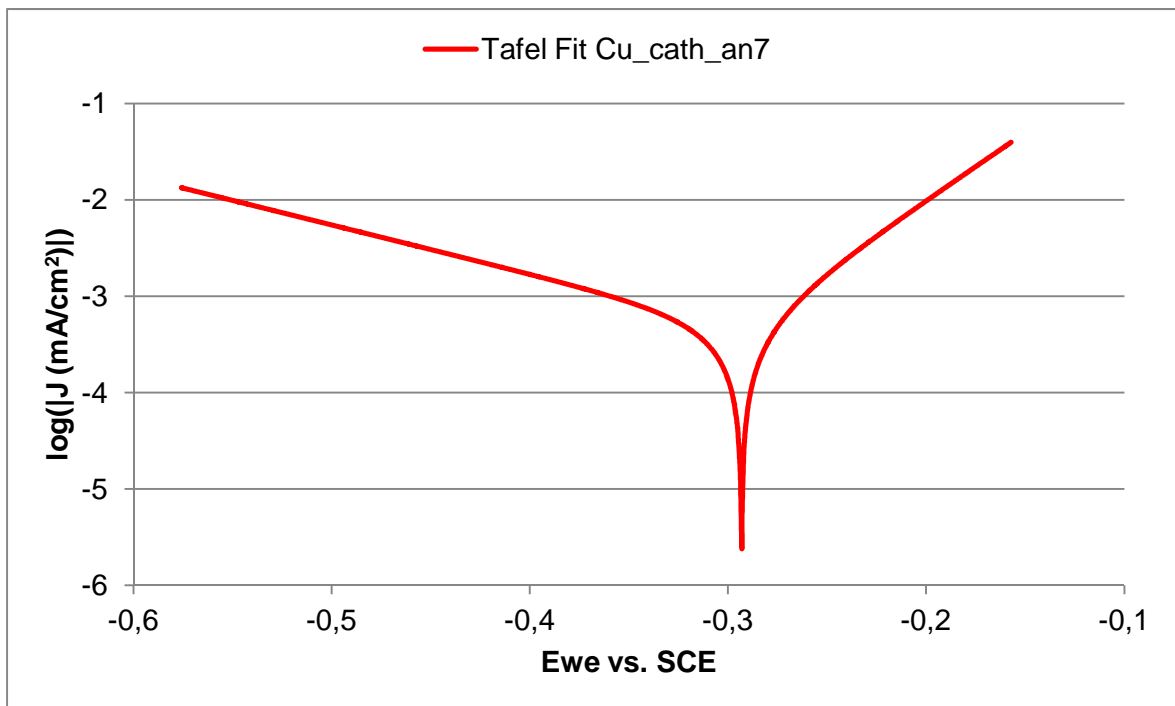


Abbildung 44: Tafel-Fit der Polarisationskurve Cu_cath_an7 in 5%iger NaCl-Lösung

In Abbildung 44 ist der Tafel-Fit der Polarisationskurve Cu_cath_an7 zu sehen. Das Korrosionspotenzial befindet sich bei dieser Messung bei ca. -0,293 V gegen eine gesättigte Kalomel-Referenzelektrode. Beim Tafel-Fit wird der anodische und kathodische Tafel-Bereich, sprich der lineare Bereich der Kurven, zum Korrosionspotenzial extrapoliert. Am Schnittpunkt dieser extrapolierten Geraden ist die anodische Reaktionsrate gleich der kathodischen. Der Wert des Stroms an diesem Punkt ist der Korrosionsstrom i_{corr} , bzw. die Austauschstromdichte i_0 , bei der nach außen hin kein Stromfluss messbar ist. Der Ast, der in negativere Richtung gegenüber dem Korrosionspotenzial geht ist der kathodische Ast, und der in positivere Richtung ist der anodische Ast [9]. Primäres Ziel war die Ermittlung des anodischen und kathodischen

Partners durch die Bestimmung des Korrosionspotenzials in NaCl-Lösung, um eine sogenannte praktische Spannungsreihe zu erhalten.

Für das Kupfer mit Nickel wurde als Mittelwert der Messungen ein Korrosionspotenzial von ca. -290 mV vs. SCE ermittelt. Wenn man diesen Wert mit Literaturdaten für Kupfer in einer 3,5%igen NaCl-Lösung vergleicht liegt dieser bei -240 mV vs. SCE [9]. Die Differenz kommt vermutlich durch die höhere NaCl-Konzentration zustande. Ein weiterer Richtwert wären die Korrosionspotenziale in Meerwasser, die bei Kupfer zwischen -0,3 bis -0,4 V vs. SCE und bei Nickel zwischen -0,1 bis -0,2 V vs. SCE liegen [10]. In diesem Fall liegt der Wert von Kupfer mit Nickelschicht dazwischen. Die Werte für den Korrosionsstrom liegen zwischen ca. 0,250 bis 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Werte beta a und beta c sind die anodischen und kathodischen Steigungen der Tafelgeraden, angegeben als Änderung des Potenzials in einer Dekade [9].

	E_{corr} [mV vs. Ref.]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	beta c [mV]	beta a [mV]
Cu_cath_an3	-282,981	0,718	210,2	69,7
Cu_cath_an4	-293,607	0,258	181,9	66,9
Cu_cath_an5	-291,627	0,383	196,8	67,6
Cu_cath_an6	-291,077	0,475	202,8	72,5
Cu_cath_an7	-293,053	0,486	196,3	71,1
Mittelwert	-290			

Tabelle 14: Tafel-Fit Ergebnisse der Kupferproben in 5%iger NaCl-Lösung

4.4.2 Aluminium

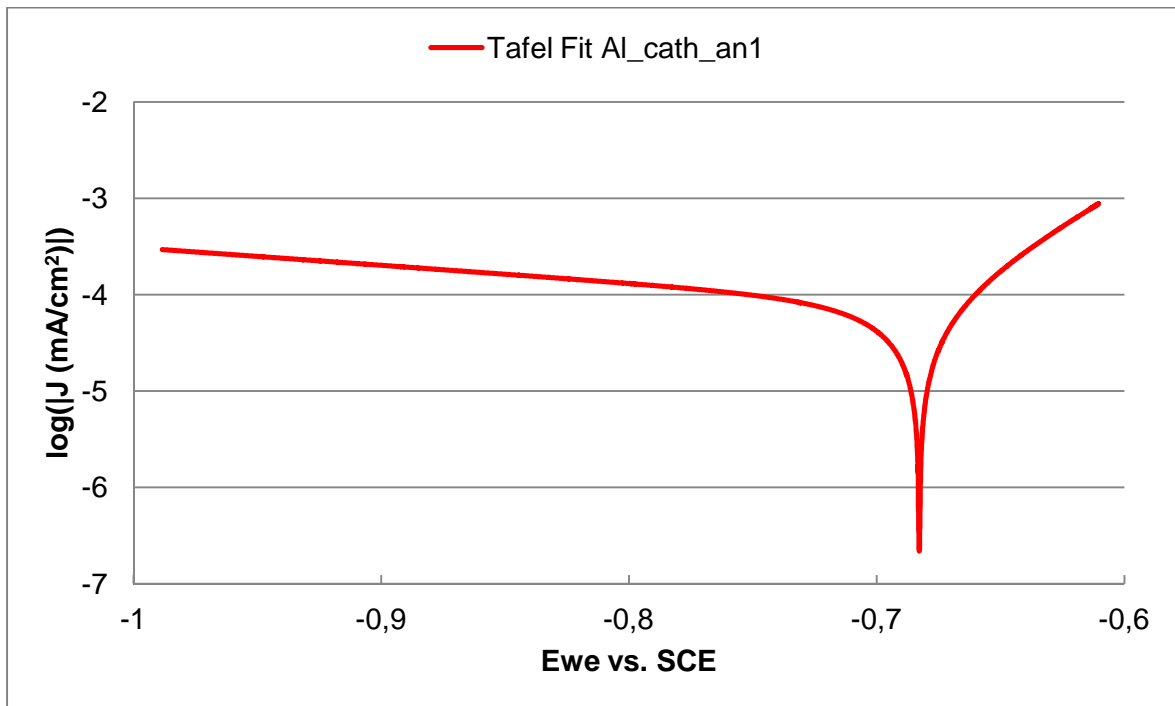


Abbildung 45: Tafel-Fit der Polarisationskurve Al_cath_an1 in 5%iger NaCl-Lösung

	Ecorr [mV vs. Ref.]	Icorr [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	beta c [mV]	beta a [mV]
Al_cath_an1	-682,684	0,080	542,7	67,8
Al_cath_an2	-681,640	0,047	986,4	31,4
Al_cath_an3	-718,956	0,023	315,7	30,5
Al_cath_an4	-679,343	0,023	1005,1	39,7
Mittelwert	-690			

Tabelle 15: Tafel-Fit Ergebnisse der Aluminiumproben in 5%iger NaCl-Lösung

Für Aluminium liegt im Vergleich zu Kupfer/Nickel ein deutlich negativeres Korrosionspotenzial, mit einem Mittelwert von ca. -0,690 V vs. SCE, vor. Die Voraussetzung dafür, dass zwischen den beiden Metallen ein galvanischer Strom fließt ist eine Potenzialdifferenz von mindestens 50 mV [45]. Da diese in diesem Fall bei ca. 400 mV liegt, ist es äußerst wahrscheinlich, dass zwischen diesen beiden ein galvanischer Stromfluss zustande kommt. Dieser Strom verstärkt die Korrosion des Metalls mit dem negativeren Potenzial, währenddessen die Korrosion des positiveren

Metalls unterdrückt wird [10]. Das heißt Aluminium ist bei dieser Materialpaarung, in einer 5%igen NaCl-Lösung, der Partner mit dem negativeren Potenzial, der unter Korrosion leiden wird. Diese Tatsache wurde auch bei den Korrosionstests unter Salznebelatmosphäre deutlich sichtbar. Hier kam es meistens zu Lochkorrosion und zu Auflösung von Aluminium.

4.4.3 Mischpotenzial

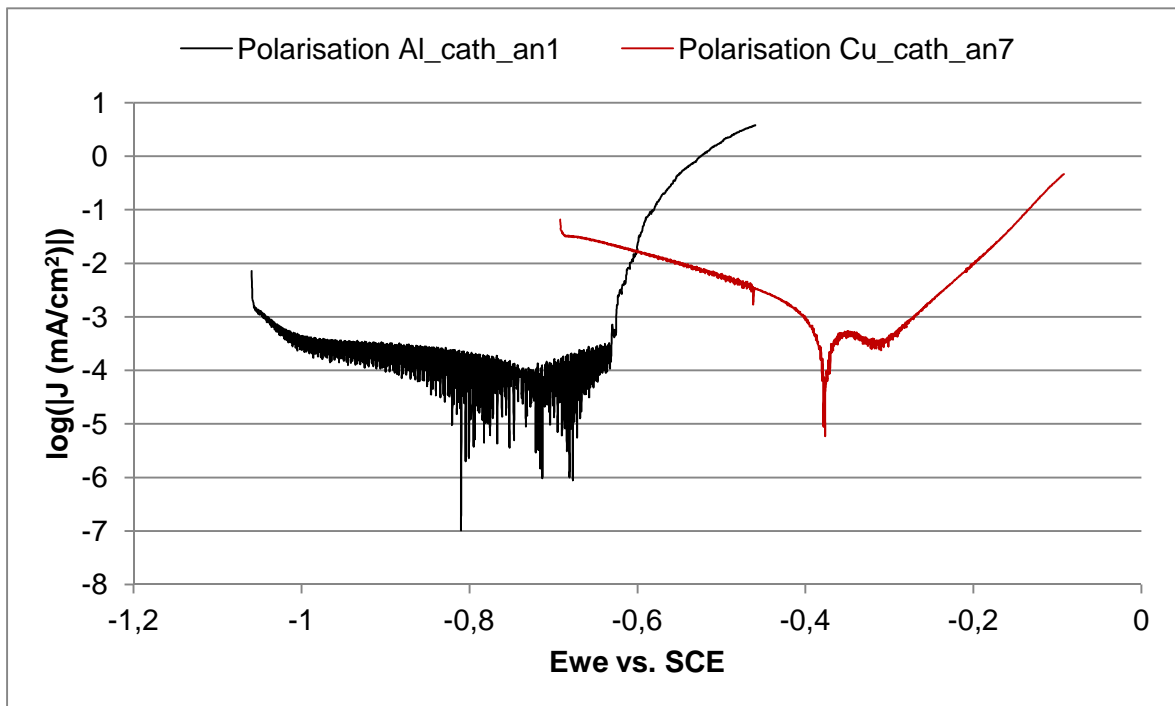


Abbildung 46: Polarisationskurven von Aluminium und Kupfer zu Mischpotenzial-Bestimmung

In Abbildung 46 sind die Original-Polarisationskurven der Proben Al_cath_an1 und Cu_cath_an7 in einem Diagramm dargestellt. Am Schnittpunkt, an dem der anodische Ast des Aluminiums auf den kathodischen Ast des Kupfer/Nickel trifft, liegt das Mischpotenzial, welches zwischen den beiden Korrosionspotenzialen liegt. Der Mittelwert des Mischpotenzials, aller gemessenen Polarisationen, liegt bei ca. -0,6 V vs. SCE.

Über die Lage des Mischpotenzials ϕ_{korr} kann die Korrosionsstromdichte j_{korr} bestimmt werden [46]. Neben den Korrosionspotenzialen der einzelnen Metalle, und deren Mischpotenzial, ist die Korrosionsstromdichte für die Korrosionsgeschwindigkeit ausschlaggebend [45]. Entscheidend ist hierbei die Charakteristik der anodischen und kathodischen Stromdichte-Potenzial-Kurven, da sich bei gleicher Potentialdifferenz die Korrosionsstromdichte, die für den Kontaktkorrosionsangriff bestimmend ist, um mehrere Größenordnungen unterscheiden kann.

Titandioxid (B)

4.5 Röntgendiffraktometrie - XRD

Bei den Rohdaten der XRD Messungen ist aufgefallen, dass der Untergrund sehr groß ist. Grund dafür können amorphe Anteile in der Probe sein. Auf eine genauere Bestimmung, wie groß der amorphe Anteil ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Nach einer Untergrundkorrektur und einer Rietveld-Verfeinerung mit den Literaturdaten [17] wurde festgestellt, dass die Struktur qualitativ übereinstimmt. Das Kristallsystem ist korrekt und die Gitterkonstanten sind passend. Die Intensitäten sind noch verbesserungsfähig, aber für eine grobe Bestimmung der Kristallitgröße ausreichend.

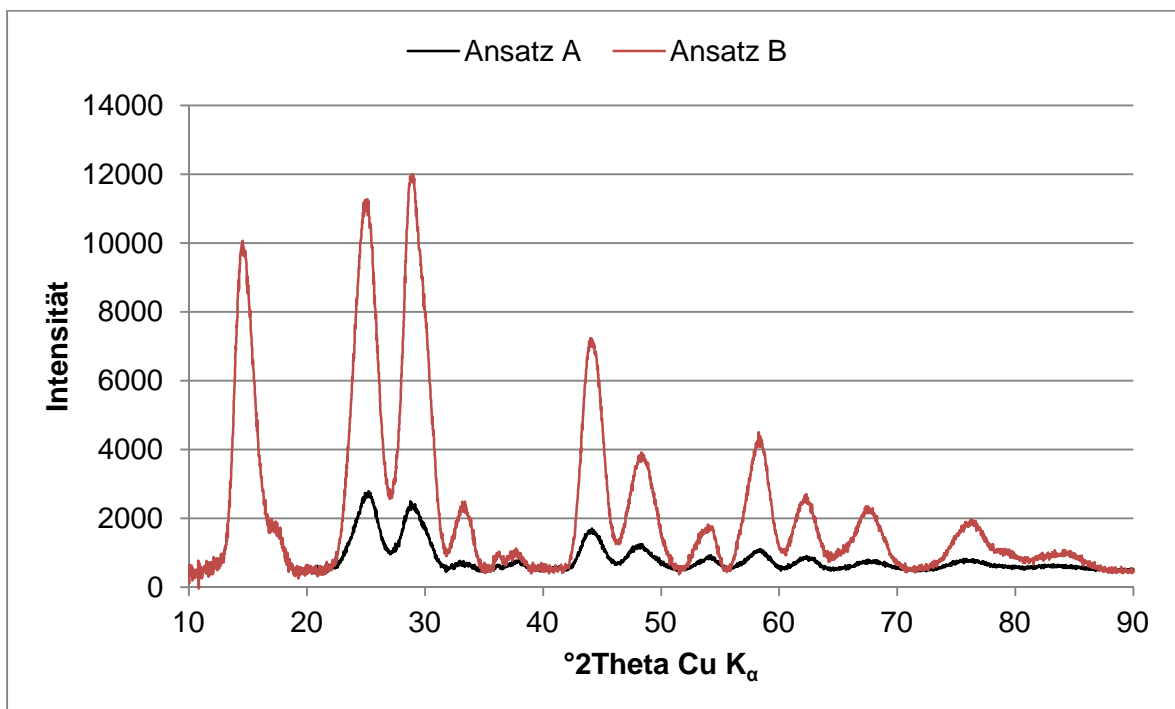


Abbildung 47: XRD Reflexe der synthetisierten $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanopartikel der Ansätze A und B

Wie man in Abbildung 47 sehen kann sind die Intensitäten von Ansatz B höher als bei Ansatz A. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei Ansatz B mit 10s/step gemessen wurde und die Intensitäten somit um den Faktor 5 höher sind. Wenn man diesen Faktor berücksichtigt, sind die Proben beinahe ident. Bei Ansatz A wurde ein Messfehler gemacht, da erst ab 15 $^{\circ}$ Theta gemessen wurde. Des halb ist einer der charakteristischen Reflexe bei ca. 15 $^{\circ}$ Theta nicht sichtbar. Trotzdem ist diese Messung für die Berechnung der Kristallitgrößen herangezogen worden.

Die Probe ist nano-kristallin, was man an der Verbreiterung der Reflexe schnell erkennen kann. Beide Proben liegen in einem Bereich $<10\text{nm}$. Bei Ansatz A haben die Kristallite eine Größe von $4\pm 1\text{nm}$ und bei Ansatz B sind sie etwas größer mit $5\pm 1\text{nm}$. Diese Größenordnung stimmt gut mit bereits vorhandener Literatur überein wo Partikelgrößen von 3-6nm erreicht wurden [33].

4.6 Kapazitätsverlauf

Die Elektroden A3 und A4 beinhalten Aktivmaterial aus dem Ansatz A. Die Gewichtszusammensetzung aus Aktivmaterial : Leitruß : Binder ist 70 : 20 : 10. Abbildung 48 zeigt einen Kurzzeittest mit 100 Zyklen und Abbildung 49 einen Langzeittest mit ca. 1700 Zyklen. Der Langzeittest besteht aus einer Schleife bei der abwechselnd 10 Zyklen mit einer Belastung von 1C, 5C und 10C betrieben werden. Der Verlauf der Kapazitäten im Bezug auf die C-Raten ist bei beiden Tests sehr ähnlich. Bei einer Belastung von 1C wird eine Kapazität von ca. 50 mAh/g erreicht. Bei höheren C-Raten kommt es zu einem Einbruch der Kapazitäten, auf ca. 25 mAh/g bei 5C und ca. 20 mAh/g bei 10C.

Obwohl es zu einem Einbruch der Kapazitäten bei höheren C-Raten kommt, scheint sich das Material über die Dauer gut zu regenerieren. Man sieht, dass sich die Kapazität nach einer 5 und 10C Belastung immer wieder bei ca. 50 mAh/g einpendelt. Am Ende des Langzeittests ist zwar ein Kapazitätsverlust von 10-20% erkennbar, welcher nach 1700 Zyklen aber durchaus akzeptabel ist. Zusätzlich ist aufgefallen dass sich nach dem Auseinanderbau der Zelle grau-schwarze Partikel im Elektrolyt angesammelt haben und sich die Lithium-Gegenelektrode oberflächlich dunkelgrau verfärbt hat. Ab dieser Anzahl von Zyklen ist das ein natürlich vorkommendes Phänomen, welches durch das Hin und Her schieben der Lithium-Ionen verursacht wird. Dabei scheidet sich Lithium in Form von Dendriten auf der Gegenelektrode ab. Die dunkle Färbung ist aufgrund der Partikelgröße erklärbar. Ein Zutreten von Sauerstoff wird ausgeschlossen, da die Referenzelektrode intakt war. Auch die Anode wies rein optisch keine Mängel auf.

Laut Literatur liegen die erste Lade- und Entladekapazitäten bei 322 mAh/g und 247 mAh/g, was auf einen irreversiblen Kapazitätsverlust hindeutet. Die Zykleneffizienz steigt im zweiten Zyklus auf 94% und nach 5 Zyklen auf 98% [21]. Eine Zyklenstabilität konnte auch bei den selbst hergestellten Elektroden beobachtet werden. Nichts desto weniger liegen die Kapazitätswerte weit unter den in der Literatur dargestellten. Die gemessenen Kapazitätswerte liegen bei ca. 20% der Literaturwerte.

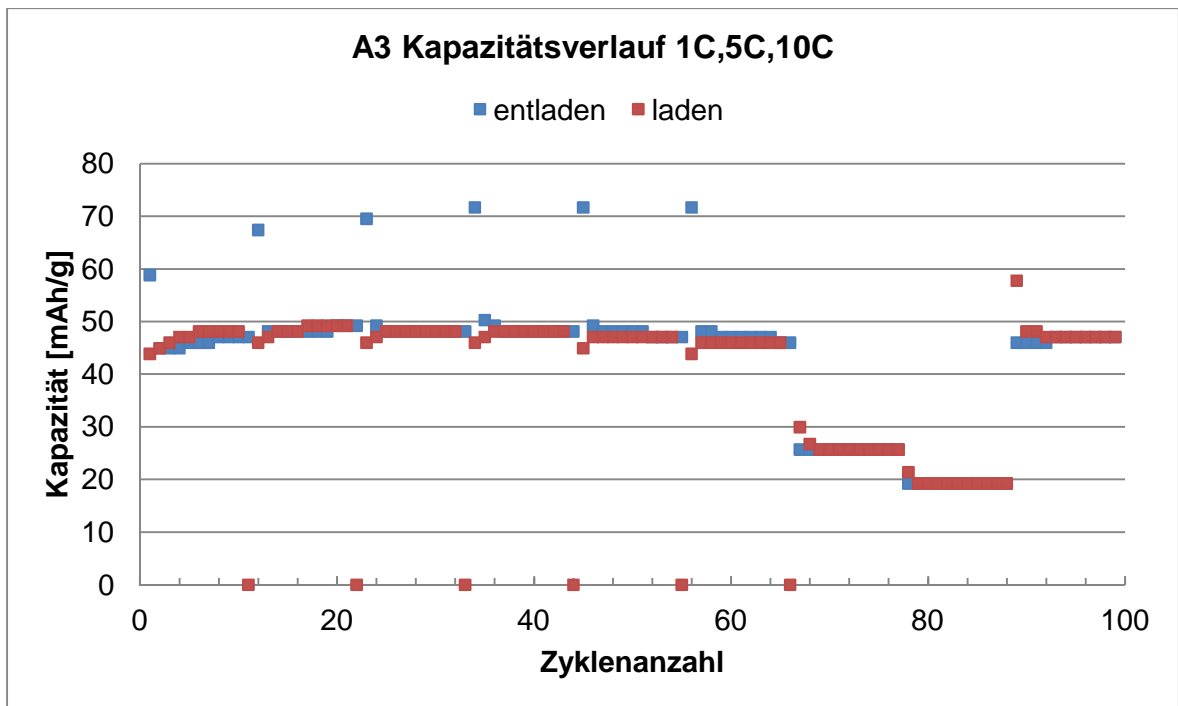


Abbildung 48: Kapazitätsverlauf für Laden und Entladen der Elektrode A3 bei 1C,5C und 10C

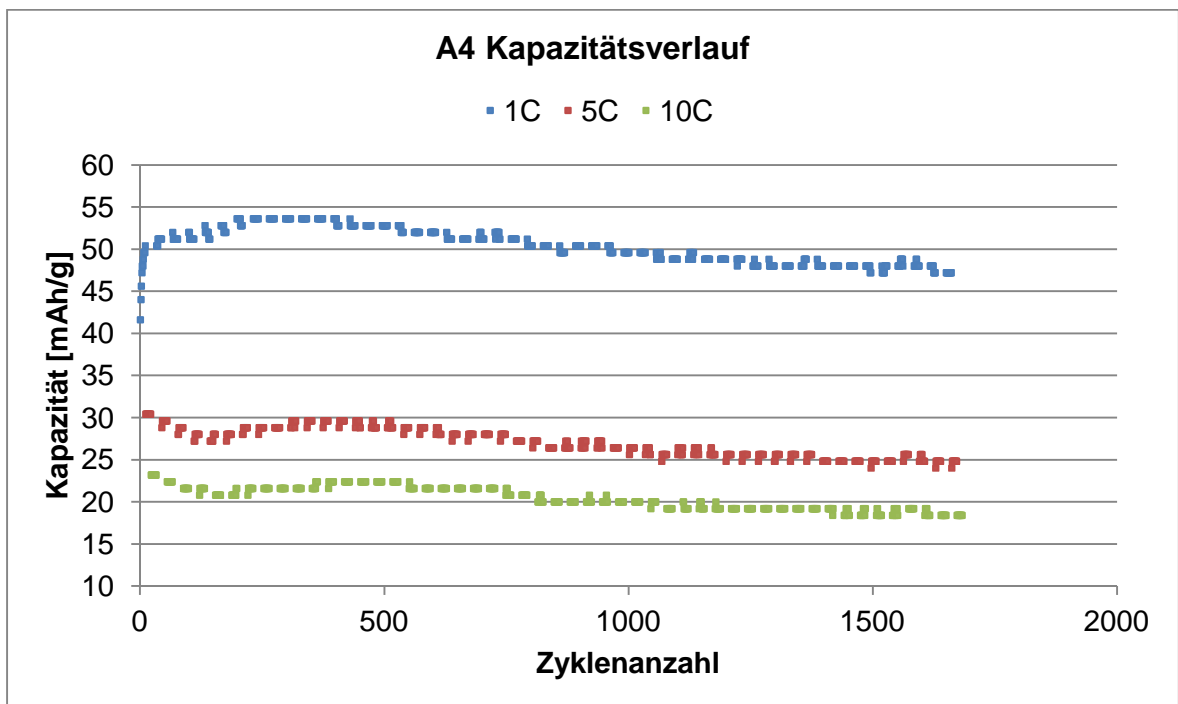


Abbildung 49: Kapazitätsverlauf beim Entladen der Elektrode A4 bei 1C,5C und 10C

Ein Versuch die Kapazität zu erhöhen war die Gewichtszusammensetzung der Elektroden auf 80 : 12 : 8 (Aktivmaterial : Leitruß : Binder) zu ändern. Ziel war es den Masseanteil an

Aktivmaterial bei gleichbleibender Schichtdicke zu erhöhen. Dazu wurde das $\text{TiO}_2(\text{B})$ aus Ansatz B verwendet.

Der Kapazitätsverlauf ist der Abbildung 50 zu entnehmen. Hier sieht man, dass die Verläufe der Kapazitäten ähnlich derer bei A3 und A4 sind, die Kapazitäten aber grundsätzlich um ca. 30% niedriger sind. Auch die prozentuale Abnahme der Kapazität von Anfang bis zum Ende des Tests ist größer.

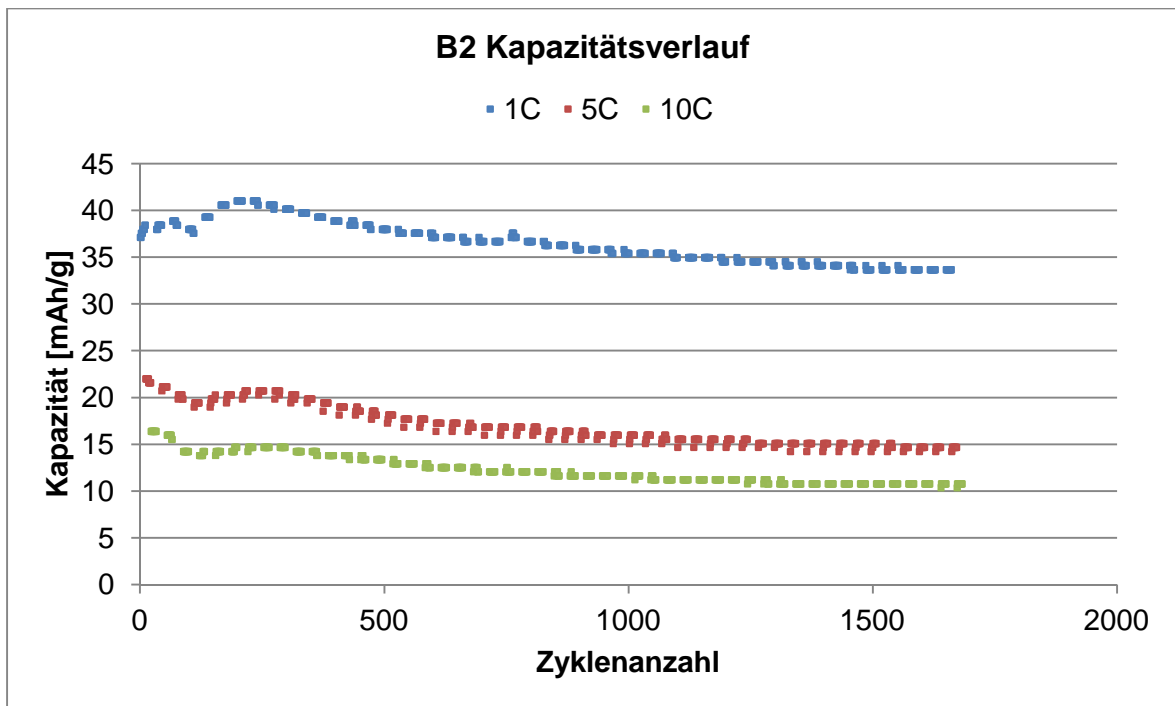


Abbildung 50: Kapazitätsverlauf beim Entladen der Elektrode B2 bei 1C,5C und 10C

Vermutet wird, dass hier die Gewichts zusammensetzung eine Rolle spielt. TiO_2 ist prinzipiell ein nichtleitendes Material. Deshalb muss Leitruß zugegeben werden, um die Ladungen zum Stromableiter hin abtransportieren zu können. Es kann angenommen werden, dass 12% Gewichtsanteil an Leitruß zu wenig, und somit die Leitfähigkeit zum Stromableiter ein limitierender Faktor, war. Ansonsten ist ein Kapazitätsverlust, trotz höherem Anteil an Aktivmaterial, schwer zu erklären.

Im Endeffekt ist durch die Erhöhung des Anteils an Aktivmaterial genau das Gegenteil von dem, was man erreichen wollte, erzielt worden. Um die Ratenfähigkeit der $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Nanopartikel bestimmen zu können muss ein gewisser Prozentsatz an Leitruß beigemischt werden, um zu garantieren, dass die Limitierung vom Aktivmaterial und nicht von der Zusammensetzung der Elektrode beeinflusst wird. 20% Leitruß scheint hier ein guter Wert zu sein, welcher auch in der Literatur angegeben wird [21].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zuverlässigkeit der seriellen und parallelen Verbindung der Stromableiter von Lithium-Ionen Batterien ist für die Effizienz eines Traktionsbatteriepakets sehr wichtig. Deshalb sind die im Zuge der Alterung auftretenden Korrosionserscheinungen, an geclinchten Stromableiter-Zellverbindern, untersucht worden. Die Testbedingungen entsprachen einer Salznebelprüfung laut Norm DIN EN ISO 9227. Zusätzlich ist neben der korrosiven Belastung auch eine Strombelastung auf die Clinchverbindungen ausgeübt worden. Ziel war es herauszufinden, ob, und inwiefern, sich der zusätzliche Stromfluss auf die Korrosionserscheinungen auswirkt und welche Rolle die Dauer der Beanspruchung spielt. Die Tests sind für 24 Stunden bei 0,1,5 und 10 Ampere und 168 Stunden bei 0 und 1 Ampere durchgeführt worden. Dabei wurden die Spannungen und die Temperaturen der Prüflinge gemessen.

Durch die Polarisations tests von den beteiligten Metallen, Aluminium und mit Nickel beschichtetem Kupfer, wurden die freien Korrosionspotenziale in 5 Gew.-% Natriumchloridlösung ermittelt. Diese liegen beim Aluminium bei -0,69 V vs. SCE und bei Kupfer/Nickel bei -0,29 V vs. SCE. Durch das deutlich niedrigere freie Korrosionspotenzial von Aluminium kann man davon ausgehen, dass das Aluminium in der Verbindung mit Kupfer/Nickel unter Korrosion leiden wird. Das Mischpotenzial der Metalle liegt bei -0,6 V vs. SCE.

Diese Tatsache war bei den Salznebeltests deutlich erkennbar. Hier kam es hauptsächlich zu einer Korrosion des Aluminiums, welche durch Lochfraß und Auflösung des Aluminiums sichtbar wurde. Zur oberflächlichen Auflösung, welche als gräuliche Verfärbung aufgetreten ist, kam es hauptsächlich bei den 168 Stunden Tests. Hier hatten die Chlorid-Ionen ausreichend Zeit die schützende Aluminiumoxid-Oberfläche anzugreifen und zu zerstören. Lochfraß ist sowohl bei den 24 als auch bei den 168 Stunden Tests aufgetreten. Die Lochfraßdichte war höher je stärker die Strombelastung war. Die Schädigung der Proben durch Korrosion steigt mit der Dauer der Exposition im Salznebel. Bei gleicher Belastungsdauer nehmen die Korrosionsschäden mit steigendem Stromfluss zu. Kurz gefasst: die Dauer der Einwirkung hat einen gravierenderen Einfluss auf korrosive Beeinträchtigung als die Stromstärke.

Zur Korrosion von Kupfer/Nickel kam es nur vereinzelt. Dies wurde durch grüne Korrosionsprodukte, bei denen es sich wahrscheinlich um Kupferchlorid handelt, und

Lochfraß an den Kanten ersichtlich. Dies ist auf Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche angelagert haben, zurückzuführen.

Durch Clinchen als mechanische Verbindungstechnik sind Spalte zwischen den Clinchpunkten vorhanden. Diese Spalte fördern durch den Kapillareffekt das Eindringen von Elektrolyt in die Zwischenräume, wodurch sich Korrosionsprodukte zwischen den Schichten bilden und ablagern können. Dies kann zu einem Anstieg des Übergangswiderstandes über die Verbindung führen, da nicht nur die Clinchpunkte sondern auch die Kontaktflächen zwischen den Stromableiter-Blechen für die Leitung des Stroms verantwortlich sind. Diese Korrosionsprodukte setzen sich laut EDX aus Sauerstoff, Aluminium und Chlor zusammen und lagern sich auf der Nickeloberfläche ab. Gemäß Vergleichen mit der Literatur liegt eine Mischung aus Al(OH)Cl_2 , $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ und Al(OH)_3 vor.

Bei der Spannungs- bzw. Widerstandsaufzeichnung bewegt man sich bei der Verbindung Cu-Al-Cu, bei einer korrosiven Belastung von 24 Stunden, für 1 Ampere bei ca. 34 bis 90 $\mu\Omega$ und für 10 Ampere bei ca. 30 bis 110 $\mu\Omega$. Bei allen anderen Verbindungen ist es nicht adäquat die Widerstandsänderungen anzugeben, da es aufgrund des Messaufbaus vermutlich zu Kontaktkorrosion gekommen ist, welche die Spannungsaufzeichnung beeinflusst hat.

Wenn man die Verbindungen Al-Al-Cu und Cu-Al-Al, für eine parallelen Schaltung, bezüglich Korrosion miteinander vergleicht sind diese als gleichwertig anzusehen.

Bei den Verbindungen Al-Cu-Cu, Cu-Cu-Al und Cu-Al-Cu sind die ersten beiden ebenfalls als gleichwertig einzustufen. Bei der Verbindung Cu-Al-Cu ist das Aluminium zwar nach außen hin vor direktem Kontakt mit der NaCl-Lösung geschützt, aber durch die Querschliffe ist ersichtlich, dass das Aluminium Auflösung zwischen den Kupfer/Nickel Schichten erfährt. Es kommt durch die größere Grenzfläche zu einer Verstärkung der Auflösung durch galvanische Korrosion. Unter den Gesichtspunkten der vorliegenden Korrosionsuntersuchungen ist Cu-Al-Cu unter den Verbindungen am anfälligsten.

Die durchgeführten Korrosionstests stellen extreme Bedingungen dar. Für die reelle Abschätzung der Korrosionserscheinungen in einem Battery Pack ist es notwendig Überlegungen anzustellen welche korrosiven Bedingungen wirklich vorliegen bzw. wie die maximal zulässigen Extrembedingungen sind. Erst dann kann man einen adäquaten Test entwickeln der aussagekräftige Ergebnisse liefert. Die stellt sich als äußerst schwierig dar, da man noch relativ wenig Erfahrung mit Traktionsbatteriepaketen, bzw. den darin herrschenden Bedingungen hat. Die vorliegenden Analysen zeigen potenziell kritische

Punkte von Traktionsbatterie-Zellverbindern auf, die für Langzeituntersuchungen von besonderem Interesse sind.

Zusätzlich wurde zu den externen Alterungseffekten durch Korrosion auch Titandioxid(B), ein alternatives Anodenmaterial zu Graphit, hergestellt. Die Synthese erfolgte über eine einstufige hydrothermale Behandlung. Diese Art der Nanopartikel-Synthese stellt einen großen Vorteil gegenüber anderen mehrstufigen Synthesen dar, da diese relativ einfach über einen wasserlöslichen Titan-Komplex durchführbar ist. Die erhaltenen Titanoxid(B)-Nanopartikel sind mittels XRD-Messungen charakterisiert worden und hatten eine Partikelgröße von 3 bis 6nm.

Das Aktivmaterial ist zu Elektroden, mit zwei unterschiedlichen Gewichtszusammensetzungen an Aktivmaterial zu Leitruß und Binder, verarbeitet worden. Durch das Zyklisieren der Elektroden wurden die Kapazitäten bei unterschiedlichen C-Raten berechnet.

Bei den Elektroden mit der Zusammensetzung 70 : 20 : 10 wurde bei 1C eine Kapazität von ca. 50 mAh/g erreicht. Bei Belastungen mit 5C und 10C kam es zu einem Kapazitätseinbruch. Die erreichten Kapazitäten bei dieser Gewichtszusammensetzung liegen ca. ein Fünftel untern den theoretischen Werten. Bei den Elektroden mit einem höheren Anteil an Aktivmaterial und niedrigerem Anteil an Leitruß und Binder(80 : 12 : 8), wurden um ca. 30% niedrigere Kapazitäten erreicht. Hier spielt wahrscheinlich der geringere Anteil an Leitruß eine Rolle, da die Ladung nicht an die Stromleiter abtransportiert werden kann, und es so zu einem Kapazitätsverlust kommt. Dennoch war, abgesehen von der niedrigen Kapazität, bei den Langzeittests eine gute Regeneration und Zykleneffizienz der Elektroden bemerkbar.

In weiteren Schritten wäre zu eruieren, warum die Kapazität im Vergleich zu den Literaturdaten relativ gering ist, und wie die Gewichtszusammensetzung der Elektroden optimiert werden kann. Abschließend kann man sagen, dass der Einsatz von Titanoxid Nanopartikeln durchaus eine zukunftssträchtige, sichere und kostengünstigere Alternative zu Graphit wäre, die es wert ist genauer untersucht zu werden.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Scrosati und J. Garche, „Lithium Batteries: Status, prospects and future,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 9, pp. 2419-2430, 2010.
- [2] B. Kennedy, D. Patterson und S. Camilleri, „Use of lithium-ion batteries in electric vehicles,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 90, Nr. 2, pp. 156-162, 2000.
- [3] B. Klein, *Verbindungstechnik*, Vieweg+Teubner, 2009.
- [4] U. Eggers, P. Furrer, A. Müller, S. Mütze, A. Geffert, A. Kröff, G. Kopp, R. Schöneburg, D. Scherzer, O. Hahn, V. Janzen, G. Meschut, T. Olfemann, S. Süllentrop, R. Gadow und L. Gaul, „Werkstoff- und Halbzeugtechnologien für Leichtbau-Anwendungen,“ in s *Leichtbau in der Fahrzeugtechnik*, Springer, 2013, pp. 443-726.
- [5] M. Schneider, K. Kremmer, C. Lämmel, K. Sempf und M. Herrmann, „Galvanic corrosion of metal/ceramic coupling,“ *Corrosion Science*, 2013.
- [6] CEN, Europäisches Komitee für Normung, *Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären-Salznebelprüfung (ISO 9227:2006)*, 2006.
- [7] S. Syed, „ATMOSPHERIC CORROSION OF MATERIALS,“ *Emirates Journal for Engineering Research*, Bd. 11, Nr. 1, pp. 1-24, 2006.
- [8] H. P. Hack, *Galvanic Corrosion Test Methods*, Houston : NACE International, 1993.
- [9] N.G.Thompson, „DC Electrochemical Test Methods,“ in s *Corrosion Testing Made Easy Volume 6*, Houston, NACE International, 1998.
- [10] T. Richardson, B. Cottis, R. Lindsay, S. Lyon, D. Scantlebury, H. Stott und M. Graham, „Galvanic Corrosion,“ in s *Shreir's Corrosion, Fourth Edition Volume 2: Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation*, Elsevier, pp. 828-856.
- [11] J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D. E. Peebles, J. A. Ohlhausen und W. R. Cieslak, „Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 2, pp. 448-456, 1999.

- [12] S. Zhang und T. Jow, „Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 109, p. 458–464, 2002.
- [13] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer, 2013.
- [14] S. W. Oh, S.-H. Park und Y.-K. Sun, „Hydrothermal synthesis of nano-sized anatase TiO₂ powders for lithium secondary anode materials,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 161, p. 1314–1318, 2006.
- [15] M. Inaba, Y. Oba, F. Niina, Y. Murota, Y. Ogino, A. Tasaka und K. Hirota, „TiO₂(B) as a promising high potential negative electrode for large-size lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 189, p. 580–584, 2009.
- [16] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales und P. G. Bruce, „TiO₂-B nanowires as negative electrodes for rechargeable lithium batteries,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 146, pp. 501-506, 2005.
- [17] A. R. Armstrong, C. Arrouvel, V. Gentili, S. C. Parker, M. S. Islam und P. G. Bruce, „Lithium coordination sites in Li_xTiO₂(B): a structural and computational study,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 22, p. 6426–6432, 2010.
- [18] C. Arrouvel, S. C. Parker und M. S. Islam, „Lithium Insertion and Transport in the TiO₂-B Anode Material: A Computational Study,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 21, p. 4778–4783, 2009.
- [19] W. J. H. Borghols, D. Lützenkirchen-Hecht, U. Haake, W. Chan, U. Lafont, E. M. Kelder, E. R. H. v. Eck, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder und M. Wagemaker, „Lithium Storage in Amorphous TiO₂ Nanoparticles,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 5, pp. A582-A588, 2010.
- [20] D. Panduwina und J. D. Gale, „A first principles investigation of lithium intercalation in TiO₂-B,“ *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 19, p. 3931–3940, 2009.
- [21] Y. Ren, Z. Liu, F. Pourpoint, A. R. Armstrong, C. P. Grey und P. G. Bruce, „Nanoparticulate TiO₂(B): An Anode for Lithium-Ion Batteries,“ *Angewandete Chemie*, Bd. 51, Nr. 9, pp. 2164-2167, Februar 2012.
- [22] M. Kobayashi, V. V. Petryki und M. Kakihana, „One-Step Synthesis of TiO₂(B) Nanoparticles from a Water-Soluble Titanium Complex,“ *Chemistry of Materials*, Bd.

- 19, pp. 5373-5376, 2007.
- [23] E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen, „Grundlagen der Korrosion,“ in s *Korrosionsschadenkunde*, Springer, 1998, pp. 10-46.
- [24] G. Frankel und R. Cottis, „Principles of Corrosion in Liquids,“ in s *Shreir's Corrosion Volume 2: Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation*, Elsevier, 2010, pp. 725-730.
- [25] W. J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, 1990.
- [26] J. Fessmann und H. Orth, *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure: Handbuch für Studium und betriebliche Praxis, ecomed Sicherheit*, 2002.
- [27] K.-H. Grote, *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*, Springer, 2011.
- [28] B. Frenzel und F. Gebhard, *Physik Formelsammlung: für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Vieweg, 2008.
- [29] W. W. Seidel und F. Hahn, *Werkstofftechnik: Werkstoffe - Eigenschaften - Prüfung - Anwendung*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.
- [30] R. Vera, P. Verdugo, M. Orellana und E. Muñoz, „Corrosion of aluminium in copper–aluminium couples under a marine environment: Influence of polyaniline deposited onto copper,“ *Corrosion Science*, Bd. 52, p. 3803–3810, 2010.
- [31] F. Tödt, *Korrosion und Korrosionsschutz zweite Auflage*, Berlin: Walter de Gruyter & Co, 1961.
- [32] H. Kaesche, *Die Korrosion Der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme*, Springer, 1990.
- [33] A. G. DYLLA, G. HENKELMAN und J. STEVENSON, „Lithium Insertion in Nanostructured TiO₂(B) Architectures,“ *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, Bd. 46, Nr. 5, p. 1104–1112, 2013.
- [34] K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura und M. Kakihana, „A Water-Soluble Titanium Complex for the Selective Synthesis of Nanocrystalline Brookite, Rutile, and Anatase by a Hydrothermal Method,“ *Angewandte Chemie Internationale Edition*, Bd. 45, p. 2378 –2381, 2006.

-
- [35] M. A. Prelas, G. Popovici und L. K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, CRC Press, 1997.
- [36] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004.
- [37] A. Monshi, M. R. Foroughi und M. R. Monshi, „Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,“ *World Journal of Nano Science and Engineering*, Bd. 2, pp. 154-160, 2012.
- [38] H. Frohne, K.-H. Löcherer, H. Müller, T. Harriehausen und D. Schwarzenau, *Moeller Grundlagen der Elektrotechnik*, Springer, 2011.
- [39] H. P. Hack, *Galvanic Corrosion*, ASTM, 1988.
- [40] G. S. Frankel, „Pitting Corrosion of Metals,“ *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 145, pp. 2186-2198, 1998.
- [41] Z. Szklarska-Smialowska, „Pitting corrosion of aluminum,“ *Corrosion Science*, Bd. 41, pp. 1743-1767, 1999.
- [42] F. Ostermann, „Korrosionsverhalten Aluminium,“ in *s Anwendungstechnologie Aluminium*, Springer, 2007.
- [43] T. Richardson, B. Cottis, R. Lindsay, S. Lyon, D. Scantlebury, H. Stott und M. Graham, „Pitting Corrosion,“ in *s Shreir's Corrosion, Fourth Edition Volume 2: Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation*, Elsevier Science, pp. 772-800.
- [44] G. Kear, B. Barker und F. Walsh, „Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review,“ *Corrosion Science*, Bd. 46, p. 109–135, 2004.
- [45] K.-H. Tostmann, *Korrosion: Ursachen und Vermeidung*, Wiley-VCH, 2001.
- [46] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Wiley-VCH, 2012.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Traktionsbatterie aus dem C-Klasse Coup-e	1
Abbildung 2: Pouch-Zelle	2
Abbildung 3: Bulk-Kristallstruktur von $\text{TiO}_2(\text{B})$ a) TiO_6 -Oktaedereinheiten b) TiO_6 -Oktaedereinheiten und Lithium-Interkalationsseiten c) Model mit Atompositionen: Titan (blau) und Sauerstoff (rot) [17]	12
Abbildung 4: Clinchtool	16
Abbildung 5: Reihenfolge Clinchverbindungen auf Messapparatur	16
Abbildung 6: 1) Messapparatur 2) Clinchverbindung 3) Kupfer-Stromleitungsschienen 4) Klemmen für Spannungsabgriffe 5) Spannungsabgriffe 6) Temperatursensor 7) Anschluss zum Netzgerät	17
Abbildung 7: Korrosionstruhe	18
Abbildung 8: 1) Netzgerät 2) PUMA-Rechner 3) F-FEM Box 4) Monitor 5) Kabel zur Messvorrichtung	19
Abbildung 9: a) Schnittebenen für Querschliffpräparation b) Schneiden der Clinchungen mittels Feinsäge	21
Abbildung 10: a) Elektrochemische Zelle b) Aufbau Elektrodenkonfiguration für Polarisationstest	22
Abbildung 11: Reaktionsschema $\text{TiO}_2(\text{B})$ -Nanopartikel Synthese	26
Abbildung 12: Messung 1; Spannungsverlauf 1A 24h	31
Abbildung 13: Messung 1; Temperaturverlauf 1A 24h	32
Abbildung 14: Messung 2; Spannungsverlauf 10A 24h	32
Abbildung 15: Messung 2; Temperaturverlauf 10A 24h	33
Abbildung 16: Al-Al-Cu	36
Abbildung 17: Cu-Al-Al	36
Abbildung 18: Al-Cu-Cu	37
Abbildung 19: Cu-Al-Cu	38
Abbildung 20: Cu-Cu-Al	38
Abbildung 21: Al-Cu-Al	39
Abbildung 22: Ablagerung von Korrosionsprodukten zwischen den Schichten: a) Al-Cu-Cu; 1A 7d b) Cu-Al-Cu; 1A 7d	40
Abbildung 23: Grüne Korrosionsprodukte	41
Abbildung 24: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Al-Al-Cu	42
Abbildung 25: Querschliffe der Verbindung Al-Al-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer	43
Abbildung 26: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Cu-Al-Al	43

Abbildung 27: Querschliffe der Verbindung Cu-Al-Al bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer	44
Abbildung 28: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Al-Cu-Cu	44
Abbildung 29: Querschliffe der Verbindung Al-Cu-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer	45
Abbildung 30: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Cu-Al-Cu	45
Abbildung 31: Querschliffe der Verbindung Cu-Al-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und 24 Stunden Salznebeldauer	46
Abbildung 32: Querschliffe der Verbindung Cu-Al-Cu bei unterschiedlicher Stromstärke und 168 Stunden Salznebeldauer	46
Abbildung 33: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Cu-Cu-Al	47
Abbildung 34: Querschliffe der Verbindung Cu-Cu-Al bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer	47
Abbildung 35: Querschliff eines Clinchpunktes der Referenzprobe Al-Cu-Al	47
Abbildung 36: Querschliffe der Verbindung Al-Cu-Al bei unterschiedlicher Stromstärke und Salznebeldauer	48
Abbildung 37: Elementverteilungsbilder einer verfärbten Aluminiumoberfläche (Cu-Al-Cu 1A 24h); a) Elektronenbild b) Aluminium c) Chlor d) Kupfer	49
Abbildung 38: Summenspektrum und Elementtabelle verfärbte Aluminiumoberfläche (Cu-Al-Cu 1A 24h)	49
Abbildung 39: Randzone eines Lochfraßpunktes bei der Probe Cu-Al-Cu 1A 24h	50
Abbildung 40: Elementverteilungsbilder der Cu/Ni Oberfläche mit Korrosionsprodukten (Cu-Al-Al 1A 24h); a) Elektronenbild b) Chlor c) Nickel d) Kupfer e) Aluminium f) Sauerstoff	51
Abbildung 41: Summenspektrum und Elementtabelle der Korrosionsprodukte auf der Kupfer/Nickel Oberfläche (Cu-Al-Al 1A 24h)	51
Abbildung 42: Elementverteilungsbilder der Cu/Ni Oberfläche mit grünen Korrosionsprodukten (Al-Cu-Cu 1A 7d); a) Elektronenbild b) Chlor c) Nickel d) Kupfer e) Aluminium f) Sauerstoff	52
Abbildung 43: Summenspektrum und Elementtabelle der grünen Korrosionsprodukte auf der Kupfer/Nickel Oberfläche (Al-Cu-Cu 1A 7d)	52
Abbildung 44: Tafel-Fit der Polarisationskurve Cu_cath_an7 in 5%iger NaCl-Lösung	53
Abbildung 45: Tafel-Fit der Polarisationskurve Al_cath_an1 in 5%iger NaCl-Lösung	55
Abbildung 46: Polarisationskurven von Aluminium und Kupfer zu Mischpotenzial-Bestimmung	56
Abbildung 47: XRD Reflexe der synthetisierten TiO ₂ (B) Nanopartikel der Ansätze A und B	57

Abbildung 48: Kapazitätsverlauf für Laden und Entladen der Elektrode A3 bei 1C,5C und 10C.....	59
Abbildung 49: Kapazitätsverlauf beim Entladen der Elektrode A4 bei 1C,5C und 10C.....	59
Abbildung 50: Kapazitätsverlauf beim Entladen der Elektrode B2 bei 1C,5C und 10C.....	60
Abbildung 51: Al-Al-Cu.....	72
Abbildung 52: Cu-Al-Al.....	72
Abbildung 53: Al-Cu-Cu.....	72
Abbildung 54: Cu-Al-Cu.....	73
Abbildung 55: Cu-Cu-Al.....	73
Abbildung 56: Al-Cu-Al.....	73
Abbildung 57: OCV-Einstellungen beim BioLogic für die Zyklisierung der TiO ₂ (B) Anoden	74
Abbildung 58: Einstellungen Laden-Entladen beim BioLogic für die Zyklisierung der TiO ₂ (B) Anoden	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mögliche Kombinationen an Clinchverbindungen	16
Tabelle 2: Prüfparameter für Salznebelprüfung.....	18
Tabelle 3: Liste der durchgeführten Korrosionsmessung unter Salznebel	20
Tabelle 4: Prüfläufe und Parameter für Polarisations tests von Aluminium.....	23
Tabelle 5: Prüfläufe und Parameter für Polarisations tests von Kupfer.....	24
Tabelle 6: Einwaagen Synthese $\text{TiO}_2(\text{B})$; Ansatz A	25
Tabelle 7: Einwaagen Synthese $\text{TiO}_2(\text{B})$; Ansatz B	26
Tabelle 8: Mischungsverhältnis Binder : Leitruß : Aktivmaterial; Slurry A und B	27
Tabelle 9: C-Raten Anoden A3 bis B2	29
Tabelle 10: Spannungsänderungen Korrosionstests.....	33
Tabelle 11: Widerstandsänderung Korrosionstests	34
Tabelle 12: Korrosionsbewertung nach Lochfraß und Verfärbung von Aluminium.....	40
Tabelle 13: Häufigkeit Korrosionsprodukte zwischen den Metallschichten	41
Tabelle 14: Tafel-Fit Ergebnisse der Kupferproben in 5%iger NaCl-Lösung.....	54
Tabelle 15: Tafel-Fit Ergebnisse der Aluminiumproben in 5%iger NaCl-Lösung.....	55
Tabelle 16: Korrosionsbewertung nach Lochfraß und Aluminiumauflösung	74

Anhang

Fotos nach Salznebel:

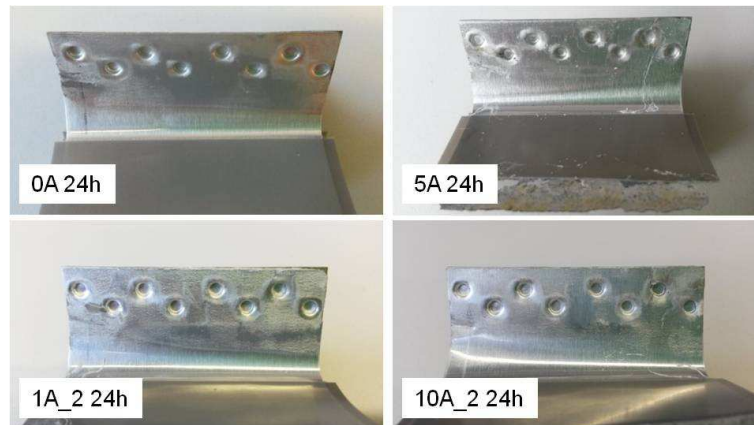


Abbildung 51: Al-Al-Cu

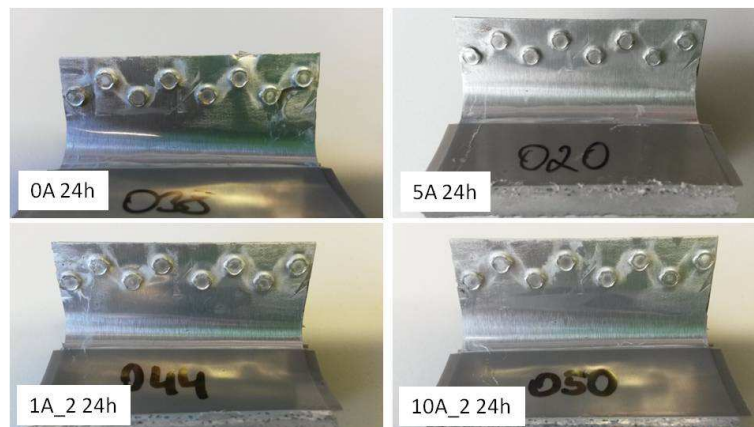


Abbildung 52: Cu-Al-Al

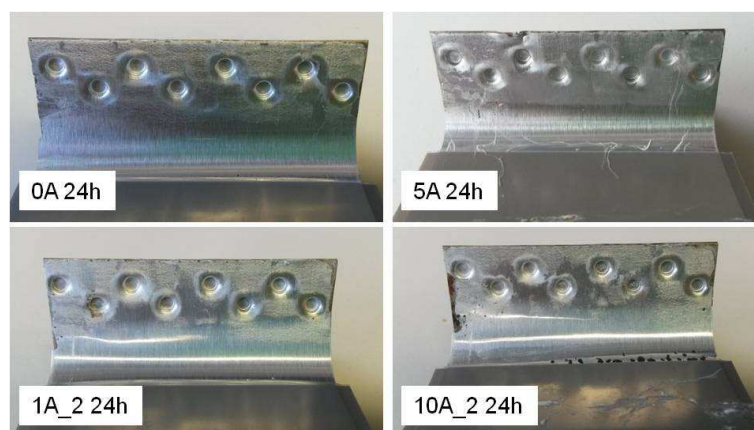


Abbildung 53: Al-Cu-Cu

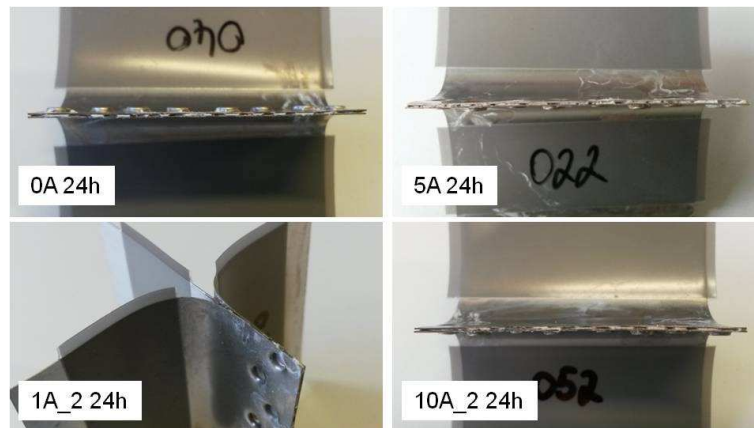


Abbildung 54: Cu-Al-Cu

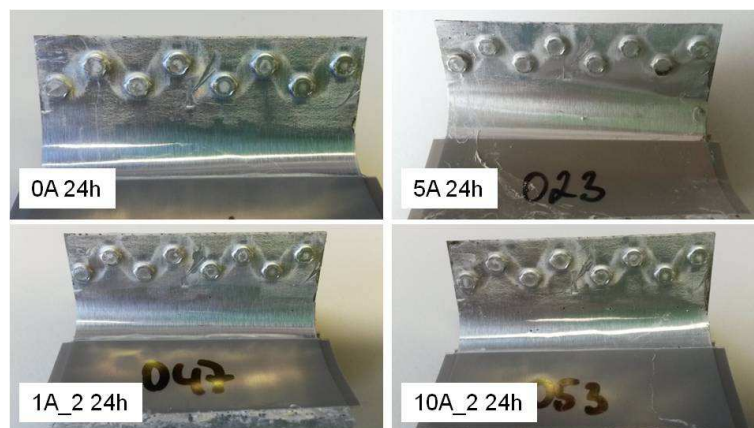


Abbildung 55: Cu-Cu-Al

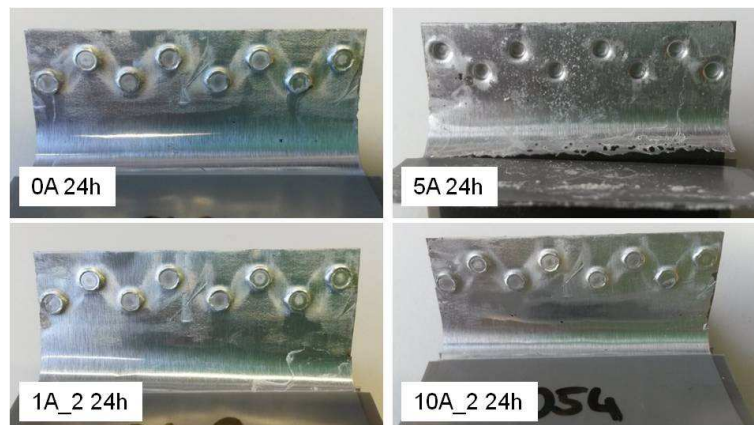
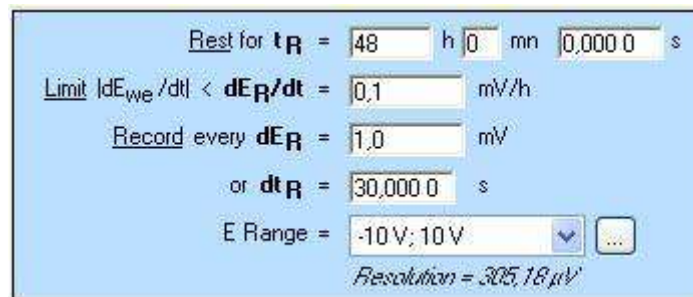


Abbildung 56: Al-Cu-Al

Messung	Al-Al-Cu	Cu-Al-Al	Al-Cu-Cu	Cu-Al-Cu	Cu-Cu-Al	Al-Cu-Al
Blind 24h	-	-	-	leicht	-	-
5: 0A 24h	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht
1: 1A 24h	Mittel	mittel	mittel	leicht	mittel	mittel
6: 1A 24h_2	leicht	leicht	leicht	leicht- mittel	leicht	leicht
3: 5A 24h	leicht	-	leicht	leicht- mittel	leicht	stark
2: 10A 24h	stark	leicht	leicht	mittel	leicht- mittel	mittel
7: 10A 24h_2	leicht	leicht	stark	mittel	mittel	mittel
Blind 7d	leicht	-	mittel	stark	leicht	leicht
8: 0A 7d	leicht	leicht	mittel	stark	mittel	stark
4: 1A 7d	Sehr stark	mittel	mittel	stark	Mittel	stark

Tabelle 16: Korrosionsbewertung nach Lochfraß und Aluminiumauflösung

Zyklisieren TiO₂(B)

Abbildung 57: OCV-Einstellungen beim BioLogic für die Zyklisierung der TiO₂(B) Anoden

Laden	Entladen
<p>① Set I to $I_s = -419,128 \mu\text{A}$ vs. <None></p> <p>for at most $t_1 = 10 \text{ h } 0 \text{ mn } 0,0000 \text{ s}$</p> <p>Limit $E_{we} < E_M = 1,000 \text{ V}$</p> <p>Record every $dE_1 = 10,0 \text{ mV}$</p> <p>or $dt_1 = 10,0000 \text{ s}$</p> <hr/> <p>Hold E_M for $t_M = 0 \text{ h } 0 \text{ mn } 0,0000 \text{ s}$</p> <p>Limit $I < I_m = 0,000 \text{ mA}$</p> <p>Record every $dQ = 0,010 \text{ mA.h}$</p> <p>or $dt_q = 120,0000 \text{ s}$</p> <hr/> <p>Limit $\Delta Q > \Delta Q_M = 0,000 \text{ mA.h}$</p> <p>$\Leftrightarrow \Delta x_M = 0,000$</p> <hr/> <p>E Range = $-10 \text{ V}; 10 \text{ V}$ Resolution = $305,18 \mu\text{V}$</p> <p>I Range = 10 mA</p> <p>Bandwidth = 4</p>	<p>① Set I to $I_s = 419,128 \mu\text{A}$ vs. <None></p> <p>for at most $t_1 = 10 \text{ h } 0 \text{ mn } 0,0000 \text{ s}$</p> <p>Limit $E_{we} > E_M = 2,500 \text{ V}$</p> <p>Record every $dE_1 = 10,0 \text{ mV}$</p> <p>or $dt_1 = 10,0000 \text{ s}$</p> <hr/> <p>Hold E_M for $t_M = 0 \text{ h } 0 \text{ mn } 0,0000 \text{ s}$</p> <p>Limit $I < I_m = 0,000 \text{ mA}$</p> <p>Record every $dQ = 0,010 \text{ mA.h}$</p> <p>or $dt_q = 120,0000 \text{ s}$</p> <hr/> <p>Limit $\Delta Q > \Delta Q_M = 0,000 \text{ mA.h}$</p> <p>$\Leftrightarrow \Delta x_M = 0,000$</p> <hr/> <p>E Range = $-10 \text{ V}; 10 \text{ V}$ Resolution = $305,18 \mu\text{V}$</p> <p>I Range = 10 mA</p> <p>Bandwidth = 4</p>
<p>② Rest for $t_R = 0 \text{ h } 0 \text{ mn } 0,0000 \text{ s}$</p> <p>Limit $dE_{we}/dt < dE_R/dt = 0,1 \text{ mV/h}$</p> <p>Record every $dE_R = 5,0 \text{ mV}$</p> <p>or $dt_R = 120,0000 \text{ s}$</p> <p><i>(if $t_R = 0$ or $\Delta Q > \Delta Q_M$ go to ④)</i></p>	<p>② Rest for $t_R = 0 \text{ h } 0 \text{ mn } 0,0000 \text{ s}$</p> <p>Limit $dE_{we}/dt < dE_R/dt = 0,1 \text{ mV/h}$</p> <p>Record every $dE_R = 5,0 \text{ mV}$</p> <p>or $dt_R = 120,0000 \text{ s}$</p> <p><i>(if $t_R = 0$ or $\Delta Q > \Delta Q_M$ go to ④)</i></p>
<p>③ If $E_{we} > E_L = \text{pass} \text{ V}$ go to ①</p>	<p>③ If $E_{we} < E_L = \text{pass} \text{ V}$ go to ①</p>
<p>④ Go back to seq. $N_s' = 0$ (9999 ends technique)</p> <p>for $n_c = 0$ time(s) (0 for next sequence)</p>	<p>④ Go back to seq. $N_s' = 1$ (9999 ends technique)</p> <p>for $n_c = 10$ time(s) (0 for next sequence)</p>

Abbildung 58: Einstellungen Laden-Entladen beim BioLogic für die Zyklisierung der $\text{TiO}_2(\text{B})$ Anoden