

JANINA COSTARD

Einfluss von Mikrostruktur und
Materialparametern auf die
Leistungsfähigkeit poröser Elektroden
für Lithium-Ionen Batterien



Janina Costard

**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die
Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien**

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie

Band 33

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien

von
Janina Costard

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern auf die
Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für Lithium-Ionen Batterien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von M.Sc. Janina Costard geboren in Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juni 2018
Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2018 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0821-2

DOI 10.5445/KSP/1000084353

Für Romy & Cleo

Danksagung

In meiner Zeit am IAM-WET habe ich nicht nur fachlich, sondern auch persönlich viel gelernt und möchte mich dafür herzlichst bei Frau Professor Ivers-Tiffée bedanken, die mich stets verständnisvoll unterstützt und bestmöglich gefördert aber auch gefordert und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Auch Frau Professor Gerthsen möchte ich für die Übernahme des Koreferats und die informativen Diskussionen und fachliche Unterstützung danken.

Weiterhin gilt ein besonderer Dank meinem Gruppenleiter Dr. André Weber für die Unterstützung in jeglicher Hinsicht und vertrauensvolle Zusammenarbeit. Meinem ehemaligen Betreuer Michael Weiss möchte ich für die Unterstützung zu Beginn meiner Zeit am IAM-WET danken. Viele weitere Kollegen haben die Zeit für mich zu einer spannenden und erlebnisreichen sowie lehrreichen Zeit gemacht. Stellvertretend möchte ich hier Jochen Joos als „Leidensgenosse“ an der FIB und Julian Szász nennen, die außerdem am meisten Verständnis für meine Situation mit Doppelbelastung durch Kinder und Arbeit aufbringen konnten.

Bei meinen Studenten sowie den technischen Mitarbeitern und Sekretärinnen des IAM-WET bedanke ich mich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit beziehungsweise organisatorische Unterstützung. Für den fachlichen Austausch danke ich der Arbeitsgruppe von Professor Thiele aus Freiburg sowie den Mitarbeitern von El-Cell. Dr. Ingo Manke vom Helmholtz-Zentrum Berlin danke ich für die Anfertigung der Röntgentomographien für meine Arbeit.

Für moralische Unterstützung und/oder Ablenkung bedanke ich mich bei allen Freunden, unter anderem und ganz besonders bei Michael, Birte und Fabian, die die Zeit in Karlsruhe zu einer unvergesslichen gemacht haben und mir hoffentlich noch lange als Freunde erhalten bleiben.

Besonders im letzten Jahr meiner Promotion hat meine Mutter Margit durch ihren bedingungslosen Rückhalt und ihre Unterstützung bei der Kinderbetreuung einen entscheidenden Beitrag zu dieser Arbeit geleistet, wofür ich ihr von ganzem Herzen danke. An dieser Stelle möchte ich auch allen anderen danken, die sich immer liebevoll um Romy und Cleo gekümmert haben, um mir so Zeit für meine Arbeit zu verschaffen: Meinem Vater Carsten, der stets mit bemerkenswerter Gelassenheit vom Spielplatz zurück kommt. Meiner Schwester Lara, die nicht nur wegen ihrer Ähnlichkeit zur Mama von den Kindern geliebt wird. Jürgen, Heike, Jule, Nina und natürlich unserer Tagesmutter Petra Werum, bei der die Kinder immer gut aufgehoben waren. Bei Antje und Günther Bohlender

möchte ich mich dafür bedanken, dass wir bei ihnen immer herzlich willkommen sind und ein paar entspannte Stunden verbringen können, während die Kinder bestens versorgt sind und ihren Spaß haben.

Meinem Freund Felix Bohlender danke ich dafür, dass er das erste Jahr mit unseren Zwillingen, Romy und Cleo, trotz der anstrengenden und entbehrungsreichen Zeit zu dem schönsten meines Lebens gemacht hat und mich in jeder Situation so gut es geht unterstützt.

Janina Costard, Juni 2018

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Aufbau und Funktion einer Lithium-Ionen Batterie	7
2.1.1	Anode	8
2.1.2	Kathode	9
2.1.3	Elektrolyt	18
2.2	Energie- und Leistungsdichte	19
2.3	Mikrostruktur	20
2.4	Verlustprozesse	23
2.5	Elektrochemische Charakterisierung	30
2.6	Experimentalzellen	37
2.7	Ersatzschaltbild-Modellierung	38
2.7.1	Kettenleitermodell	38
2.8	Mikrostrukturanalyse	40
2.8.1	Das Rasterelektronenmikroskop	40
2.8.2	Röntgentomographie	46
2.8.3	FIB/SEM-Tomographie	49
2.9	Multiskalarität	51
3	Stand der Technik	57
3.1	Mikrostrukturanalyse	57
3.2	Impedanzanalyse und Modellierung	61
4	Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse	67
4.1	Experimentelles	68
4.1.1	Präparation und Datenaufnahme bei der Mikrostrukturekonstruktion	68
4.1.2	Optimierung der Rohdaten bei der Mikrostrukturekonstruktion	74
4.1.3	Segmentierung	75
4.1.4	Nachträgliche Korrektur von Bildfehlern	76
4.1.5	Berechnung der Mikrostrukturparameter	79
4.1.6	Vorgehensweise bei der Mikrostrukturanalyse in dieser Arbeit	81
4.2	Vergleich und Kombination verschiedener Tomographie-Methoden	87
4.2.1	Einfluss der Voxelgröße	90
4.2.2	Analyse des repräsentativen Volumenelements (RVE)	108
4.2.3	Korrelative Tomographie: Kombination von FIB/SEM- und Röntgentomographie	114
4.3	Vergleich unterschiedlicher Aktivmaterialien	125

4.4	NMC-Kathoden variierender Mikrostruktur	130
4.5	Zusammenhang zwischen den Mikrostrukturparametern	133
4.6	Blend-Kathoden	136
4.7	Zusammenfassung	145
5	Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung	147
5.1	Experimentelles	147
5.1.1	Leerlaufkennlinie	147
5.1.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	147
5.1.3	Experimentalzellen	148
5.2	Vorgehensweise bei der Mikrostrukturanalyse-gestützten Impedanz-Modellierung	149
5.3	NMC-Kathoden identischer Mikrostruktur mit variierender Schichtdicke	155
5.4	NMC-Kathoden variierender Mikrostruktur	162
5.5	Ergebnisse weiterer Aktivmaterialien	164
5.6	Blend-Kathoden	165
6	Anwendung und Diskussion der Ergebnisse	173
6.1	Einfluss von Mikrostruktur und Materialeigenschaften auf die Kathodenimpedanz	173
6.2	Modellgestütztes Kathodendesign	184
6.3	Grenzen des Modells	189
7	Zusammenfassung und Ausblick	193
7.1	Zusammenfassung	193
7.2	Ausblick	198
Anhang	201
A.	Untersuchungen zu Drei-Elektroden-Setups	201
B.	Übersicht über Mikrostrukturanalysen	206
C.	Parameter der Impedanzfits	207
D.	Definition normierter Größen	208
E.	Betreute Arbeiten	209
F.	Veröffentlichungen	209
G.	Konferenzbeiträge	210
Abkürzungsverzeichnis	213
Symbolverzeichnis	215
Literaturverzeichnis	217

1 Einleitung

Seit der Markteinführung der Lithium-Ionen Batterie 1991 für mobile Consumer-Geräte durch Sony nimmt ihre Bedeutung und Verbreitung rasant zu [1]. Sie ist mittlerweile integraler Bestandteil der zunehmend technisierten Gesellschaft. Ihre ökonomische und kulturelle Bedeutung ist kaum zu unterschätzen. Während der Einsatz in mobilen Geräten die Kommunikationskultur und die Arbeitswelt grundlegend umgestaltete, steht dieser Prozess im Bereich der Zwischenspeicherung überschüssiger Netzenergie und vor allem der Elektromobilität noch bevor. Bei letzterer haben sich die Lithium-Ionen Batterien aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte gegen andere verfügbare Batterietechnologien durchgesetzt [2]. Dieser Vorsprung ist in Abbildung 1-1 im Ragone-Diagramm deutlich zu sehen.

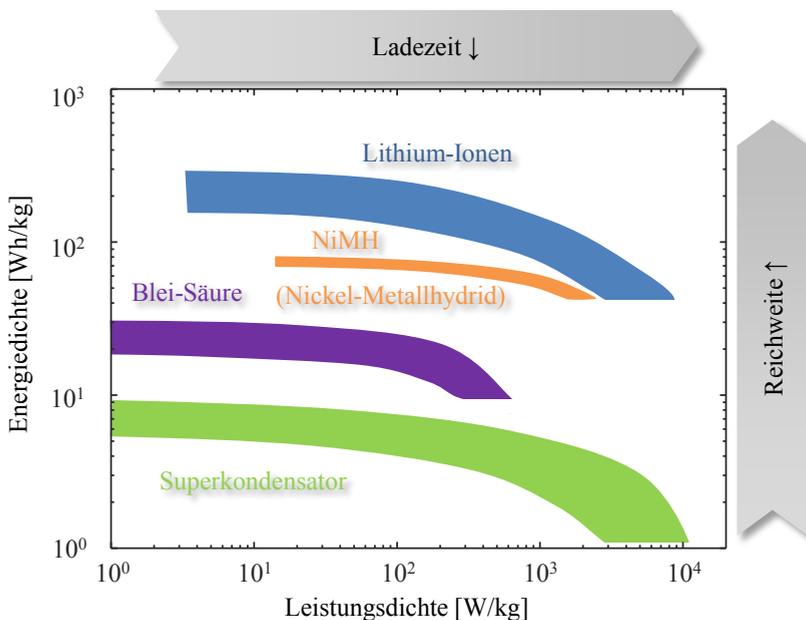


Abbildung 1-1: Vergleich der Energie-/Leistungsdichten der verschiedenen Batterietechnologien auf Zellebene im Ragone-Diagramm nach [3]. Die Lithium-Ionen Batterie hat sich für die automobilen Anwendung aufgrund ihrer höheren Energie- und Leistungsdichte gegen andere Batterietechnologien durchgesetzt.

Nichtsdestotrotz ist eine weitere Steigerung der Performance von Lithium-Ionen Batterien essenziell, um die Akzeptanz von Elektroautos in der Bevölkerung zu erhöhen. Eine Steigerung der Leistungsdichte ist notwendig, um die Ladezeit zu verkürzen. Die erforderliche Erhöhung der Reichweite lässt sich durch eine Steigerung der Energiedichte erzielen. Zuletzt sollte der Preis deutlich sinken.

Um diese Ziele zu erreichen ist eine Minimierung der Verlustprozesse in den Batteriekomponenten notwendig. Die Kathode stellt hierbei den limitierenden Faktor dar [4]. Sie bietet gleichzeitig hohes Optimierungspotential durch Auswahl neuer Materialien und gezielte Änderung deren Mikrostruktur. Durch den Einsatz neuer Aktivmaterialien lassen sich die Energie- und Leistungsdichte deutlich steigern [5]. Um positive Eigenschaften, wie zum Beispiel Hochstromfähigkeit und gutes Sicherheitsverhalten, zu kombinieren und negative Eigenschaften, wie zum Beispiel starke Alterung, dabei zu kompensieren, werden mehrere Materialien in sogenannten Blend-Kathoden vereint [6-8]. Weiterhin bietet die gezielte Adaptierung der Mikrostruktur vielfältige Optimierungsmöglichkeiten [9-10]. Die Mikrostruktureigenschaften von Hochenergiezellen, wie geringe Porosität, dicke Aktivmaterialschichten und große Partikel, führen hierbei jedoch zu einer Senkung der Leistungsdichte durch höhere Verluste, und umgekehrt. Die Entwicklung einer Kathode mit vorgegebener Energie- und Leistungsdichte ist bisher ein aufwendiger iterativer Prozess aus Prototyp-Herstellung und Vermessung. Ein modellgestütztes Kathodendesign könnte diesen Prozess deutlich verkürzen und das Ergebnis verbessern.

Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit soll der komplexe Zusammenhang zwischen Materialparametern, Mikrostruktur und Impedanz einer Kathode analysiert werden. Dadurch soll ein Modell hergeleitet und parametrisiert werden, welches diesen Einfluss wiedergibt und ein modellgestütztes Kathodendesign ermöglicht. Die Materialparameter, wie der Austauschkoefizient für Lithium-Ionen Batterien, sind dabei abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Stöchiometrie des verwendeten Aktivmaterials. Entgegen bereits existierender Modelle soll bei der Parametrisierung auf Implementierung von Literaturwerten verzichtet werden. Sowohl die Mikrostrukturparameter, wie aktive Oberfläche des Aktivmaterials und Tortuosität der Porenphase, als auch Materialparameter, wie der Austauschkoefizient, sollen durch Kombination mehrerer geeigneter Messmethoden selbst bestimmt werden. Diese Parameter weisen in der Literatur weite Streuungen auf und erscheinen daher als nicht zuverlässig [11].

Eine wichtige Voraussetzung für die Parametrisierung dieses Modells ist die quantitative Charakterisierung der Mikrostruktur. Dabei ergibt sich eine besondere Herausforderung aus der Multiskalarität der Kathode [12]. Das Aktivmaterial der Kathode besteht aus Primärpartikeln, welche je nach Material Größenordnungen im sub- μm -Bereich oder μm -Bereich aufweisen. Diese bilden wiederum Agglomerate mit stark variierender Größe

zwischen einem und über zwanzig Mikrometer Durchmesser. Der Kathode wird außerdem Leitruß mit Partikelgrößen im Nanometer-Bereich zugefügt, um die elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen. Die inhomogene Verteilung des Leitrußes und die Größenverteilung der Aktivmaterialagglomerate machen die Analyse eines großen Volumens notwendig, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Die feine Struktur des Leitrußes sowie Nanoporen im Aktivmaterial erfordern zusätzlich eine hohe Auflösung. Die Rekonstruktion eines großen Volumens mit hoher Auflösung stellt daher besondere Anforderungen an die verwendete Tomographiemethode sowie die Auswertung großer Datenmengen. Als weitere technische Herausforderung kommt hinzu, dass bislang keine etablierte Methode für die Mikrostrukturanalyse von Blend-Kathoden existiert, welche die getrennte Analyse mehrerer Aktivmaterialien in einer Elektrode erlauben. Ein erstes Teilziel dieser Arbeit stellt also die Ermittlung einer geeigneten Methode für die 3D-Rekonstruktion von Batterie-Kathoden dar, welche deren multiskalare Mikrostruktur möglichst gut erfasst. Die Methode soll anschließend erweitert werden, um die getrennte Analyse mehrerer Aktivmaterialien in Blend-Kathoden zu ermöglichen.

In einem zweiten Schritt müssen die komplexen, in der Kathode stattfindenden Verlustprozesse analysiert werden. Hierfür eignet sich die etablierte Methode der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) [13]. Die Auswertung gemessener Impedanzspektren ist keinesfalls trivial, da die Verlustprozesse ähnliche Zeitkonstanten aufweisen und sich im Impedanzspektrum überlappen. Eine Trennung, Zuordnung und Quantifizierung der Verlustprozesse wird mit Hilfe der *Distribution Function of Relaxation Times* (DRT) [14] möglich. Die Verlustprozesse sollen anschließend in einem physikalisch sinnvollen und aussagekräftigen Modell erfasst werden. Hierfür ist eine Korrelation der Ergebnisse mit den im Vorigen ermittelten Mikrostrukturparametern notwendig [15], da der Ladungstransport von Ionen und Elektronen in der porösen Struktur sowie der Ladungstransfer an der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt maßgeblichen Einfluss auf die dynamischen Prozesse in der Batterie haben.

Die Ergebnisse der Impedanz- und Mikrostrukturanalyse sollen daher abschließend korreliert werden, um ein Modell basierend auf dem bekannten Kettenleitermodell [16] herzuleiten und zu parametrieren. Dieses soll sowohl den Einfluss der Mikrostruktur als auch unterschiedlicher Aktivmaterialien sowie Blend-Kathoden aus mehreren Aktivmaterialien berücksichtigen. Dadurch wird ein modellgestütztes Kathodendesign ohne Verwendung von Literaturwerten ermöglicht.

Aufbau der Arbeit

Aus der Zielsetzung der Arbeit ergibt sich die folgende Gliederung: Nach dieser Einleitung folgt ein Kapitel zu den Grundlagen der Lithium-Ionen Batterie und der verwendeten Messtechniken (Kapitel 2). In diesem werden die Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie sowie die im Betrieb auftretenden Verlustprozesse erläutert und

Messmethoden zur Erfassung dieser Verlustprozesse, im speziellen die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), vorgestellt. Außerdem wird die Modellierung der Verlustprozesse durch Ersatzschaltbild-Modelle eingeführt und das in dieser Arbeit verwendete Kettenleitermodell vorgestellt. Des Weiteren wird auf die Mikrostruktur einer Batterie-Kathode mit Schwerpunkt auf deren Multiskalarität eingegangen. Anschließend werden Messmethoden zur Analyse und Rekonstruktion der Mikrostruktur vorgestellt. Es folgt ein Kapitel zum aktuellen Stand der Technik (Kapitel 3), welches sich ebenfalls in die zwei Themengebiete der Mikrostrukturanalyse und der Impedanzanalyse unterteilt.

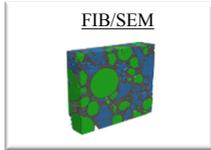
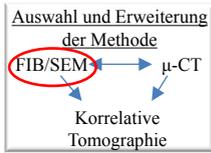
Inhalt und Gliederung des Ergebnisteils (Kapitel 4 bis 6) sind in Abbildung 1-2 visualisiert:

- In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse präsentiert und diskutiert. Zunächst werden zwei Methoden, die FIB/SEM-Tomographie und die (Mikro-)Röntgentomographie, gegenübergestellt. Die FIB/SEM-Tomographie bietet dabei eine höhere Auflösung, während mit der Röntgentomographie ein größeres Volumen rekonstruiert werden kann. Für beide Methoden wird eine systematische Analyse des Einflusses von Auflösung und Volumen auf die Genauigkeit der ermittelten Mikrostrukturparameter durchgeführt. Beide Methoden werden anschließend im Rahmen der sogenannten „korrelativen Tomographie“ kombiniert, um hochaufgelöste Informationen über ein großes Volumen zu erhalten. Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Methoden, FIB/SEM-, Röntgen- und korrelative Tomographie, soll anschließend eine geeignete Methode für die Mikrostrukturanalyse in dieser Arbeit festlegen. Diese wird außerdem erweitert, um eine getrennte Analyse mehrerer Aktivmaterialien in Blend-Kathoden zu ermöglichen. Zusätzlich wurde die exakte Materialzusammensetzung und Stöchiometrie der Kathoden mittels EDX (energy dispersive X ray analysis)-Messungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt. Diese Analysen wurden von erfahrenen Mitarbeitern am Laboratorium für Elektronmikroskopie (LEM) des KIT durchgeführt. Die abschließend vorgestellten Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse unterschiedlicher Kathoden geben einen Überblick über die Mikrostruktureigenschaften verschiedener Aktivmaterialien und sind Ausgangspunkt für die elektrochemische Modellierung im nächsten Kapitel.
- In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung vorgestellt. Die Verlustprozesse werden mittels EIS gemessen und mit Hilfe der DRT ausgewertet. Dabei wird der Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 Hz betrachtet. Das Niederfrequenzverhalten, welches nur durch Zeitbereichsmessungen erfasst werden kann, wird hier nicht berücksichtigt. Die Impedanz einer $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ -Kathode im Niederfrequenzbereich bis 0,5 μHz wird in der Dissertation von Michael Schönleber [17] ausführlich charakterisiert. Zusätzlich

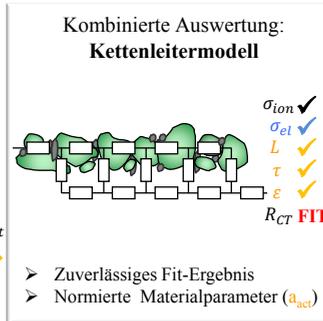
zur Messung der Impedanz wird die effektive, elektronische Leitfähigkeit der Kathoden gemessen. Eine quantitative Auswertung der Verlustprozesse erfolgt durch Impedanz-Modellierung. Hierfür wird ein Kettenleitermodell vorgestellt, welches die poröse Struktur der Kathode berücksichtigt. Da dieses eine große Anzahl freier Parameter aufweist, werden einige dieser Parameter vorab berechnet und beim Fit fixiert. Hierfür kommen die im Vorigen ermittelten Mikrostrukturparameter (Porosität ε , Tortuosität τ und Schichtdicke L) sowie die elektronische Leitfähigkeit σ_{el} zum Einsatz. Die durch den Fit ermittelten Verlustprozesse werden im nächsten Schritt normiert. Eine Normierung des Ladungstransferwiderstandes auf die aktive Oberfläche des Aktivmaterials a_{act} ermöglicht eine Berechnung des Austauschkoefizient k_0 des Aktivmaterials, welcher ebenfalls für die Modellierung benötigt wird. Durch die Korrelation von Impedanzmessungen und Mikrostrukturanalyse gelingt somit die Parametrierung des vorgestellten Kettenleitermodells ohne Literaturwerte. Diese Vorgehensweise wird zunächst an NMC($Ni_xMn_yCo_{1-x-y}$)-Kathoden variierender Mikrostruktur durchgeführt, um die Ergebnisse zu validieren. Anschließend werden Ergebnisse weiterer Aktivmaterialien vorgestellt, um umfangreiche Parametersätze für das Modell zur Verfügung zu stellen. Abschließend werden Blend-Kathoden untersucht, wofür eine entsprechende Modellerweiterung vorgestellt wird. Durch Parallelschaltung der Modellpfade für den Ladungstransferprozess lassen sich beliebig viele Aktivmaterialien in einer Kathode modellieren. Voraussetzung hierfür ist die erwähnte Erweiterung der Mikrostrukturanalyse, zur getrennten Untersuchung der Einzelmaterialien.

- In Kapitel 6 wird das aus den vorigen Kapiteln hervorgegangene Modell diskutiert. Durch Parametervariationen lassen sich Rückschlüsse auf das Optimierungspotential einzelner Parameter schließen. Daraus ergeben sich Aussagen darüber, welche Parameter bei der Kathodenoptimierung im Fokus stehen sollten. Anschließend wird das modellgestützte Kathodendesign vorgestellt. An drei Beispielen wird veranschaulicht, wie das Modell genutzt werden kann, um je nach Anforderungsprofil eine Kathode mit geeigneter Materialzusammensetzung und passender Mikrostruktur zu designen.
- Abschließend finden in Kapitel 7 eine Zusammenfassung und ein Ausblick statt.

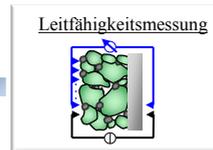
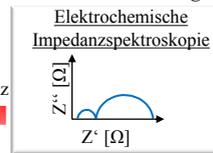
4. Mikrostrukturanalyse



$L, \tau, \epsilon, a_{act}$



5. Elektrochemische Charakterisierung



Impedanz

σ_{el}

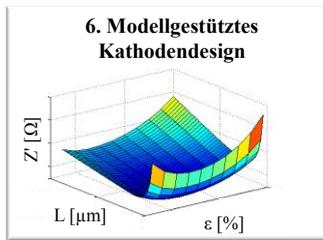


Abbildung 1-2: Inhalte und Aufbau des Ergebnisteils dieser Arbeit. Durch eine Kombination der Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse (Kapitel 4) und der elektrochemischen Charakterisierung (Kapitel 5) wird ein Impedanzmodell für Kathoden parametrisiert, welches für ein modellgestütztes Kathodendesign (Kapitel 6) verwendet werden kann.

2 Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktion einer Lithium-Ionen Batterie

Lithium-Ionen Batterien bestehen aus einer Anode, der negativen Elektrode, einer Kathode, der positiven Elektrode, und einem Elektrolyten mit Separator. Außerdem sind die beiden Elektroden mit Ableitern versehen, welche für den Abtransport der Elektronen zuständig sind. Der Aufbau ist in Abbildung 2-1 skizziert.

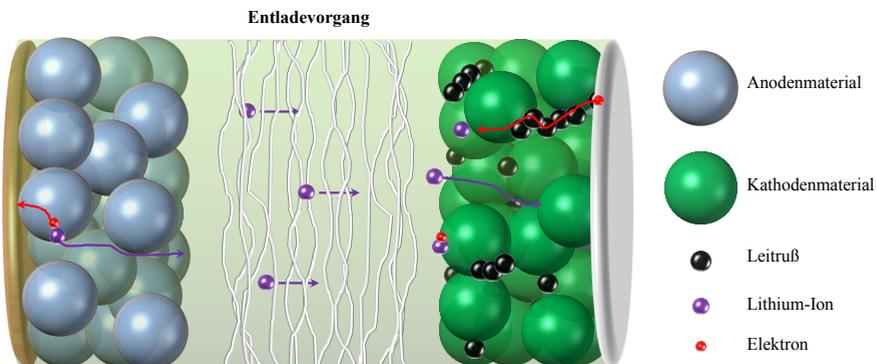


Abbildung 2-1: Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie aus [18]. Beim Entladevorgang wandert das Lithium-Ion von der Anode zur Kathode, während das Elektron über den äußeren Stromkreis zur Kathode gelangt.

Beim Entladen laufen folgende Vorgänge in der Batterie ab:

Zunächst diffundiert das Lithium-Atom in der Anode an die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial, dieser Vorgang wird Festkörperdiffusion genannt. An der Grenzfläche wird es unter Abgabe eines Elektrons aus der Anode ausgebaut, es findet der Ladungstransfer statt. Während das Elektron über den äußeren Stromkreis zur Kathode gelangt, wird das Lithium-Ion durch den Elektrolyten zur Kathode transportiert und gleicht somit den externen Stromfluss aus. Der Vorgang an der Anode kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Hierbei steht C_6 für die Kohlenstoffstruktur, aus welcher das Lithium (Li) an der Anode ausgebaut wird. An der Kathode wird das ankommende Lithium-Ion unter Aufnahme eines Elektrons in ein Wirtsgitter aus Metall-Ionen und Sauerstoff-Ionen eingebaut. Dieser Vorgang wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Damit ergibt sich die gesamte Zellreaktion zu:



Hierbei steht M für die Metall-Ionen und O_2 für die Sauerstoff-Ionen, welche das Wirtsgitter der Kathode bilden. Beim Laden findet dieser Vorgang in entgegengesetzter Richtung statt.

Da das Lithium in das Elektrodenmaterial eingelagert wird und die Elektrodenmaterialien nicht aktiv an der Reaktion teilnehmen, erreichen Lithium-Ionen Batterien eine hohe Zyklenzahl und Lebensdauer.

2.1.1 Anode

Für die Auswahl des Anodenmaterials sind unter anderem eine hohe Speicherkapazität, eine flache Entladekurve und eine geringe Volumenänderung bei der Lithium-Interkalation entscheidend. Außerdem sollte sowohl die Ionen- als auch die Elektronenleitfähigkeit ausreichend hoch sein. Idealerweise verwendet man eine Anode aus metallischem Lithium, da somit ein möglichst niedriges Potential von 0 V vs. Li und eine hohe spezifische Kapazität von ca. 3700 mAh/g erreicht werden. In kommerziellen Zellen wird diese jedoch aufgrund des hohen Sicherheitsrisikos nicht verwendet. Durch Dendritenbildung beim Laden der Zelle kann es zu Kurzschlüssen und zum thermischen Durchgehen der Zelle kommen. Außerdem ist die Entladung der Lithium-Anode nicht vollständig reversibel, da die Lithium Dendriten durch teilweise mechanischen Abbruch oder elektrische Isolation für eine Wiederauflösung bei der Entladung nicht zur Verfügung stehen, was eine Überdimensionierung der Lithium-Anode für eine längere Lebensdauer notwendig macht. Zusätzlich ist Lithium sehr reaktionsfreudig mit Luft und Wasser, was ein hohes Sicherheitsrisiko bei Beschädigung der Batterie darstellen würde.

In kommerziellen Zellen wird aufgrund dessen meist Graphit als Anode verwendet. Graphit ist eine natürliche Erscheinungsform des Kohlenstoffs und kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem.

Das Lithium wird beim Laden der Zelle in die Graphitebenen eingelagert und liegt so nicht mehr im elementaren, metallischen Zustand vor. Dadurch bietet Graphit als Anodenmaterial ein gutes Sicherheitsverhalten. Es besitzt jedoch mit 372 mAh/g auch eine um ca. Faktor 10 geringere Kapazität als metallisches Lithium.

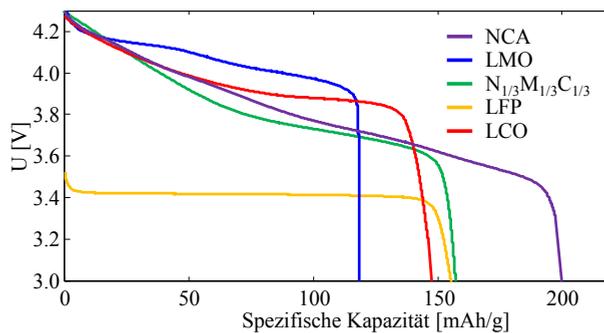
Im Betrieb bzw. bei der Formierung der Zelle bildet sich auf der Graphitanode die sogenannte *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) aus. Die SEI ist eine Deckschicht, die sich innerhalb der ersten Lade- und Entladezyklen einer Batterie irreversibel ausbildet, sobald die negative Elektrode ein Potential von 1 V gegen metallisches Lithium unterschreitet. Diese Deckschicht wirkt sich entscheidend auf die Zelleigenschaften aus. Sie besteht aus organischen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten sowie anorganischen Verbindungen wie Lithiumoxid (Li_2O). Die SEI sollte nach der Formierung möglichst stabil sein und sich während dem Betrieb der Zelle nicht weiter verändern. Dies kann durch Temperatur und Stromstärke bei der Formierung beeinflusst werden. Außerdem ist ein möglichst geringer Anstieg des Innenwiderstandes durch die SEI wünschenswert, was unter anderen durch Additive im Elektrolyten erzielt wird. [19]

Eine Alternative zum hauptsächlich eingesetzten Graphit bietet Lithium-Titaniumoxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO), welches eine gute Zyklenfestigkeit und gutes Sicherheitsverhalten bietet. Hier wird außerdem die Bildung der SEI durch ein hohes Potential von 1,56 V gegen Lithium vermieden, was jedoch auch die Energiedichte herabsetzt. Aufgrund geringer Kapazität und Energiedichte kommt LTO nur selten als Anodenmaterial zum Einsatz. [20]

Inhalt aktueller Forschung ist außerdem die Verwendung von silikonhaltigen Anodenmaterialien, welche eine deutlich höhere Kapazität als graphitbasierte Anoden versprechen (ca. Faktor 10). Aufgrund der großen Volumenausdehnung beim Laden und Entladen und dem dadurch entstehenden irreversiblen Kapazitätsverlust wird Silikon jedoch meist nur in geringen Mengen dem Graphit der Anode beigemischt. [21]

2.1.2 Kathode

Als Aktivmaterial für die Kathode kommen verschiedenen Materialklassen zum Einsatz: Metalloxide in Spinellstruktur, wie zum Beispiel Lithium-Mangan-Spinell (LiMn_2O_4 , LMO), Phosphoolivine wie Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 , LFP) oder Übergangsmetalloxiden, welche in Schichtstruktur vorliegen, wie LiCoO_2 (LCO), $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ (NMC) und $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ (NCA). Wichtige Eigenschaften, die diese Materialien aufweisen sollten, sind ein hohes, möglichst konstantes Potential gegen Lithium, um eine hohe Zellspannung zu erreichen, gute elektrische und ionische Leitfähigkeit, sowie ein gutes Sicherheitsverhalten.



20

Abbildung 2-2: Entladecharakteristiken verschiedener Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien gegen Lithium. Je nach Kathodenmaterial ergibt sich eine andere spezifische Kapazität und Arbeitsspannung.

Für den Anwender ist ein möglichst konstanter und hoher Potentialverlauf wünschenswert, um eine konstante Leistungsabgabe zu erhalten. Jedoch erschwert ein konstanter Potentialverlauf auch die Ladezustandsbestimmung durch Potentialmessung. Der Potentialverlauf der gängigsten Kathodenmaterialien ist in Abbildung 2-2 gezeigt.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die elektrische Leitfähigkeit. Da die intrinsische Leitfähigkeit aller Kathodenmaterialien sehr gering ist, ist Leitruß notwendig, welcher unter das Kathodenmaterial gemischt wird, um die effektive elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Anteil und Struktur des eingesetzten Leitrußes haben großen Einfluss auf die Performance der Elektroden. Der Leitrußanteil wird möglichst gering gehalten, um das Gewicht der Batterie nicht unnötig zu erhöhen, muss jedoch eine ausreichende Vernetzung aufweisen, um eine hohe Leitfähigkeit sicherzustellen.

Auch bei den Kathodenmaterialien spielt der Sicherheitsaspekt eine große Rolle. Die Materialien in der Batterie müssen unbedingt gegeneinander stabil sein. Bei einigen Materialien besteht die Gefahr des „thermal runaway“. Dies bedeutet eine sich selbst verstärkende Erwärmung der Elektrode, welche im schlimmsten Fall zum Abbrennen oder Explodieren der Zelle führen kann. Bei diesen Kathodenmaterialien entsteht durch den Ausbau von zu viel Lithium und einer damit verbundene Destabilisierung des Gitters Wärme. Diese verstärkt die exotherme Reaktion weiter. Zu den Kathodenmaterialien mit diesbezüglich schlechtem Sicherheitsverhalten zählen LCO und NCA, während LFP als besonders sicheres Kathodenmaterial gilt. Beim Brand setzt der Elektrolyt hochgiftige Reaktionsgase frei, was zur Explosion der Zelle führen kann. Es gibt jedoch noch weitere mögliche Ursachen für ein Abbrennen der Zelle, wie mechanische Beschädigungen des Separators, Überladen, Laden und Entladen mit zu hohen Strömen, sowie interne und externe Kurzschlüsse. Im Folgenden soll auf die in dieser Arbeit untersuchten Aktivmaterialien eingegangen werden.

Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4)

LiFePO_4 (LFP) ist ein Übergangsmetallphosphat, welches in der Olivin-Struktur kristallisiert, die in Abbildung 2-3 dargestellt ist. Die Sauerstoff-Atome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) in deren Oktaeder-Lücken sich Lithium- (4a-Lage) und Eisenatome (4c-Lage) geordnet befinden. In den Tetraeder-Lücken befinden sich die Phosphoratome (4c-Lage). Diese bilden mittels kovalenter Bindungen zu vier benachbarten Sauerstoffatomen ein Phosphat-Ion. Die verzerrten oktaedrischen Lithiumkoordinationspolyeder sind miteinander entlang [010] kantenverknüpft und bilden einen eindimensionalen Diffusionspfad für die Lithium-Ionen parallel zur b-Achse. Aufgrund des dadurch geringen Diffusionskoeffizienten von ca. $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ist die ionische Leitfähigkeit relativ gering. Auch die elektrische Leitfähigkeit des Materials ist sehr gering, weshalb hier eine gute Struktur des Leiterfußes besonders wichtig ist. Es gibt außerdem Bestrebungen diese negativen Eigenschaften durch Verkleinerung der Kristallgrößen in den Nanometerbereich zu kompensieren, wodurch die Diffusionswege verkürzt und die Leiterfußanbindung verbessert werden kann. [5,12]

Die theoretische Kapazität von 168 mAh/g kann fast vollständig genutzt werden. Weitere Vorteile sind die thermische Stabilität, die hohe Zyklenfestigkeit, der günstige Preis und die Ungiftigkeit der Rohstoffe. Allerdings ist die mittlere Spannung gegen Lithium relativ gering, wie in Abbildung 2-2 gezeigt, was zu niedrigen Arbeitsspannungen der Batterie und damit geringer Leistungsdichte führt.

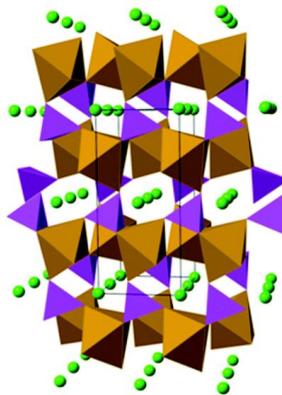


Abbildung 2-3: Olivin-Struktur des Lithiumeisen-Phosphat. Die Lithium-Ionen sind als kleine grüne Kugel dargestellt, Fe-O Polyheder in braun und die PO_4 Tetraeder in lila [12]. Es ergeben sich eindimensionale Diffusionswege für die Lithium Ionen.

Lithium-Mangan-Spinell ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$)

Die Verbindung $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) kristallisiert im Spinell-Typ (Raumgruppe: Fd-3 m), wie in Abbildung 2-4 zu sehen. Die Sauerstoffatome bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung (ccp). Die Manganatome besetzen die 16d-Lagen und sind von sechs Sauerstoff-Ionen oktaedrisch umgeben. Die Lithium-Ionen sind auf den 8a-Lagen zu finden und tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Die von Sauerstoff oktaedrisch umgebenen 16c-Lagen bleiben unbesetzt und bilden mit den durch Lithium besetzten 8a-Lagen ein dreidimensionales Netzwerk, durch welches die Lithium-Ionen diffundieren können. Dadurch bietet die Struktur dreidimensionale Diffusionswege aus, welche zu höheren Diffusionskoeffizienten im Lithiummanganspinell führen.

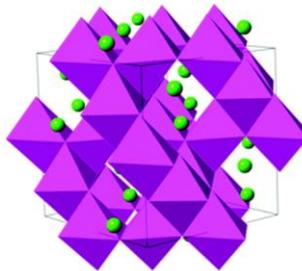


Abbildung 2-4: Spinell-Struktur des Lithium-Mangan-Spinell. Die Lithium-Ionen sind als kleine grüne Kugel dargestellt und die MnO_6 Oktaeder in violett. Durch die Spinellstruktur bilden sich dreidimensionale Diffusionswege für die Lithium-Ionen aus [12].

Weitere Vorteile von LMO sind seine hohe Verfügbarkeit, Ungiftigkeit und thermische Stabilität [22] sowie die hohe Arbeitsspannung von durchschnittlich 4,1 V gegen Lithium, wie in Abbildung 2-2 zu sehen [23]. Trotz dieser hohen Arbeitsspannung erreicht LMO jedoch nur eine vergleichsweise geringe Kapazität von 120 mAh/g und Energiedichte von 500 Wh/kg [5].

Ein weiterer Nachteil besteht in der geringe Zyklenfestigkeit, die auf chemische Instabilität und Manganauslösung bei Zyklierung zurückzuführen ist, welche verstärkt bei hohen Temperaturen auftritt [24,25]. Die ausgelösten Mangan-Ionen können außerdem zur Anode wandern und auch dort negative Effekte auf die SEI der Anode haben. [26]

Eine weitere Ursache für die geringe Zyklenfestigkeit ist der sogenannte Jahn-Teller-effekt, welcher bei einem Potential von ca. 3 V zu einer Phasenumwandlung des Gitters vom kubischen ins tetragonale und dadurch zu mechanischen Spannungen führt [27].

Aufgrund der genannten Nachteile wird LMO in der Elektromobilität meist nur in Kombination mit anderen Materialien aus der Klasse der Übergangsmetalloxide eingesetzt.

Außerdem gibt es Ansätze, die Zyklenfestigkeit des Materials zum Beispiel durch Oberflächen-Coating mit ZnO zu verbessern [28]. Eine weitere Möglichkeit ist die teilweise Substitution der Mangan-Ionen durch andere Ionen [29–31]. Ein vielversprechender Ansatz ist zum Beispiel das Lithium-Nickel-Mangan-Spinell (LNMO), welches je nach Nickel-Anteil zu hohen Arbeitsspannungen von 4,5 V [24] bis 4,7 V [32] führt. Dadurch erreichen diese vielversprechenden Materialien neben der verbesserten Zyklenfestigkeit auch hohe Energiedichten von ca. 580 Wh/kg. Bei der praktischen Umsetzung stellt jedoch der Elektrolyt ein Hindernis dar, welcher bei diesen hohen Spannungen nicht stabil ist [23].

Übergangsmetalloxide in Schichtstruktur

Die Gruppe der Übergangsmetalloxide in Schichtstruktur bildet die größte Gruppe möglicher Kathodenmaterialien. Durch die Lagenstruktur (siehe Abbildung 2-5) bilden diese zweidimensionale Diffusionswege für Lithium-Ionen im Aktivmaterial.

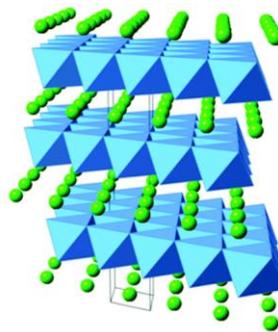


Abbildung 2-5: Schichtstruktur der Übergangsmetalloxide. Die Lithium-Ionen sind als kleine grüne Kugel dargestellt und die MO_6 Oktaeder in blau. Durch die Lagenstruktur bilden sich zweidimensionale Diffusionswege für die Lithium-Ionen aus [12].

Lithium-Cobalt-Oxid ($LiCoO_2$)

$Li_{1-x}CoO_2$ (LCO) bildet eine α - $NaFeO_2$ -Struktur. Die Raumgruppe, ausgedrückt in der Hermann-Mauguin-Symbolik, ist Raumgruppe $R3m$. Der Kobalt besetzt die 3a- und Lithium die 3b-Lagen. Beide sind von Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben (6c-Lagen). Diese Oktaederschichtpakete sind abwechselnd entlang der c-Achse gestapelt. In dieser Struktur können sich die Lithium-Ionen in einer Ebene senkrecht zur Stapelrichtung zwischen den Kobalt-Oktaederschichten bewegen. Elektrochemisch können fast alle Lithium-Ionen aus der Struktur extrahiert werden, woraus sich eine theoretische Kapazität von 274 mAh/g ergibt. Aufgrund der Instabilität der lithiumarmen Phase ist man im nutzbaren Spannungsbereich beim Laden auf $\leq 4,2$ V gegen Lithium

begrenzt und kann daher nur etwas mehr als die Hälfte des vorhandenen Lithiums aus der Struktur nutzen. Dies führt zu einer maximalen reversiblen Kapazität von 140–150 mAh/g. LCO bietet außerdem eine gute Zykleneffizienz, hohe mittlere Entladespannung und geringe Selbstentladung [33].

In Bezug auf das Sicherheitsverhalten bietet LCO jedoch den Nachteil, dass es bei hohen Spannungen zu Sauerstofffreisetzung und dadurch explosionsartigen Reaktionen kommen kann. Auch die thermische Stabilität von LCO ist gering. Bereits bei ca. 200 °C kommt es zum *thermal runaway* [34]. Ein weiterer entscheidender Nachteil ist der hohe Preis und die Giftigkeit von Kobalt [26,35].

Mischkristalle $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ (NCA) und $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NMC)

Die genannten Nachteile des LCO haben zu Bestrebungen geführt, das Kobalt ganz oder teilweise zu ersetzen. Durch eine komplette Substitution von Kobalt durch Nickel erhält man Lithium-Nickel-Oxid (LiNiO_2 , LNO), welches dieselbe Kristallstruktur und eine ähnliche theoretische Kapazität von 275 mAh/g besitzt. Durch die ähnlichen Ionenradien von Ni^{2+} und Li^+ kommt es hierbei jedoch zu Fehlordnungen im Gitter und Blockierung der Diffusionswege für Lithium-Ionen [26,35]. Außerdem ist LNO ebenfalls thermisch instabil [36] und wird daher in der Reinform nicht kommerziell eingesetzt [37]. Durch eine Kombination von Kobalt und Nickel kann die Fehlordnung reduziert [38] und durch zusätzliche Mangan-Zugabe die thermische Stabilität verbessert werden [26], was auf den Mischkristall $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ führt. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe eines geringen Aluminium-Anteils zum Nickel-Kobalt-Mischkristall, welche ebenfalls die Stabilität erhöht und die Performance verbessert [39] und auf das Materialsystem $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}$ führt. Die Verbindung $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$ ist kommerziell erhältlich und bietet eine gute Zyklfestigkeit und sehr hohe Kapazität (ca. 200 mAh/g) und Energiedichte. [40]

Der Mischkristall $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ stellt eine Besonderheit dar, da er in verschiedenen Zusammensetzungen stabil ist und variierender Eigenschaften aufweist. Die kommerziell am häufigsten eingesetzte Variante ist das $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ mit einer Energiedichte von 700-750 Wh/kg und einer theoretischen Kapazität von 275 mAh/g. Die praktische nutzbare Kapazität ist jedoch weiterhin beschränkt und liegt mit ca. 160-170 mAh/g nur leicht über der des LCO [23]. Durch die günstigeren Nickel- und Mangan-Preise kann der Preis jedoch deutlich gesenkt werden. Außerdem weist der Mischkristall eine sehr geringe Volumenänderung bei Zyklierung von unter 2 % auf [41,42].

Eine Steigerung der praktisch nutzbaren Kapazität bieten Nickel-reiche NMC Materialien. $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$ erreicht ca. 180 mAh/g und $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}$ knapp über 200 mAh/g [5]. Und auch die praktische Energiedichte steigt mit steigendem Nickelanteil auf ca. 760 Wh/kg an. Weitere Vorteile eines hohen Nickelanteils sind höhere elektrische Leitfähigkeit und bessere Lithiumdiffusion [9]. Auf der anderen Seite führt ein hoher

Nickel-Anteil jedoch zu einer schlechten thermischen Stabilität sowie einer geringeren Lebensdauer [7]. Es kommt außerdem durch das reaktive und instabile Nickel im delithiierten Zustand zu einer Reduktion, welche zur Erhöhung des Durchtrittswiderstandes führt [4]. Der Zusammenhang zwischen Nickelanteil und Kapazität, thermischer Stabilität sowie Zyklenperformance ist in Abbildung 2-6 dargestellt [43].

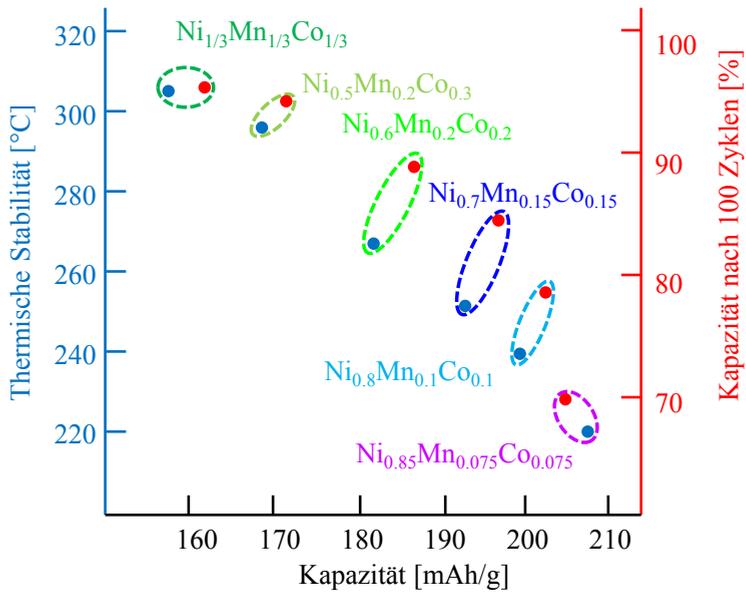


Abbildung 2-6: Thermische Stabilität, Kapazität und Restkapazität nach 100 Zyklen von $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach [43]. Mit steigendem Nickelanteil nimmt die Kapazität zu. Gleichzeitig sinken die thermische Stabilität und die Zyklenfestigkeit.

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung der Performance und Stabilität des Kathodenmaterials besteht in dem Design sogenannter Core-Shell Partikel, bei denen ein Gradient der Materialzusammensetzung im Partikel vorliegt. In [44] wurde beispielsweise eine Zusammensetzung aus $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}$ im Kern umgeben von $\text{Ni}_{0,46}\text{Mn}_{0,23}\text{Co}_{0,31}$ vorgestellt, wodurch die hohe Energiedichte der Nickel-reichen Zusammensetzung genutzt und gleichzeitig eine hohe Lebensdauer und Sicherheit erzielt werden konnte. Die wichtigsten Eigenschaften des vielseitig einsetzbaren $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ in Abhängigkeit von der Stöchiometrie sind in Abbildung 2-7 zusammengefasst. Die kommerziell bereits am häufigsten eingesetzten Materialien $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$, $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$ und $\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}$ sind markiert.

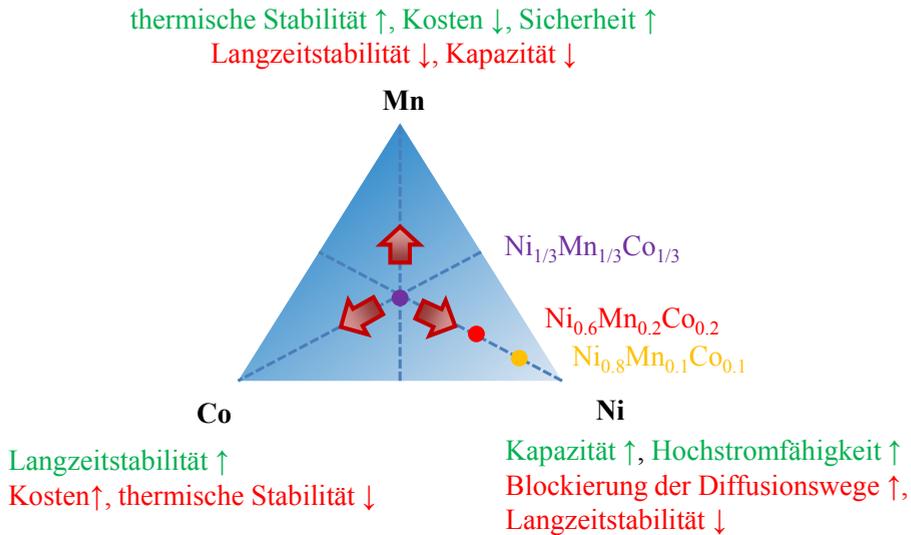


Abbildung 2-7: Eigenschaften von $Ni_xMn_yCo_{1-x-y}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Um die Kapazität zu steigern, ist ein hoher Nickelanteil wünschenswert. Für bessere Langzeit- und thermische Stabilität werden Cobalt und Mangan zugesetzt.

Die aktuelle Forschung befasst sich außerdem mit der Etablierung neuer Kathodenmaterialien, die höhere Spannungen über 4,5 V zur Verfügung stellen und damit eine höhere Leistungsdichte ermöglichen. Diese sind komplexe Oxide in Spinellstruktur mit dem Aufbau $Li_2MM_3'O_8$ und $LiMM'O_4$ wobei mehrere Materialkombinationen zur Option stehen, zum Beispiel $MM_3'=CrMn_3, FeMn_3, CoMn_3, NiMn_3, CuMn_3$, $MM'=CrMn, CoMn$. Nachteile dieser Materialien sind die meist sehr schlechten zyklischen Lebensdauern und die Notwendigkeit auf verbesserte Elektrolyte umzusteigen, welche bei diesen hohen Potentialen stabil sind [45]. Auf diese Materialien, welche bisher auf dem kommerziellen Markt eine untergeordnete Rolle einnehmen, soll im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen werden.

Eine Übersicht über die gängigen Kathodenmaterialien und deren Materialparameter ist in Tabelle 2-1 gegeben.

Tabelle 2-1: Übersicht über Daten der gängigen Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien. [5,26]

Material	Kapazität [Ah/kg] theoretisch/praktisch	Arbeitsspannung [V]	Energiedichte [Wh/kg]
NCA ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$)	275/200	3,8	700-750
LCO (LiCoO_2)	274/140	3,9	624
NMC ₁₁₁ ($\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}$)	275/160	3,8	600-650
NMC ₆₂₂ ($\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$)	275/180	3,8	700
NMC ₈₁₁ ($\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$)	275/205	3,9	750
LMO (LiMn_2O_4)	148/120	4,1	410
LFP (LiFePO_4)	186/160	3,4	544

In Abbildung 2-8 sind die im Vorigen erläuterten Eigenschaften der Kathodenmaterialien grafisch zusammengefasst.

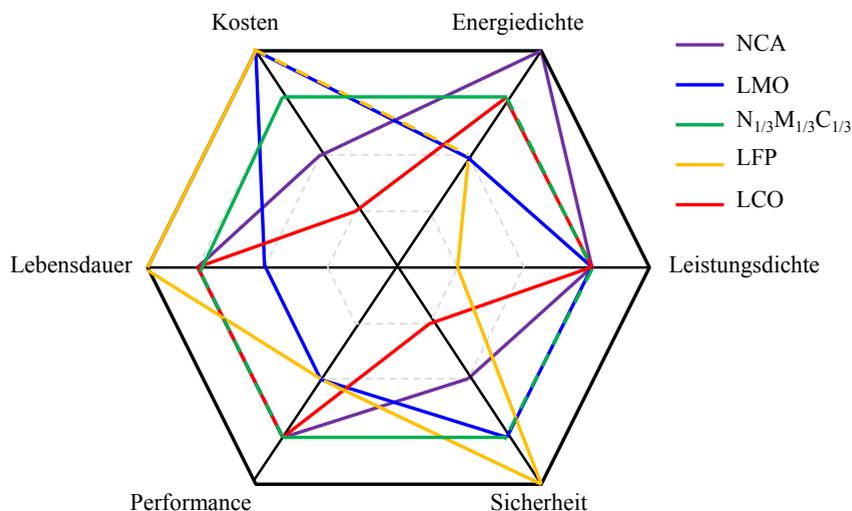


Abbildung 2-8: Eigenschaften der gängigen Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien im Netzdiagramm. Je weiter außen ein Punkt im Diagramm liegt, desto besser sind die Eigenschaften des Materials in dieser Kategorie.

Eine gängige und kommerziell immer häufiger genutzte Möglichkeit der Optimierung der Kathodeneigenschaften, ist eine Kombination mehrerer Aktivmaterialien in sogenannten Blend-Kathoden [46]. Hierbei wird ein Slurry aus mehreren Aktivmaterialien gebildet, wobei diese Materialien örtlich voneinander getrennt bleiben und keinen Mischkristall ausbilden. Durch geschickte Wahl der Materialien und Zusammensetzung lassen sich so positive Eigenschaften kombinieren und negative Eigenschaften kompensieren. Das Blend NCA-LMO [47,48] kombiniert zum Beispiel die hohe Entladekapazität und lange zyklische Lebensdauer von NCA mit dem kostengünstigen und thermisch stabilen LMO, welches als Reinmaterial aufgrund seiner geringen Lebensdauer und Entladekapazität nur selten eingesetzt wird [5]. Auch die Zugabe von anderen Schichtoxiden wie $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ [8], $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [9] oder $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ [10] zum Spinell LMO wurde experimentell untersucht und erzielte eine Verbesserung der Lebensdauer durch eine Verminderung der Mangan-Auslösung. Ein weiterer Ansatz ist die Kombination der guten Performance von LCO, welches die Hauptnachteile der hohen Kosten und schlechten thermischen Stabilität mit sich bringt, mit anderen Materialien wie LFP, LMO oder anderen Schichtoxiden [49–51], um diese Nachteile zu kompensieren.

2.1.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt hat die Aufgabe, Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode und umgekehrt zu transportieren. Er sollte also ein möglichst guter Ionenleiter sein bei gleichzeitig möglichst geringer Elektronenleitfähigkeit, um Selbstentladung zu vermeiden. In kommerziellen Zellen wird meist ein nicht wässriger, flüssiger Elektrolyt verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Mischung aus einem oder mehreren Leitsalzen gelöst in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, meist Carbonate. Dazu eignen sich Salze wie Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) und Lithiumperchlorat (LiClO_4) in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DC). Der Elektrolyt sollte nicht oder nur kontrollierbar während der Formierung der Zelle (Bildung der SEI) mit den Elektrodenmaterialien reagieren. [52]

Der flüssige Elektrolyt wird in der porösen Struktur eines Separators gespeichert. Der Separator dient der Isolierung der Elektroden gegeneinander. Er muss einerseits die Ionen hindurchlassen und andererseits einen Kurzschluss durch Kontakt der Elektroden vermeiden. Außerdem darf keine Reaktion mit den Elektroden und dem Elektrolyten stattfinden. Der Separator muss eine hohe, gleichmäßige Porosität aufweisen, um einen guten Ionen transport zu gewährleisten. Außerdem darf er nicht zu dick sein, um die Transportwege kurz und somit den Innenwiderstand der Zelle klein zu halten. Hierfür werden in kommerziellen Zellen Materialien wie Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) verwendet (siehe Abbildung 2-9 b). Für Forschungszwecke wird in Experimentalzellen häufig eine etwas dickere Glasfaservlies (siehe Abbildung 2-9 a) eingesetzt.

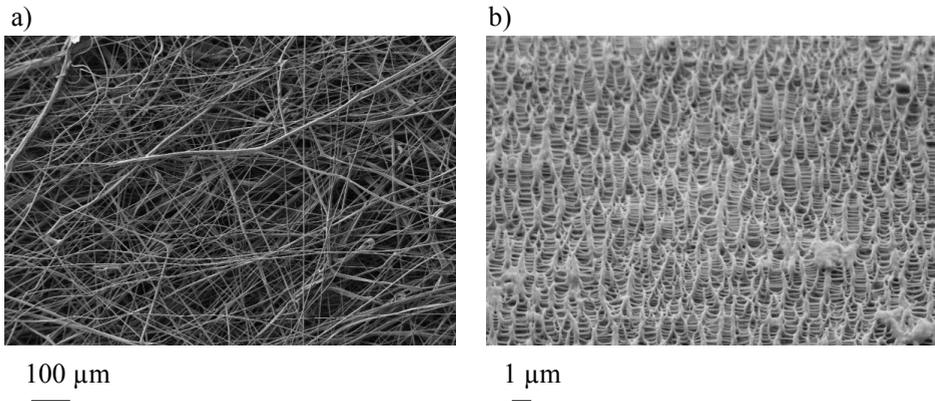


Abbildung 2-9: Batterieseparator aus Glasfaservlies (a) und PP-Folie (b).

2.2 Energie- und Leistungsdichte

Zu den wichtigsten Eigenschaften einer Batterieelektrode zählen deren Energie- und Leistungsdichte. Die theoretische gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichte kann aus der theoretischen Zellspannung U_{th} , der umgesetzten Ladungsmenge nF und der Molmasse m_{mol} bzw. dem Molvolumen V_{mol} berechnet werden:

$$w_{th,m} = \frac{U_{th} \cdot n \cdot F}{m_{mol}} \quad (2-4)$$

$$w_{th,v} = \frac{U_{th} \cdot n \cdot F}{V_{mol}} \quad (2-5)$$

Diese beschreibt das theoretische Speichervermögen der Elektrode, berücksichtigt dabei jedoch weder die im Betrieb auftretenden Überspannungen, noch die inaktiven Zellkomponenten, wie Stromableiter, Leitruß und Zellgehäuse. Eine anwendungsorientierte Definition bietet die praktische Energiedichte:

$$w_{pr,m} = \frac{\int_{t_0}^T (U_A \cdot I_{entlade}) d\tau}{m_{Zelle}} \quad (2-6)$$

$$w_{pr,v} = \frac{\int_{t_0}^T (U_A \cdot I_{entlade}) d\tau}{V_{Zelle}} \quad (2-7)$$

Hierbei ist $I_{entlade}$ der Entladestrom und U_A die Entladespannung, welche abhängig vom Ladezustand, der Temperatur und dem Entladestrom ist. Außerdem hängt der Verlauf der Arbeitsspannung von den in der Elektrode auftretenden Verlusten ab.

Die praktische gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichte ergibt sich entsprechend zu:

$$p_{pr,m} = \frac{\int_{t_0}^T (U_A * I_{entlade}) d\tau}{(T-t_0)m_{Zelle}} \quad (2-8)$$

$$p_{pr,v} = \frac{\int_{t_0}^T (U_A * I_{entlade}) d\tau}{(T-t_0)V_{Zelle}} \quad (2-9)$$

Eine hohe Energie- und Leistungsdichte ist Ziel der Optimierung von Batterieelektroden, wobei die beiden Eigenschaften teilweise entgegengerichtet sind. Zur Bereitstellung hoher Ströme und damit einer hohen Leistungsdichte benötigt die Elektrode zum Beispiel viel Leitruß und eine hohe Porosität, was jedoch die Energiedichte senkt. Je nach Anwendung müssen also optimale Parameter unter Abwägung zwischen Energie- und Leistungsdichte ermittelt werden, was nur durch ein genaues Verständnis der auftretenden Verlustprozesse und deren Zusammenhang mit Material- und Mikrostrukturparametern möglich ist.

2.3 Mikrostruktur

Die Elektroden einer Lithium-Ionen Batterie besitzen eine poröse Struktur, welche neben dem verwendeten Material maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Batterie hat. Die poröse Struktur dient der Vergrößerung der aktiven Reaktionsflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt sowie der Verkürzung von Diffusionswegen im Aktivmaterial.

Abbildung 2-10 zeigt den Aufbau sowie Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Batterieelektroden einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie. Auf der Anodenseite ist die Graphitstruktur zu sehen, welche aus relativ großen, flachen Partikeln ($d \approx 10 \mu\text{m}$) besteht. Die Kathode besteht aus dem Aktivmaterial, hier LCO, dem Leitruß sowie der umgebenden Porosität. Das Aktivmaterial ist hier für bessere Sichtbarkeit grün eingefärbt. Zusätzlich beinhaltet die Kathode ein Bindermaterial, welches im REM-Bild nicht vom Leitruß unterschieden werden kann.

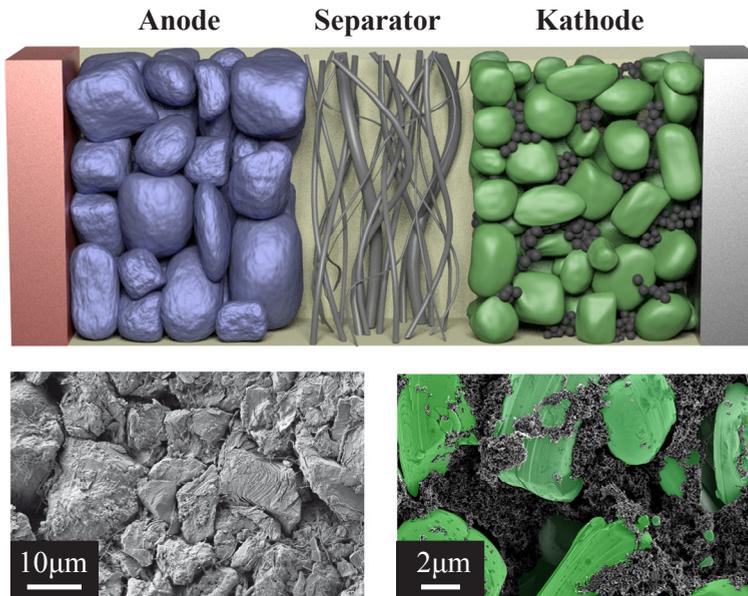


Abbildung 2-10: oben: Darstellung des mikrostrukturellen Aufbaus einer Lithium-Ionen Batterie aus [53]; unten: REM-Aufnahmen von Anode (Graphit) und Kathode (LCO, grün eingefärbt) einer Lithium-Ionen Batterie.

Kathodenseitig steht hierbei eine große Auswahl unterschiedlicher Aktivmaterialien (siehe Kapitel 2.1.2) mit entsprechenden Materialparametern und unterschiedlichen Mikrostruktureigenschaften zur Verfügung. Eine detaillierte Analyse und Vergleich der Mikrostrukturen unterschiedlicher Materialien wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und ist in Kapitel 4.3 zu finden. Die Mikrostruktur der unterschiedlichen Materialien hat großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Batterie. Große, kompakte Partikel, wie zum Beispiel bei LCO, führen zu einer hohen Energiedichte, während poröse Strukturen mit einer großen Oberfläche die Verluste minimieren und die Leistungsdichte erhöhen können.

Die Mikrostruktur wird mit Hilfe folgender Mikrostrukturparameter charakterisiert:

- **Volumenanteile:** Die Volumenanteile bezeichnen den volumetrischen Anteil der einzelnen Phasen der Elektrode. Bei der Anode sind dies die beiden Phasen Aktivmaterial und Pore. Bei der Kathode kommt der Anteil des Leitrußes hinzu. Der Anteil der Porenphase entspricht der Porosität und wird im Betrieb mit dem Flüssigelektrolyt gefüllt.

- **Partikelgrößenverteilung:** Die Partikelgrößenverteilung kann für alle Phasen einzeln berechnet werden. So ergeben sich die Partikelgrößenverteilungen des Aktivmaterials und des Leitrußes sowie die Porengrößenverteilung. Eine Besonderheit in der Partikelgröße des kathodenseitigen Aktivmaterials besteht in der Unterscheidung zwischen Primärpartikelgrößen und Agglomeratgrößen. Die Bildung von Agglomeraten, welche aus mehreren Primärpartikeln bestehen, ist abhängig vom Herstellungsprozess und nur bei bestimmten Aktivmaterialien (zum Beispiel NCA und NMC) üblich.
- **Elektrodendicke:** Die Elektrodendicke bzw. Schichtdicke bezeichnet die Dicke der Aktivmaterialschicht auf dem Stromableiter.
- **Oberflächen:** Die spezifischen Oberflächen der einzelnen Materialien sind durch die poröse Struktur der Kathode deutlich größer, als die geometrische Oberfläche der Elektrode. Die spezifische Oberfläche der Phasen gibt die Vergrößerung der Oberfläche durch die Struktur an. Sie wird auf das Volumen bezogen mit der Einheit $1/\mu\text{m}$ angegeben, so dass die absolute Oberfläche durch Multiplikation mit dem gesamten Volumen berechnet werden kann.
- **Aktive Oberfläche:** Die aktive Oberfläche bezeichnet die Fläche des Aktivmaterials, welche in Kontakt mit dem Elektrolyt ist. An dieser Fläche findet der Ein- und Ausbau von Lithium-Ionen statt. Sie berechnet sich aus der spezifischen Oberfläche der Aktivmaterialphase durch Abzug der vom Leitruß belegten Fläche mit folgender Formel:

$$a_{act} = a_{AM} - \underbrace{\frac{1}{2} \cdot (a_{AM} + a_{CB} - a_{pore})}_{\text{Kontaktfläche Aktivmaterial/ Leitruß}} \quad (2-10)$$

Für die Anode entspricht die aktive Oberfläche der Oberfläche des Aktivmaterials, da hier kein Leitruß vorhanden ist.

- **Tortuosität:** Für die Tortuosität bestehen mehrere Definitionsmöglichkeiten. Prinzipiell ist sie ein Faktor für die Verwundenheit der Pfade in einer Struktur und der damit verbundenen Wegverlängerung für den Transport einer Spezies in dieser Struktur. Die geometrische Definition $\tau = \frac{l^2}{d^2}$ ist nur für einfache Strukturen mit konstantem Porenquerschnitt möglich und nicht auf reale Mikrostrukturen übertragbar. Daher wird hier die allgemein gültige Gleichung $\sigma_{eff} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot \sigma_0$ verwendet, welche einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ_0 einer Phase und der effektiven Leitfähigkeit σ_{eff} in der verwundenen Struktur darstellt.

Für Lithium-Ionen Batterien ist besonders die Berechnung der Tortuosität der Porenphase von Interesse, in welcher sich der Flüssigelektrolyt befindet, der die Ionen im Betrieb transportiert. Die effektive Leitfähigkeit wächst mit steigender Porosität und sinkender Tortuosität, da die effektiven Weglängen durch die Struktur sinken.

Die Mikrostrukturparameter haben Einfluss auf die Eigenschaften wie Leistungs- und Energiedichte, Hochstromfähigkeit und Alterung. Sie beeinflussen außerdem direkt die Größe der im Betrieb einer Batterie auftretenden Verlustprozesse, wie im nächsten Kapitel beschrieben.

Die genaue Ermittlung der Mikrostrukturparameter ist daher ausschlaggebend für die Analyse von Verlustprozessen und Optimierung der Kathodenstruktur und wird in Kapitel 2.8 beschrieben.

2.4 Verlustprozesse

Beim Laden und Entladen von Lithium-Ionen Batterien treten verschiedene Verlustprozesse auf, welche zu Überspannungen führen und daher minimiert werden sollten. Abbildung 2-11 zeigt eine Übersicht über die auftretenden Verlustprozesse in den einzelnen Batteriekomponenten.

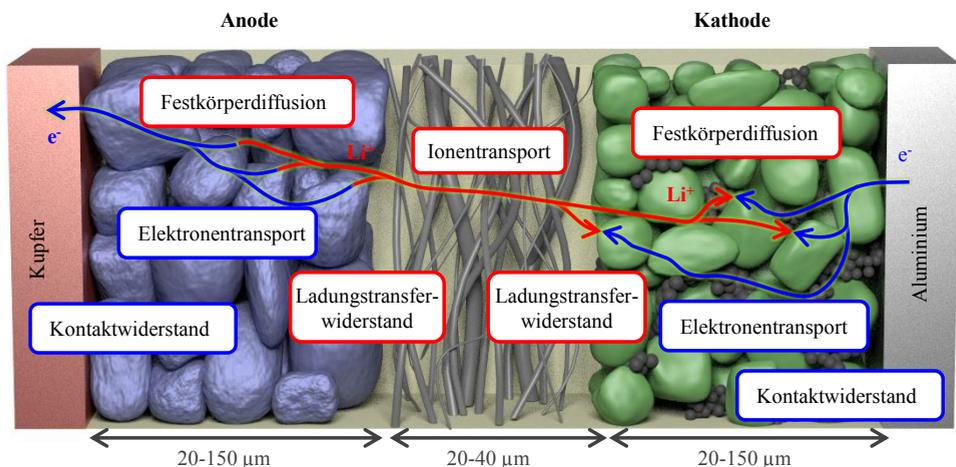


Abbildung 2-11: Darstellung des Aufbaus einer Lithium-Ionen Batterie nach [53] aus zwei porösen Elektroden getrennt durch einen Elektrolyt-getränkten Separator. Zusätzlich sind die im Betrieb ablaufenden Prozesse und die entstehenden Verluste skizziert.

Im Folgenden werden die einzelnen Verlustprozesse in Hinblick auf ihre physikalische Ursache und ihre Auswirkungen auf die Kathodenimpedanz im Kleinsignalverhalten beschrieben. Für eine ausführliche Herleitung der Impedanzausdrücke aus grundlegenden elektrochemischen Zusammenhängen sei auf die Dissertationen von Michael Schönleber [17] und Moses Ender [53] verwiesen.

Verluste im Elektrolyten (Ionentransport)

Beim Transport der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten im Separator sowie in der porösen Struktur von Anode und Kathode treten ohmsche Verluste auf, da der Elektrolyt nur eine begrenzte ionische Leitfähigkeit besitzt. Der dadurch entstehende Widerstand ist abhängig von der ionischen Leitfähigkeit für Lithium-Ionen (σ_{ion}) des Elektrolyten, der Geometrie (geometrische Fläche: A , Dicke der Aktivmaterialschicht: L , Dicke des Separators: L_{Sep}) und den Mikrostrukturparametern (τ : Tortuosität, ϵ : Porosität) der Elektroden bzw. des Separators. In der Elektrode berechnet sich der ohmsche Widerstand zu:

$$R_{ion,El} = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{L}{A_{El}} \cdot \frac{\tau_{El}}{\epsilon_{El}} \quad (2-11)$$

Im Separator erhält man entsprechend:

$$R_{ion,Sep} = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{L_{Sep}}{A_{Sep}} \cdot \frac{\tau_{Sep}}{\epsilon_{Sep}} \quad (2-12)$$

Zusätzlich zum rein ohmschen Widerstand des Elektrolyten, müssen zwei weitere Beiträge des Elektrolyten berücksichtigt werden, welche im Folgenden in Anlehnung an die Arbeit von Michael Schönleber [17] als Konzentrationsimpedanz und Diffusionsimpedanz bezeichnet werden.

Die Konzentrationsimpedanz bezeichnet den Spannungsabfall im Elektrolyten durch den Konzentrationsgradienten, welcher beim Einbau von Lithium-Ionen in das Aktivmaterial der Elektroden entsteht. Da sich im Elektrolyten neben den positiv geladenen Lithium-Ionen auch negativ geladene Leitsalz-Ionen (z.B. LiPF_6^-) befinden, welche im Gegensatz zu den Lithium-Ionen nicht in das Aktivmaterial eingebaut werden, entsteht bei Stromfluss ein Konzentrationsgradient. Dieser führt wiederum zu Diffusionsströmen beider Spezies, der Lithium-Ionen und der Leitsalz-Ionen. Da beide Spezies unterschiedliche Beweglichkeiten beziehungsweise Diffusionskoeffizienten besitzen, entsteht ein Spannungsabfall im Elektrolyten. Dieser ist abhängig von der Frequenz des angelegten Stromes. Es lässt sich also ein Ausdruck für den komplexen Innenwiderstand aus den Transportvorgängen im Elektrolyten herleiten, welcher zusätzlich zum rein ohmschen Widerstand auftritt. Die ausführliche Herleitung ist in [17] gegeben und führt auf:

$$Z_{Konz, Elektrolyt} = \frac{RT}{F^2 c_l} \cdot \frac{L_{El}}{2D_{El,eff}} \cdot (1 - 2 \cdot t_{Li+})(1 - t_{Li+}) \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{El,eff}} \frac{L_{El}}{2}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{El,eff}} \frac{L_{El}}{2}}} \quad (2-13)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, F die Faradaykonstante, c_l die mittlere Lithiumkonzentration im Elektrolyten, L_{El} die Diffusionslänge im Elektrolyten und t_{Li+} die Überföhrungszahl für Lithium-Ionen. Für den Diffusionskoeffizienten $D_{El,eff}$ wird ein effektiver Wert eingesetzt, welcher die Strukturparameter des Elektrolyten mit berücksichtigt. In diesen fließen die Werte der Tortuosität und Porosität der Struktur ein, in welcher sich der Elektrolyt befindet. Dies kann die Porenstruktur des Separators oder einer Elektrode sein:

$$D_{El,eff} = D_{Diff} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2-14)$$

Der weitere Beitrag des Elektrolyten zu den Verlustprozessen, die Diffusionsimpedanz, beschreibt die Limitierung des Transports von Lithium-Ionen zur Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Die dadurch entstehenden Verluste können durch folgende Formel beschrieben werden, welche ebenfalls in [17] theoretisch hergeleitet wird:

$$Z_{Diff, Elektrolyt} = \frac{RT}{F^2 c_l} \cdot \frac{L_{El}}{2D_{El,eff}} \cdot (1 - t_{Li+}) \cdot \frac{\tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{El,eff}} \frac{L_{El}}{2}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_{El,eff}} \frac{L_{El}}{2}}} \quad (2-15)$$

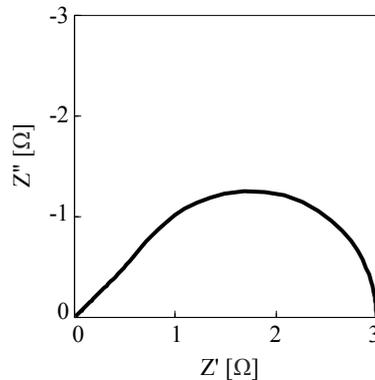


Abbildung 2-12: Impedanz eines Finite-Length-Warburg-Elements zur Beschreibung der Elektrolytimpedanz.

Beide Verlustprozesse, die Diffusions- und die Konzentrationsimpedanz des Elektrolyten, können durch sogenannte Finite-Length-Warburg-Elemente modelliert werden, deren Impedanzverlauf in Abbildung 2-12 dargestellt ist.

Elektronentransport

Durch den Transport der Elektronen von der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt zum Ableiter und in den Ableitern entstehen weitere rein ohmsche Verluste, welche jedoch durch die hohen elektrischen Leitfähigkeiten des Aktivmaterial-Leitruß-Gemischs meist deutlich geringer ausfallen, als die ohmschen Verluste durch Ionentransport. Der elektronische Widerstand berechnet sich durch:

$$R_{el} = \frac{1}{\sigma_{el,eff}} \cdot \frac{L}{A} \quad (2-16)$$

Mit der effektiven elektronischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials der Kathode inklusive Leitruß $\sigma_{el,eff}$, der Elektrodendicke L und der Elektrodenfläche A .

Ladungstransferprozess an der Grenzfläche Aktivmaterial/Elektrolyt

Der Ladungstransferprozess beschreibt den Ein- bzw. Ausbau der Lithium-Ionen in bzw. aus dem Aktivmaterial der Elektroden unter Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons. Dieser Vorgang kann durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Diese elektrochemisch hergeleitete Gleichung beschreibt die Stromdichte an einer Grenzfläche in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials. Die Ladungstransferstromdichte (engl. charge transfer, CT) j_{CT} lässt sich demnach durch folgende Gleichung beschreiben [54]:

$$j_{ct} = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right) \right) \quad (2-17)$$

Hierbei ist j_0 die Austauschstromdichte, welche einen materialspezifischen Parameter darstellt, der sowohl vom Aktivmaterial und verwendeten Elektrolyten als auch vom Ladezustand (engl.: State of charge, SOC) der Elektrode abhängt. Die Faradaykonstante F und die universelle Gaskonstante R hingegen sind feste Naturkonstanten. α beschreibt den Ladungstransferkoeffizienten, T die Temperatur in Kelvin und η die Überspannung an der Grenzfläche, an welcher die Reaktion stattfindet. Abbildung 2-13 veranschaulicht den nichtlinearen Verlauf der Ladungstransferstromdichte in Abhängigkeit von der Überspannung.

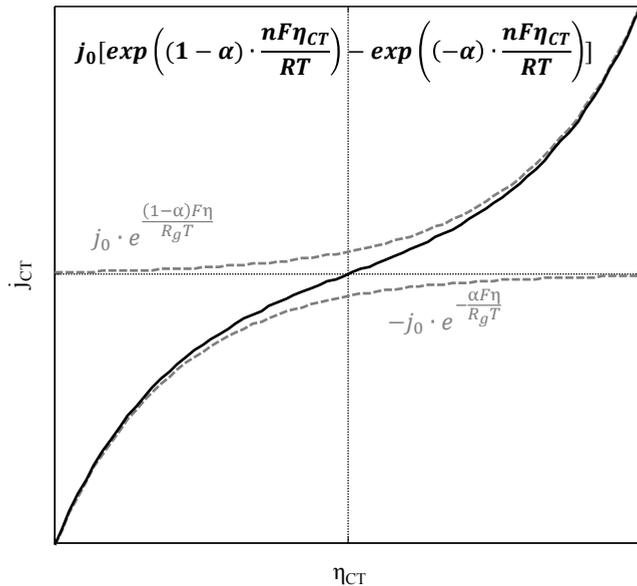


Abbildung 2-13: Austauschstromdichte beim Ladungstransferprozess (Butler-Volmer-Gleichung). Die Austauschstromdichte setzt sich aus einem negativen und einem positiven Anteil zusammen und verhält sich bei geringer Auslenkung bzw. geringer Überspannung annähernd linear.

Die Austauschstromdichte j_0 kann wiederum aus den Lithiumkonzentrationen in den beteiligten Materialien an der Grenzfläche berechnet werden [54]:

$$j_0 = Fkc_l^\alpha c_s^{1-\alpha} \left(1 - \frac{c_s}{c_{s,max}}\right)^\alpha \quad (2-18)$$

In dieser Gleichung ist die materialspezifische Größe der Austauschkoeffizient k_0 . Dieser hängt ebenfalls von Aktivmaterial und verwendetem Elektrolyten ab, jedoch nicht vom Ladezustand der Elektrode, da dieser durch die Lithiumkonzentration im Gitter c_s ausgedrückt wird. Die maximale Lithiumkonzentration im Gitter wird als $c_{s,max}$ bezeichnet und c_l beschreibt die Lithiumkonzentration im Elektrolyten. Der Verlauf der Austauschstromdichte über die Lithiumkonzentration ist in Abbildung 2-14 links gezeigt. Bei einer Konzentration von $c_s=0$ und bei maximaler Konzentration $c_s=c_{s,max}$ ist kein Aus- bzw. Einbau von Lithium-Ionen möglich, so dass die Austauschstromdichte und damit auch die Ladungstransferstromdichte zu null wird. Der Ladungstransferwiderstand geht damit gegen unendlich. $c_{s,max}$ entspricht in der Kathode einen SOC von 0 % und $c_s = 0$ einem SOC=100 %, wobei hier zu beachten ist, dass sich die üblichen Definitionen des SOC auf das genutzte Spannungsfenster beziehen. In diesem Fall handelt es sich jedoch um die absoluten Größen. Das bedeutet, SOC 0 wird gegebenenfalls erst deutlich über der oberen Abbruchspannung erreicht und SOC 100 unter der unteren Abbruchspannung, bei

welchen die Kathode oder der Elektrolyt oft nicht mehr stabil sind. Der absolute SOC 0 bzw. SOC 100 kann an dem steilen „Abknicken“ der Leerlaufkennlinie erkannt werden, welche auf eine Sättigung schließen lässt. Für die exakte, absolute Definition des SOC ist also die Kenntnis der kompletten Leerlaufkennlinie über den gesamten Spannungsbereich der Kathode notwendig, wie in Abbildung 2-14 rechts beispielhaft gezeigt.

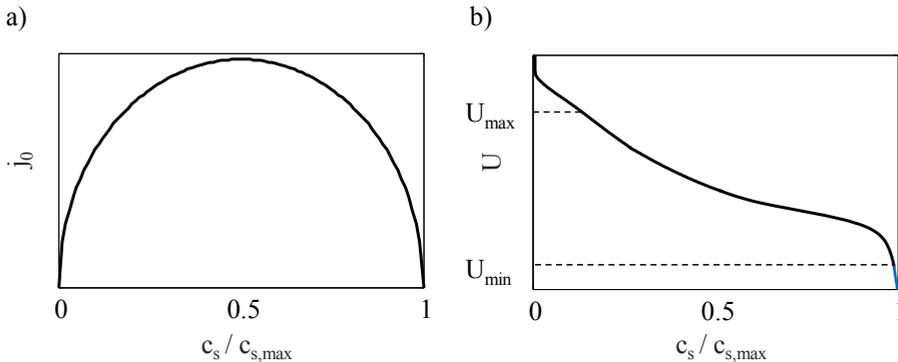


Abbildung 2-14: Links: Verlauf der Austauschstromdichte j_0 in Abhängigkeit der Lithium-Konzentration im Aktivmaterial c_s . Bei sehr niedriger bzw. sehr hoher Lithium-Konzentration ist kein Ein- oder Ausbau von Lithium-Atomen ins Gitter möglich. Rechts: Beispielhafte Leerlaufkennlinie aufgetragen über der Lithium-Konzentration im Aktivmaterial. Der im Betrieb nutzbare Spannungsbereich kann von dem absoluten Spannungsbereich je nach Material deutlich abweichen.

Im Kleinsignalverhalten, also für geringe Auslenkung aus der Ruhelage, kann die Butler-Volmer-Gleichung linear angenähert werden zu:

$$j_{ct} = j_0 \cdot \frac{F\eta}{RT} \quad (2-19)$$

Daraus lässt sich ein Ladungstransferwiderstand r_{CT} für das Kleinsignalersatzschaltbild bestimmen:

$$r_{CT} = \frac{\eta}{j_{ct}} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{j_0} \quad (2-20)$$

Zusammen mit der Doppelschichtkapazität C_{CT} , welche an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt entsteht, ergibt sich folgender Impedanzausdruck für den Ladungstransferwiderstand, welcher einem RC-Glied entspricht:

$$Z_{CT} = \frac{r_{CT}}{1 + j\omega r_{CT} C_{CT}} \quad (2-21)$$

Die verallgemeinerte Form, welche das reale Verhalten mit inhomogenen Stromverteilungen berücksichtigt wird durch Einführen eines weiteren Parameters n beschrieben, woraus sich die Impedanz eines RQ-Gliedes ergibt:

$$Z_{CT} = \frac{r_{CT}}{1+r_{CT}(j\omega Q_{CT})^n} \quad (2-22)$$

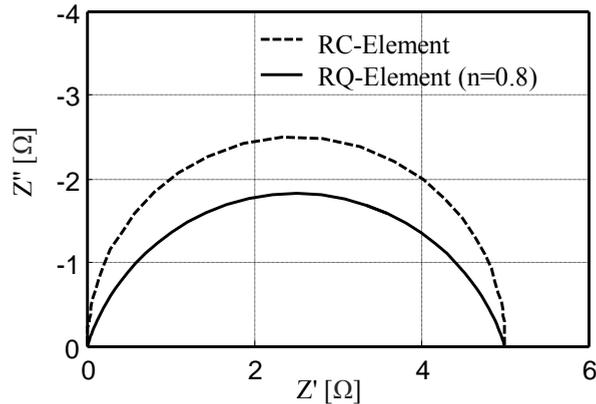


Abbildung 2-15: Qualitativer Verlauf der Impedanz eines RC- und eines RQ-Gliedes, welche den Ladungstransferwiderstand abbilden. Das RQ-Glied berücksichtigt im Gegensatz zum RC-Glied die inhomogene Stromverteilung.

Beide Impedanzverläufe sind beispielhaft in Abbildung 2-15 zu sehen.

Kontaktwiderstand

Weitere Verluste entstehen an der Kontaktfläche zwischen dem Aktivmaterial und den Ableitern beim Übergang der Elektronen. Diese lassen sich analog zu den Ladungstransferverlusten durch ein RQ-Element beschreiben.

Lithiumdiffusion im Aktivmaterial (Festkörperdiffusion)

Analog zur Lithiumdiffusion im Elektrolyten entsteht auch im Aktivmaterial eine Diffusionsimpedanz, die so genannte Festkörperdiffusion. Durch den Einbau von Lithiumionen ins Aktivmaterial entsteht ein Konzentrationsgradient, durch welchen die Lithiumionen vom Partikelrand ins Innere diffundieren. Der Unterschied zur Diffusion im Elektrolyten liegt in der begrenzten Aufnahme der diffundierenden Spezies, der Lithiumionen. Diese wirkt sich auf die Impedanz durch einen starken Anstieg des Imaginärteils hin zu kleinen Frequenzen aus, wie in Abbildung 2-16 zu sehen.

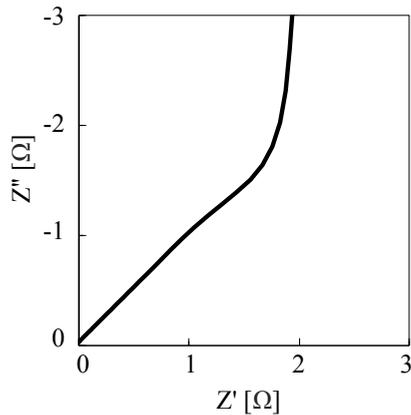


Abbildung 2-16: Impedanz eines Finite-Space-Warburg-Elements zur Beschreibung der der Festkörperdiffusion von Lithium-Ionen im Aktivmaterial.

Für die Modellierung der Lithiumdiffusion im Festkörper wird ein Finite-Space-Warburg-Element verwendet werden, welches die begrenzte Aufnahme von Lithium-Ionen berücksichtigt und folgende Impedanz besitzt [17]:

$$Z_{FSW,AM} = \frac{RT}{nFc_s D_{AM}} \cdot \frac{\coth\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_{AM}}} L_{AM}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega}{L_{AM}}} L_{AM}} \quad (2-23)$$

2.5 Elektrochemische Charakterisierung

Leerlaufkennlinie (OCV) und Differentielle Kapazität (ICA)

Die Leerlaufkennlinie (engl: open circuit voltage, OCV) stellt die Leerlaufspannung einer Elektrode im unbelasteten Fall gegen metallisches Lithium (oder ein anderes festes Bezugspotential) über der entnommenen Ladungsmenge dar. Sie gibt also zum einen Informationen über die Gesamtkapazität der Elektrode, welche bei sehr kleinem Strom zur Verfügung steht. Zum anderen stellt sie den Spannungsverlauf dar, der charakteristisch und einzigartig für jedes Elektrodenmaterial ist. Um die exakte Leerlaufkennlinie zu bestimmen, ist die sogenannte Relaxationsmessung eine etablierte Methode. Hierbei wird die Elektrode schrittweise entladen (oder geladen) und nach jeder infinitesimal kleinen entnommenen Ladungsmenge die Relaxation der Spannung abgewartet. Da dieses Verfahren sehr zeitaufwendig ist, wird häufig auf die Methode der Konstant-Strom-Messung zurückgegriffen. Hierbei wird die Elektrode mit einem sehr kleinen Strom über einen Zeitraum mehrere Stunden entladen (oder geladen), wodurch die entstehenden Überspannungen vernachlässigbar klein sind.

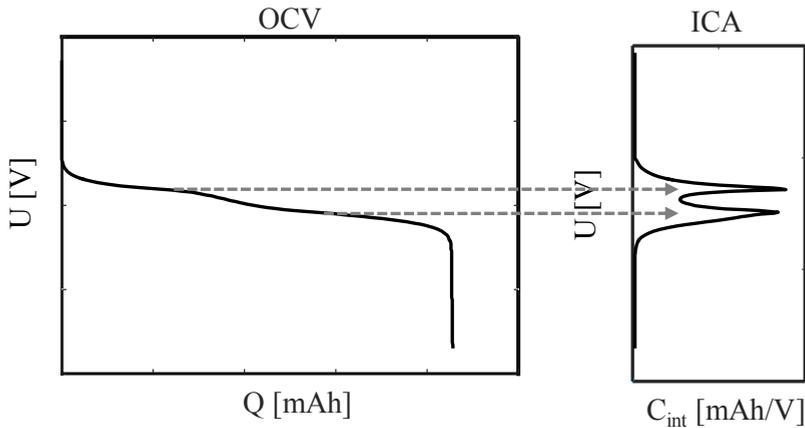


Abbildung 2-17: Beispiel einer OCV-Kurve und daraus durch Ableitung der Ladung nach der Spannung berechnete ICA-Kennlinie.

Aus der Leerlaufkennlinie kann durch Ableitung der akkumulierten Ladung nach der Spannung die differentielle Kapazität berechnet werden:

$$C_{\Delta int} = \frac{dQ_{el}}{dU} \quad (2-24)$$

Für den Verlauf der differentiellen Kapazität über der Spannung wird häufig der Begriff ICA (engl. Incremental Capacity Analysis) verwendet, welcher eigentlich die Berechnungsmethode durch Ableitung der OCV beschreibt. Abbildung 2-17 zeigt beispielhaft den Verlauf von OCV und ICA einer Kathode. Die Interkalationsplateaus der OCV können in der ICA als Peaks abgelesen werden. Der ICA kommt besonders bei der Analyse und Modellierung von Blend-Kathoden eine wichtige Rolle zu.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine weit verbreitete Messmethode zur Bestimmung des komplexen Innenwiderstandes eines Systems in Abhängigkeit von der Frequenz. Die Methode eignet sich besonders für die Analyse komplexer Systeme, bei welchen die Verlustprozesse bei unterschiedlichen, charakteristischen Frequenzen auftreten und somit getrennt analysiert werden können, wie dies für Lithium-Ionen Batterien der Fall ist. Hierfür wird ein sinusförmiges Anregungssignal (galvanostatisch: Strom oder potentiostatisch: Spannung) variierender Frequenz angelegt und das resultierende Ausgangssignal (Spannung oder Strom) gemessen (siehe Abbildung 2-18 a). Daraus kann die komplexe Impedanz berechnet werden:

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U_0}{I_0} e^{j\omega\tau} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2-25)$$

Das komplexe Impedanzspektrum wird meist im Nyquistdiagramm (siehe Abbildung 2-18 b) dargestellt, in welchem der negative Imaginärteil über dem Realteil aufgetragen ist, da das kapazitive Verhalten der Batterie zu negativen Imaginärteilen in einem weiten Frequenzbereich führt. Um bei dieser Methode korrekte und aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, müssen die Parameter sorgfältig ausgewählt werden, um die Bedingungen der Zeitinvarianz, Kausalität und Linearitäten zu erfüllen. Eine ausreichend kleine Amplitude dient der Einhaltung der Linearität, da die Zelle nur in einem kleinen Bereich um ihren Arbeitspunkt bewegt wird, in welchem sie sich linear verhält. Um Zeitinvarianz zu gewährleisten, muss ein stabiler Betriebspunkt erreicht werden, bevor die Messung begonnen wird. Dies kann sichergestellt werden, indem die Zelle vor der Messung lange genug im Leerlauf betrieben wird, damit alle internen Vorgänge abgeklungen sind.

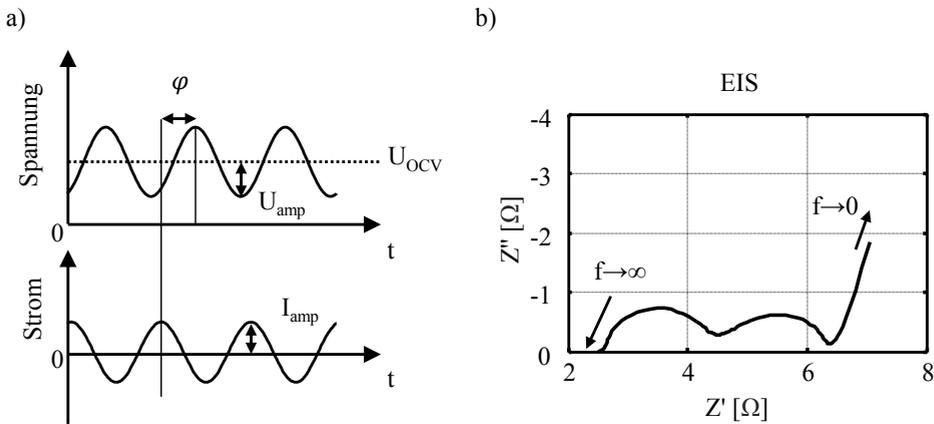


Abbildung 2-18: a) Spannungs- und Stromverlauf bei der EIS. Die Zelle wird mit einer sinusförmigen Spannung kleiner Amplitude angeregt und der resultierende Strom gemessen. b) Aus Spannungs- und Stromverlauf berechnetes Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen Experimentalzelle.

Für sehr kleine Frequenzen steigen die Messzeiten an, was eine Einhaltung dieser Kriterien erschwert. Daher werden hier andere Messmethoden, wie die Zeitbereichsmessung, verwendet.

Kramers-Kronig Beziehungen

Die Kramers-Kronig Beziehungen wurden 1929 hergeleitet [55,56] und ermöglichen die Bestimmung des Realteils einer komplexen Impedanz aus deren Imaginärteil und umgekehrt:

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' Z_{Im}(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2-26)$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega Z_{Re}(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2-27)$$

Voraussetzung dieser Gleichung ist ein kausales System. Durch Überprüfung des aus der Gleichung berechneten mit dem gemessenen Imaginärteil (oder Realteil), lässt sich also die Kausalität und dadurch indirekt auch die Erfüllung der Kriterien der Linearität und Zeitinvarianz überprüfen. Die direkte Anwendung der Gleichungen auf gemessenen Impedanzspektren von Lithium-Ionen Batterien birgt einige Schwierigkeiten, da theoretisch über einen unendlichen Frequenzbereich integriert werden muss, welcher zusätzlich Polstellen aufweist.

In der Praxis wird der Test also meist durch die Auswertung des Spektrums mit einem verallgemeinerten Ersatzschaltbildmodell durchgeführt [57]. Dieses Modell besteht aus einer Serienschaltung mehrerer RC-Elemente in Reihe mit einem ohmschen Widerstand. Mit diesem allgemein gültigen Modell lässt sich jedes Impedanzspektrum anfitzen, welches die Kramers-Kronig Beziehungen erfüllt. Boukamp [58] entwickelte daraus den linearen Kramers-Kronig Test, welcher als Ergebnis die Kramers-Kronig Residuen für Imaginär- und Realteil liefert, aus welchen Schlüsse über die Gültigkeit der Messwerte gezogen werden können.

Verteilung der Relaxationszeiten (DRT)

Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. Distribution function of relaxation times, DRT) ist eine andere Darstellung der Verlustprozesse eines Systems, wobei im Gegensatz zum Nyquist-Plot die charakteristische Frequenz und die Größe der Polarisationsverluste gleichzeitig abgebildet werden können [59,60].

Die Berechnung der DRT beruht auf der Tatsache, dass jede Kramers-Kronig-transformierte Impedanzfunktion durch eine unendliche Anzahl infinitesimaler RC-Elemente abgebildet werden kann und basiert auf folgender Gleichung [61]:

$$\underline{Z}(\omega) = R_0 + \underline{Z}_{pol}(\omega) = R_0 + R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau \quad (2-28)$$

Hierbei ist R_0 der ohmsche Widerstand der Zelle und Z_{pol} der Polarisationswiderstand, welcher sich durch Integration über die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $g(\tau)$ berechnen lässt.

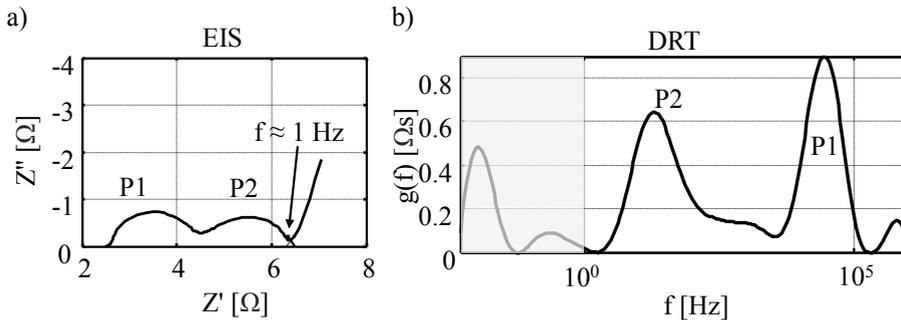


Abbildung 2-19: a) Impedanzspektrum und b) zugehörige DRT einer Lithium-Ionen Experimentalzelle. In der Darstellung der DRT lassen sich die Verlustprozesse besser trennen und zwischen den beiden Peaks P1 und P2 ist ein weiterer Prozess erkennbar, welcher im Nyquistplot überdeckt wird.

Abbildung 2-19 b zeigt die DRT eines gemessenen Impedanzspektrums aus Abbildung 2-19 a einer Lithium-Ionen Experimentalzelle. Hier können zwei Verlustprozesse P1 und P2 klar getrennt werden. Dazwischen liegt ein weiterer kleiner Prozess, welcher im Nyquist-Plot nicht zu sehen ist. Ab Frequenzen kleiner ca. 1 Hz überwiegt das kapazitive Verhalten der Batterie, welches eine Auswertung mit der DRT in diesem Bereich ohne weitere Schritte unmöglich macht.

Die DRT ermöglicht also die Darstellung der charakteristischen Zeitkonstanten und Intensität der Polarisationsverluste, welche dem Integral über die DRT im jeweiligen Frequenzbereich entspricht. Außerdem erleichtert sie die Trennung mehrerer Verlustprozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten, welche im Spektrum überlappen. Der DRT kommt daher insbesondere bei der Modellierung von Impedanzspektren eine wichtige Rolle zu, da sie die exaktere Überprüfung der Übereinstimmung von Modell und Messung ermöglicht.

Zeitbereichsmessungen (TDM, engl. time domain measurements)

Die für niedrige Frequenzen steigende Messdauer bei der Durchführung der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie führt dazu, dass die Voraussetzung der Zeitinvarianz nicht mehr erfüllt werden kann, da die Selbstentladung der Zelle zu einer Verschiebung des Arbeitspunktes führt. Außerdem entspricht die während der Messung zugeführte bzw. entnommene Ladungsmenge dem Integral des Anregungsstromes über die Anregungsperiode, welche bei niedrigen Frequenzen stetig ansteigt und zu einer Verletzung der Bedingung der Linearität führt. Für niedrige Frequenzen kleiner ca. 0,1 Hz müssen daher andere Messmethoden verwendet werden. Hierfür bieten sich die sogenannten Zeitbereichsmessungen an. Hierbei kann die Impedanz aus dem Antwortsignal auf ein beliebiges Anregungssignal (Strom oder Spannung) berechnet werden, ohne Beschränkung

auf einen sinusförmigen Signalverlauf, wie bei der EIS. Dadurch kann das Anregungssignal mehrere Frequenzen simultan anregen, wodurch sich die Messdauer deutlich verringert, jedoch gleichzeitig ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur EIS entsteht, weil die Signalenergie auf mehrere Frequenzen verteilt wird.

Zeitbereichsmessungen sind nicht Teil dieser Arbeit. Die Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien mittels Zeitbereichsmessungen wird ausführlich in [17] behandelt.

Messung der effektiven elektronischen Leitfähigkeit poröser Elektroden

Die Bestimmung der effektiven, elektronischen Leitfähigkeit ist messtechnisch nicht einfach zu realisieren, da sich das Aktivmaterial auf einem sehr gut leitfähigen Ableiter befindet. Eine Messung parallel zum Ableiter ist daher nicht möglich, da dieser die Messung quasi kurzschließen würde. Eine Messung in Richtung Ableiter wird durch die unbekannte Größe des Kontaktwiderstandes zwischen Stromableiter und Aktivmaterial erschwert.

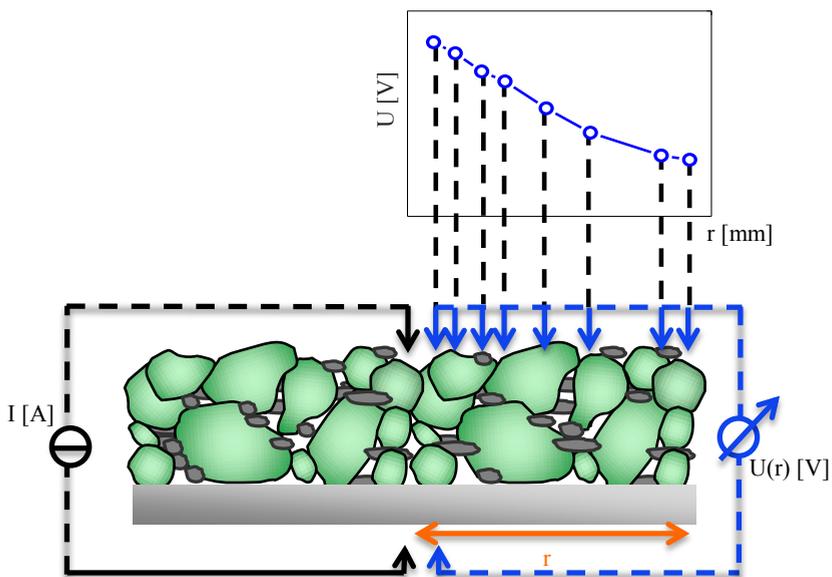


Abbildung 2-20: Aufbau und Funktionsprinzip des Leitfähigkeitsmessstandes. In der Mitte der Probe wird ein Strom eingepreßt und die Spannung in Abhängigkeit des Radius gemessen.

In dieser Arbeit kommt daher ein spezieller Leitfähigkeitsmessstand zum Einsatz, welcher am IAM-WET für diese Zwecke entwickelt wurde [62].

Hierbei wird ein Strom in der Mitte einer Elektrode eingepreßt und die Spannung an mehreren Positionen gemessen, wie in Abbildung 2-20 gezeigt. Anschließend wird der Verlauf der Spannung in Abhängigkeit vom Radius mit Hilfe eines Impedanz-Fits (siehe Abbildung 2-21) ausgewertet. Aus diesem Fit lassen sich ein elektronischer Widerstand und ein Kontaktwiderstand bestimmen. Mit bekannter Probengeometrie lässt sich dadurch die effektive, elektronische Leitfähigkeit in Richtung Ableiter bestimmen. Diese beschreibt die Leitfähigkeit der porösen Kathodenstruktur inklusive Binder und Leitruß, unterscheidet sich also meist deutlich von der intrinsischen Leitfähigkeit des reinen Aktivmaterials. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurden in dieser Arbeit jeweils fünf identische Kathoden an je fünf Probenstellen vermessen und die Werte gemittelt. Diese Vorgehensweise liefert für geeignete Proben gute Messergebnisse. Sie stößt jedoch bei sehr gut leitfähigen Proben an ihre Grenzen, da der Spannungsmessung eine geringe Offsetspannung (ca. 10^{-6} V) überlagert ist. Bei sehr hohen Leitfähigkeiten lässt sich dieses Offsetsignal nicht von dem gemessenen Spannungssignal unterscheiden, welches in derselben Größenordnung liegt. Hier ist also lediglich die Aussage möglich, dass die vermessene Kathode eine sehr gute Leitfähigkeit aufweist, ohne eine Bestimmung des exakten Wertes.

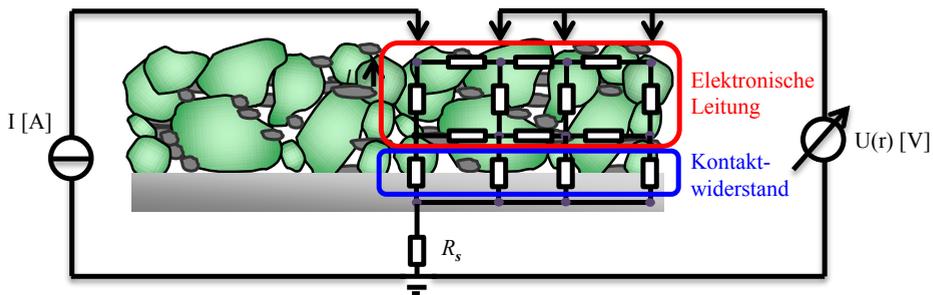


Abbildung 2-21: Auswertung des Spannungsverlauf durch Fit mit Ersatzschaltbild. Aus dem Modell lässt sich auf die effektive, elektronische Leitfähigkeit des Aktivmaterials und den Kontaktwiderstand zwischen Aktivmaterial und Ableiter schließen.

2.6 Experimentalzellen

Um nicht nur die gesamte, kommerziell erhältliche Batterie mit den genannten Messmethoden vermessen zu können, sondern gezielt einzelne Elemente zu untersuchen, werden sogenannte Experimentalzellen verwendet. Hierbei stehen verschiedene Konfigurationen zur Verfügung, welche in Abbildung 2-22 skizziert sind.

Experimentalvollzellen bestehen wie kommerzielle Zellen aus Anode und Kathode. Sie bieten gegenüber dem Vermessen der kommerziellen Zellen (zum Beispiel Pouch- oder Rundzelle) besonders den Vorteil der besseren Auflösung hochfrequenter Verlustprozesse. Da die Gesamtimpedanz der Experimentalzelle aufgrund der kleineren geometrischen Fläche der Elektroden deutlich größer ist, wirkt sich das induktive Verhalten im hochfrequenten Bereich weniger auf die Gesamtimpedanz aus. In Experimentalvollzellen lassen sich jedoch ebenso wie in kommerziellen Zellen die Einflüsse von Anode und Kathode nur schwer trennen.

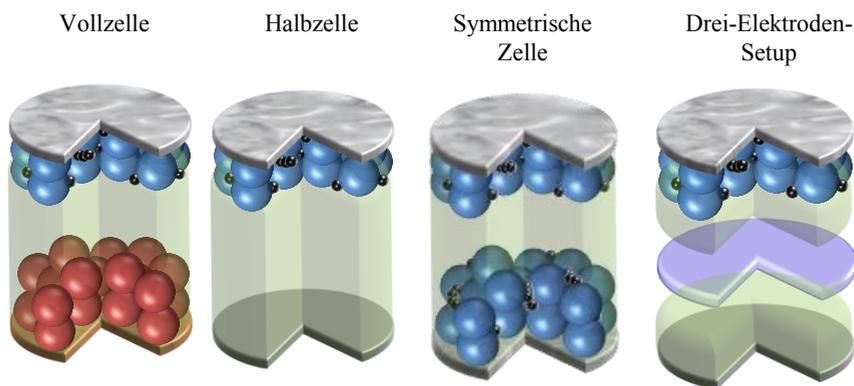


Abbildung 2-22: Mögliche Elektroden-Konfigurationen in Experimentalzellen nach [18]. Vollzelle: Anode gegen Kathode; Halbzelle: Kathode (oder Anode) gegen metallisches Lithium; symmetrische Zelle: zwei identische Elektroden gegeneinander, hier: Kathode gegen Kathode (oder: Anode gegen Anode); Drei-Elektroden-Setup: Aufbau mit Referenzelektrode. Im Drei-Elektroden-Setup können die Verluste in der Kathode ohne Einfluss der Gegenelektrode gemessen werden.

Halbzellen hingegen bestehen aus der zu untersuchenden Arbeitselektrode (Anode oder Kathode) und metallischem Lithium als Gegenelektrode. Dadurch ist ein ausreichendes Lithium-Reservoir sichergestellt. Diese Konfiguration eignet sich zum Ermitteln der Kapazität einer Elektrode, nicht jedoch für die Anwendung der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie, da hierbei die Ergebnisse durch die Lithium-Gegenelektrode verfälscht werden.

Eine Möglichkeit, die Verlustprozesse einer Elektrode ohne den Einfluss der Lithium-Gegenelektrode zu messen, besteht im Aufbau symmetrischer Zellen, bei welchen zwei identische Elektroden gegeneinander aufgebaut und vermessen werden. Man erhält die Impedanz einer Elektrode durch Halbierung des gemessenen Impedanzspektrums. Voraussetzung hierfür ist, dass sich beide Elektroden exakt im selben Ladezustand befinden. Eine Zyklierung ist in dieser Konfiguration nicht möglich.

Um auch die Nachteile der symmetrischen Zellkonfiguration zu umgehen, kann eine dritte sogenannte Referenzelektrode in die Zelle eingebracht werden, wodurch ein Drei-Elektroden-Setup entsteht. Diese ermöglicht es, das Potential von Arbeits- und Gegenelektrode getrennt zu messen. Da über diese Referenzelektrode kein Strom fließt, findet an ihr kein Spannungsabfall statt, der die Messung beeinflussen könnte. Ausschlaggebend sind hierbei die Geometrie und das Material der verwendeten Referenzelektrode. Das in dieser Arbeit verwendete Setup wird in Kapitel 5.1 vorgestellt.

2.7 Ersatzschaltbild-Modellierung

Ziel der Modellierung ist die Aufstellung eines elektrischen Ersatzschaltbildes, welches die Impedanz der untersuchten Batterie oder einzelnen Elektrode wiedergibt und somit eine Quantifizierung der einzelnen Verlustprozesse ermöglicht. Das Ersatzschaltbild sollte hierfür physikalisch motiviert sein, das heißt die einzelnen Elemente können den Verlustprozessen in der Elektrode zugeordnet werden.

Die Verlustprozesse wurden in Kapitel 2.4 bereits beschrieben und die entsprechenden Ersatzschaltbildelemente zu deren Beschreibung hergeleitet. Eine einfache Möglichkeit zur Beschreibung der Impedanz einer Elektrode stellt die Reihenschaltung dieser Elemente dar. Hierbei wird jedoch die poröse Struktur und räumliche Ausdehnung der Elektrode nicht berücksichtigt. Daher kommt in dieser Arbeit das komplexere Kettenleitermodell zum Einsatz, welches im nächsten Kapitel beschrieben wird.

2.7.1 Kettenleitermodell

Kettenleitermodelle bezeichnen Modelle, welche die räumliche Ausdehnung durch eine homogene Verteilung differentieller Ersatzschaltbildelemente berücksichtigen. Sie kommen unter anderem in der Leitungstheorie zum Einsatz. Für Batterieelektroden kann durch einen Kettenleiteransatz die poröse Struktur der Batterieelektrode und der dadurch entstehende Spannungsabfall über der Schichtdicke der Elektrode berücksichtigt werden.

Das Kettenleitermodell für Kathodenmaterialien stellt ein Ersatzschaltbild aus den in Kapitel 2.4 hergeleiteten Ersatzschaltbildelementen für die physikalischen Verlustprozesse

dar, wobei die Elemente als infinitesimale Elemente über die Dicke der Aktivmaterialschicht verteilt und auf diese normiert sind. Das bereits in früheren Arbeiten am IAM-WET [18] angewendete Kettenleitermodell dient als Ausgangspunkt für die Modellierung in dieser Arbeit und ist in Abbildung 2-23 gezeigt. Es besteht aus einem ionischen (r_{ion}) und einem elektronischen (r_{el}) Pfad, welche durch parallel verschaltete Sprossen ζ verbunden sind. ζ berücksichtigt den Ladungstransferwiderstand an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und elektrolytgefülltem Porenraum. Zusätzlich ist in diesem Pfad die Festkörperdiffusion der Lithium-Ionen im Aktivmaterial zu berücksichtigen, welche bei niedrigen Frequenzen unter 1 Hz auftritt und in dieser Arbeit nicht betrachtet wird.

Die im Kettenleitermodell enthaltenen Größen sind auf die Länge des Pfades (L), welcher der Dicke der Aktivmaterialschicht entspricht, normiert [16,63]:

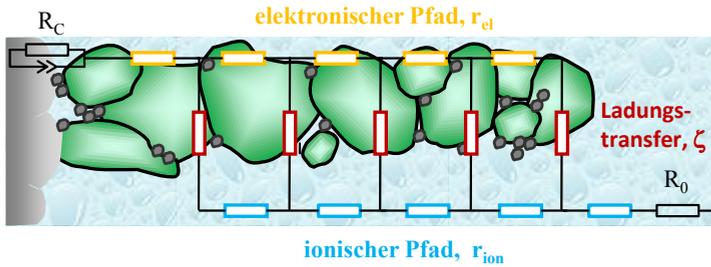
$$r'_{ion} \left[\frac{\Omega}{m} \right] = \frac{R_{ion}}{L} \quad (2-29)$$

$$r'_{el} \left[\frac{\Omega}{m} \right] = \frac{R_{el}}{L} \quad (2-30)$$

$$r'_{CT} [\Omega m] = R_{CT} \cdot L \quad (2-31)$$

Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen normierter Größen ist in Anhang D zu finden. Ein ohmscher Widerstand für die Verluste durch Ionenleitung im Elektrolyten und Elektronenleitung in den Ableitern sowie ein RQ-Element, welches den Kontaktwiderstand zwischen Ableiter und Aktivmaterial modelliert, sind in Reihe zum Kettenleitermodell geschaltet.

Beim Kettenleitermodell handelt es sich um ein homogenisiertes Modell. Das heißt, es berücksichtigt zwar den Spannungsabfall über der Dicke der Kathode und implementiert dabei die Mikrostrukturparameter, wie Porosität, Tortuosität, aktive Oberfläche und Partikelgröße, jedoch werden hierfür homogenisierte Parameter für die gesamte Kathode eingesetzt. Daher ist das Modell aktuell nicht auf Blend-Kathoden anwendbar, welche in der aktuellen Generation von Lithium-Ionen Batterien eine wichtige Rolle spielen. In dieser Arbeit wird eine Modellerweiterung vorgeschlagen, um auch Blend-Kathoden modellieren zu können (siehe Kapitel 5.6).



$$r'_{ion} \left[\frac{\Omega}{m} \right] = \frac{R_{ion}}{L} = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{\tau}{\varepsilon}$$

$$r'_{el} \left[\frac{\Omega}{m} \right] = \frac{R_{el}}{L} = \frac{1}{\sigma_{el}} \cdot \frac{1}{A}$$

σ_{ion} = Elektrolytleitfähigkeit
 σ_{el} = elektronische Leitfähigkeit
 L = Elektrodendicke
 A = Elektrodenfläche
 τ = Tortuosität
 ε = Porosität

$$Z_{TLM} = \frac{r'_{ion} r'_{el}}{r'_{ion} + r'_{el}} \left(L + \frac{2\kappa}{\sinh\left(\frac{L}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \frac{r'_{ion}{}^2 + r'_{el}{}^2}{r'_{ion} + r'_{el}} \coth\left(\frac{L}{\kappa}\right) \quad \kappa = \sqrt{\frac{\zeta}{r'_{ion} + r'_{el}}}$$

Abbildung 2-23: Kettenleitermodell (TLM) für poröse Elektroden und zugehörigen Formeln zur Berechnung der Widerstände des ionischen und elektronischen Pfades, sowie der Gesamtimpedanz. Für ζ muss der Impedanzausdruck der Elemente im Parallelpfad (hier: RQ-Element für Ladungstransferwiderstand) eingesetzt werden.

2.8 Mikrostrukturanalyse

2.8.1 Das Rasterelektronenmikroskop

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. scanning electron microscope, SEM) ermöglicht eine stark vergrößerte Aufnahme eines Objektes, indem es die Oberfläche mit einem fein gebündelten Elektronenstrahl abtastet. Durch Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen der Probe entstehen Signale, die Informationen über Topographie und Zusammensetzung der Probe enthalten. Diese werden mit unterschiedlichen Detektoren erfasst, verstärkt und in Hell-Dunkel-Bilder umgewandelt. Aufbau und Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops sind in Abbildung 2-24 dargestellt. Die Elektronenquelle, welche meist aus einem gebogenen Wolfram-Draht besteht, erzeugt den Primärelektronenstrahl. Die Elektronen werden anschließend durch das Feld der Beschleunigungsspannung der Anode in Richtung Probe beschleunigt. Anschließend dienen Magnetspulen der Fokussierung des Elektronenstrahls. Das in der Probenkammer herrschende Hochvakuum vermeidet eine Ablenkung der Elektronen durch Stöße mit Atomen. Der Primärelektronenstrahl wird durch Ablenkspulen in x- und y-Richtung abgelenkt und so über die Probe gerastert.

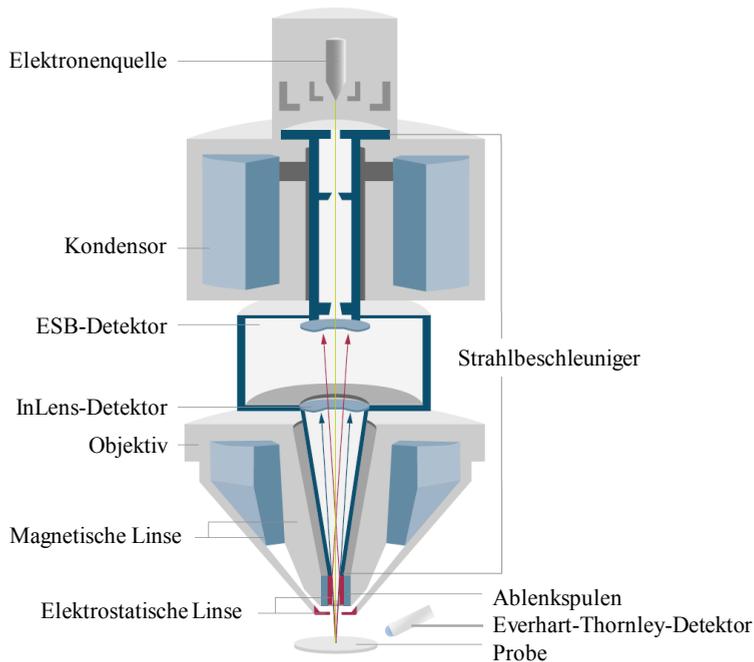


Abbildung 2-24: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [64]. Die Elektronenquelle erzeugt den Primärelektronenstrahl, welcher fokussiert und beschleunigt und anschließend über die Probe gerastert wird. Die dabei anstehenden Signale werden optional von drei unterschiedlichen Detektoren (ESB, InLens und Everhart-Thornley) aufgezeichnet (je nach Gerät stehen nur bestimmte Detektoren zur Verfügung, hier: InLens und Everhart-Thornley).

Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehen verschiedene Signale (Abbildung 2-25): Man unterscheidet Rückstreuerelektronen, Sekundärelektronen, gebeugte Elektronen, Röntgenquanten, Auger-Elektronen und Kathodenlumineszenz. Für die Bildgebung des Oberflächen-Rasterelektronenmikroskops sind Rückstreu- und Sekundärelektronen zuständig. Die Rückstreuerelektronen (engl. backscattered electrons, BSE) entstehen, wenn die Primärelektronen elastisch zurückgestreut werden und besitzen eine hohe kinetische Energie von über 50 eV. Die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung hängt von der Ordnungszahl der streuenden Atome ab. Daher enthalten Rückstreuerelektronen Informationen über die Materialzusammensetzung der Probe. Die Sekundärelektronen (engl. secondary electrons, SE) werden durch inelastische Stöße der Primärelektronen mit den Atomen der Probe ausgelöst und enthalten hauptsächlich Informationen über die Topographie der Probe. Sie besitzen eine geringere kinetische Energie von 10-50 eV. Die SE können weiter unterteilt werden in SE1, die direkt durch den Primärelektronenstrahl ausgelöst werden und SE2, die durch Rückstreuerelektronen ausgelöst werden.

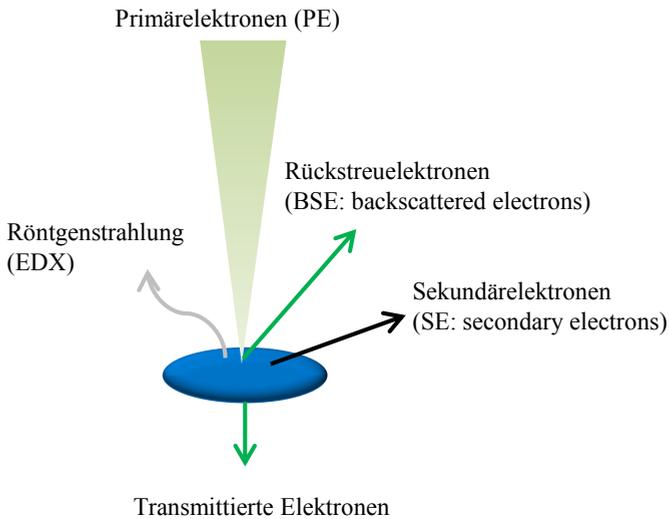


Abbildung 2-25: Detektierbare Signalarten im Rasterelektronenmikroskop (REM). Für die Bilderzeugung im REM sind BSE und SE zuständig.

Außerdem werden durch Rückstreuelektronen zusätzlich Elektronen an der Wand der Probenkammer ausgelöst, die SE3 genannt werden. Neben den Topographieinformationen enthalten die SE also indirekt Informationen über die Zusammensetzung der Probe, da sie von der Intensität und Anzahl der Rückstreuelektronen abhängen. [65]

Für ausreichend dünne Proben besteht außerdem die Möglichkeit, im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) die Elektronen zu messen, welche das Objekt durchstrahlen. So lassen sich je nach Abbildungsmodus hoch aufgelöste Informationen über Kristallstruktur (für kristalline Proben) und Materialverteilung gewinnen.

Die Signalarten unterscheiden sich neben der kinetischen Energie auch in ihrem Wechselwirkungsvolumen in der Probe (siehe Abbildung 2-26). Die SE werden in einem kleinen Volumen um den Eindringpunkt des Primärelektronenstrahls generiert und enthalten daher nur oberflächennahe Informationen (ca. 1-10 nm). Die BSE bilden ein deutlich größeres Wechselwirkungsvolumen in der Probe. Das Wechselwirkungsvolumen ist außerdem abhängig von der Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls und der Ordnungszahl der Atome der Probe. Mit abnehmender Ordnungszahl und zunehmender Beschleunigungsspannung steigt das Wechselwirkungsvolumen an. [65]

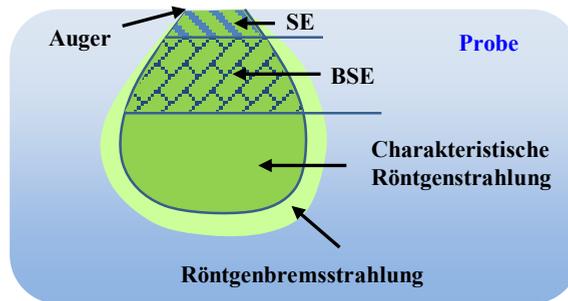


Abbildung 2-26: Wechselwirkungsvolumen der unterschiedlichen Signalarten im REM. Das Wechselwirkungsvolumen ist außerdem abhängig von der Beschleunigungsspannung sowie der Dichte des Probenmaterials.

Eine wichtige Eigenschaft der zu analysierenden Probe ist ihre ausreichende elektrische Leitfähigkeit, da andernfalls elektrische Aufladungen in der Probe entstehen, die zu Bildfehlern durch Kontraständerung und Ablenkung des Elektronenstrahls führen können. Um dies zu verhindern, werden schlecht leitfähige Proben mit einer dünnen Schicht eines gut leitfähigen Materials (zum Beispiel Gold) besputtert.

Zur Aufnahme der Signale stehen je nach Gerät unterschiedliche Detektoren zur Verfügung.

Der ESB-Detektor (engl. Energy selective Backscattered) ist als 4-Quadranten-Halbleiter-Detektor konzentrisch um den Primärelektronenstrahl über der Probe platziert. Da er nur für hochenergetische Elektronen ($> 1 \text{ keV}$) empfindlich ist, werden nur BSE detektiert und keine SE.

Der SE2-Detektor, welcher als Everhart-Thornley-Detektor (ETD) ausgeführt ist, befindet sich in der Probenkammer schräg über der Probe. Seine Funktion beruht auf einem Szintillatormaterial, welches beim Durchgang von Elektronen zum Leuchten angeregt wird (lat.: *scintillare*, funkeln). Der Detektorteil des ETD ist von einem Kollektornetz mit variierbarem Potential umgeben. Im normalen Betrieb liegt eine positive Saugspannung an, um möglichst viele SE zu detektieren. In diesem Betrieb werden sowohl SE als auch BSE detektiert. Es ist auch möglich, durch Anlegen einer negativen Spannung eine Energiediskriminierung der Elektronen vorzunehmen. Die SE werden so vom negativ geladenen Kollektornetz abgestoßen und nur die energiereicheren BSE können den Detektor noch erreichen. Jedoch ist diese Methode BSE zu detektieren ineffizient, da der EDT nur einen kleinen Raumwinkel abdeckt. Sinnvoller ist hier die Anwendung des ESB-Detektors, der jedoch nicht in allen Geräten standartmäßig vorhanden ist.

Der InLens-Detektor, welcher als Robinson-Detektor ausgeführt ist, befindet sich oberhalb der Objektivlinse. Dieser ist ebenfalls ein Szintillationszähler. Sein Szintillatormaterial umgibt den Primärelektronenstrahl ringförmig. Die von der Probe kommenden Elektronen werden vom Strahlbeschleuniger beschleunigt und von der Objektivlinse gebündelt bevor sie auf den InLens-Detektor treffen. Der InLens-Detektor detektiert ebenfalls SE. Durch seinen geringen Arbeitsabstand ermöglicht der InLens-Detektor hoch aufgelöste Bilder auch bei geringen Beschleunigungsspannungen, enthält jedoch aufgrund seiner Position symmetrisch zum Primärelektronenstrahl weniger topographische Informationen. [64]

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät Zeiss 1540 XB besitzt einen ETD und einen InLens-Detektor.

Abbildung 2-27 zeigt einen Vergleich zwischen ETD und InLens-Detektor an Oberflächenaufnahmen kommerzieller Batterieelektroden mit einer geringen Beschleunigungsspannung von 1,3 kV. In Abbildung 2-27 a sind Aufnahmen bei geringer Vergrößerung gezeigt. Mit dem ETD wird deutlich die Topographie der Elektrode dargestellt. Der InLens-Detektor bietet dagegen hier (abhängig von den entsprechenden Einstellungen von Helligkeit und Kontrast) einen höheren Kontrast der Materialien: Der Leitruß aus Graphit mit einer Ordnungszahl von $Z=6$ ist deutlich dunkler als das Aktivmaterial der Kathode (hier NMC), bestehend aus Übergangsmetallen der Ordnungszahlen $Z=25$ (Mn), $Z=27$ (Co) und $Z=28$ (Ni). Die Bilder mit größerer Auflösung in Abbildung 2-27 b und c zeigen außerdem, dass der InLens-Detektor höhere Auflösungen erzielt als der ETD.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Probe kann außerdem die charakteristische Röntgenstrahlung ausgewertet werden, welche entsteht, wenn ein Primärelektron in der Probe ein kernnahes Elektron eines Atoms herausschlägt und der frei werdende Platz von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die beim Übergang entstehende Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Atom, also das Element. Durch die Auswertung der Energien dieser Röntgenstrahlen mittels Halbleiterelektroden (engl. energy dispersive X-ray analysis, EDX) kann auf die Materialzusammensetzung des Elements geschlossen werden [66].

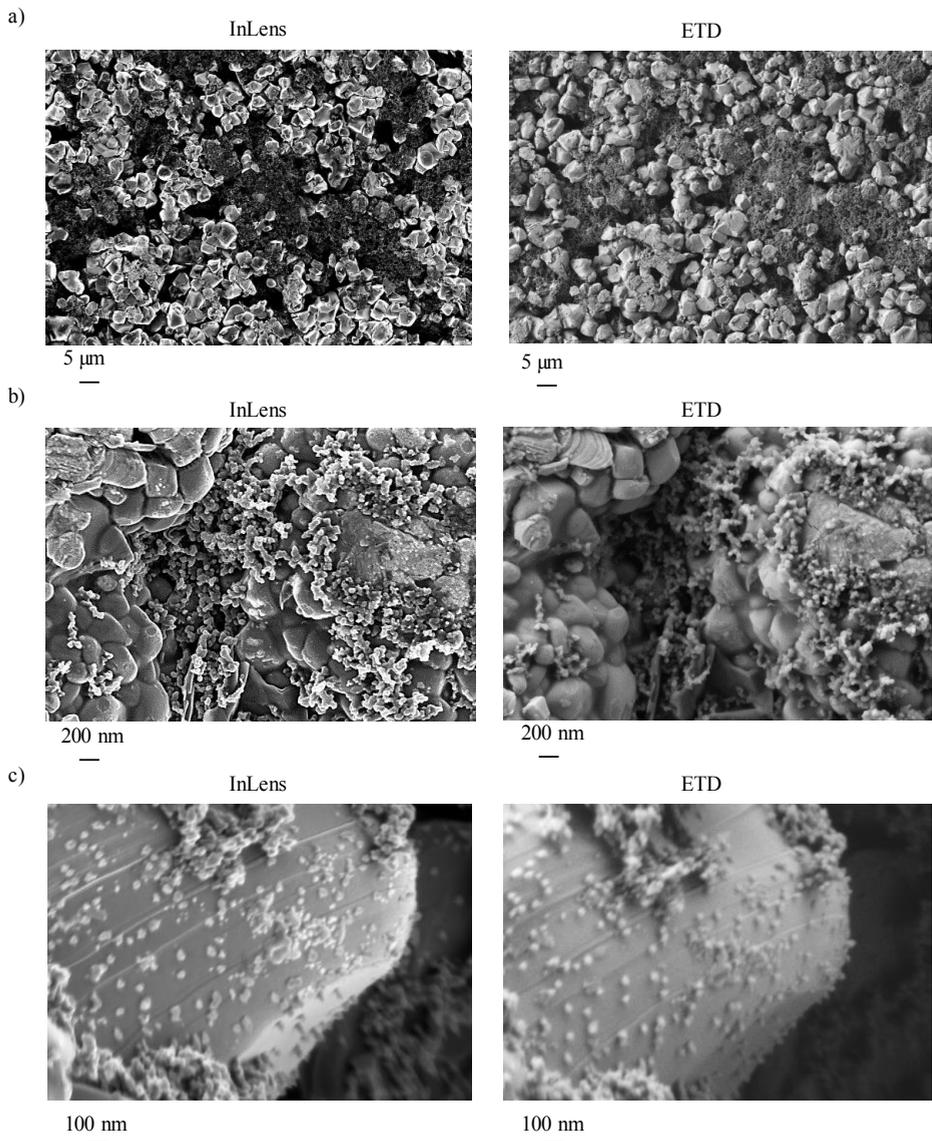


Abbildung 2-27: Aufnahmen einer kommerziellen NMC-Kathode mit ETD und InLens-Detektor bei geringer (a) und hoher (b+c) Vergrößerung mit einer Beschleunigungsspannung von 1,3 kV. Der InLens-Detektor verfügt durch seine Position unmittelbar über der Probe über eine hohe Elektronenausbeute, während der ETD durch seine seitliche Position neben den Materialinformationen auch topographische Informationen liefert.

2.8.2 Röntgentomographie

Die zweidimensionale Röntgentomographie bezeichnet ein bildgebendes Verfahren, bei welchem die Materialverteilung einer Probe durch die Stärke der Absorption der Röntgenstrahlung sichtbar gemacht wird. Da hierbei das gesamte Objekt durchleuchtet wird, entsteht eine Projektion des Volumens auf eine Fläche, wodurch dreidimensionale Informationen über die Materialverteilung verloren gehen.

Von (Röntgen-) Computertomographie (kurz CT) spricht man in Abgrenzung davon, wenn eine 3D-Rekonstruktion einer Probe aus einer Vielzahl aus verschiedenen Richtungen aufgenommenen Röntgenaufnahmen berechnet wird, da hierfür eine rechnerbasierte Auswertung zwingend notwendig ist. Je nach Größenordnung der Auflösung spricht man von nano-CT (Auflösung im Bereich weniger Nanometer) bzw. μ -CT (Auflösung bis knapp unter $1\ \mu\text{m}$). Auch diese dreidimensionalen Methoden werden häufig in der Literatur und daher auch in dieser Arbeit als Röntgentomographie bezeichnet.

Das Prinzip der Bildgenerierung ist in Abbildung 2-28 dargestellt. Die Probe wird im Kegelstrahl einer Röntgenquelle platziert und die durchdringende Strahlung mit einem dahinter angebrachten Detektor aufgefangen. Durch Rotation der Probe um die eigene Achse werden mehrere hundert zweidimensionale Absorptionsprofile aus verschiedenen Richtungen erstellt und daraus die dreidimensionale Verteilung des Absorptionskontrastes berechnet. Durch Datenauswertung und Segmentierung der Daten anhand der Graustufenwerte kann die dreidimensionale Materialverteilung ermittelt werden. [67]

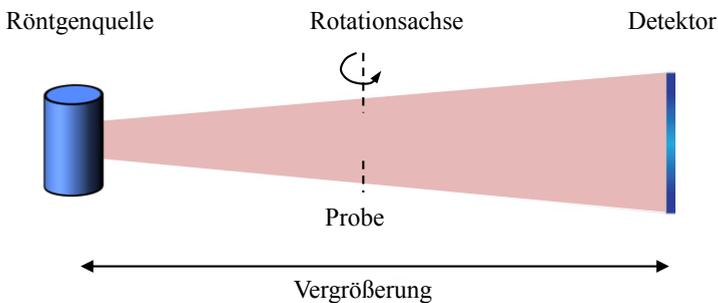


Abbildung 2-28: Aufbau eines Röntgentomographie-Gerätes. Durch Drehung der Probe im Röntgenstrahl entstehen dreidimensionale Informationen über den Absorptionskontrast.

Ein Vorteil der Röntgentomographie (μ -CT) ist die Zerstörungsfreiheit der Methode, wodurch die Probe anschließend für weitere Analysen zur Verfügung steht. Außerdem können vergleichsweise große Volumina (Kantenlänge von mehreren $100\ \mu\text{m}$) rekonstruiert

werden. Nachteile sind geringere Auflösung (einige 100 nm) sowie geringe Kontraste bestimmter Materialien, welche nicht stark genug absorbieren. Dies ist zum Beispiel für den Leitruß in Batteriekathoden der Fall, welcher geräteabhängig gar nicht oder nur schwer detektiert werden kann. [68]

Neben dem Betrieb im Absorptionskontrastmodus, ist bei einigen Geräten auch die Auswertung der Phasenverschiebung möglich. Dieser Phasenkontrast-Modus wurde erstmalig 1934 von dem Physiker Fritz Zernike beschrieben und wird daher auch Zernike-Kontrast-Modus genannt. Voraussetzung für diese Anwendung ist jedoch eine kohärente Lichtquelle, welche nur in speziellen Geräten mit Synchrotronstrahlung oder entsprechenden Filtern zur Verfügung steht. [69]

Im Folgenden soll auf die unterschiedlichen Typen und Merkmale von Tomographie-Geräten eingegangen werden.

Drehachse

Die erste Klassifizierung von Geräten besteht in der Drehachse. Es existieren sowohl Geräte bei denen der Sensor um das Messgerät rotiert, als auch Geräte bei denen das Messobjekt im Strahlengang gedreht wird, wie oben beschrieben. Erste Klasse von Geräten wird in der Medizintechnik eingesetzt und ist hier nur zur Abgrenzung aufgeführt.

Röntgenquelle

In Laborgeräten wird üblicherweise eine Elektronenstrahlröhre als Röntgenquelle verwendet, in welcher freie Elektronen durch Glüh-Emission erzeugt werden. Die Elektronen werden anschließend durch eine Beschleunigungsspannung zwischen zwei Elektroden beschleunigt und treffen in der Röntgenröhre mit hoher kinetischer Energie von mehreren keV auf ein Target aus Metall. Dabei entsteht Röntgenstrahlung. Diese bildet einen Kegelstrahl (divergente Strahlung) und beinhaltet mehrere Wellenlängen (polychromatisch).

Im Gegensatz dazu stehen Geräte, welche Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle nutzen. Die Synchrotronstrahlung wird erzeugt, indem Elektronen in einem kreisförmigen Teilchenbeschleuniger auf nahezu Lichtgeschwindigkeit gebracht werden. Der Vorteil dieser Methode ist die hoch kollimierte und nahezu parallel monochromatische Strahlung und die um Größenordnung höhere Photonendichte im Vergleich zu Labor-CT-Geräten, wodurch diese Geräte weitaus bessere Materialkontraste und Auflösungen mit einem hohen Signal-Rausch-Verhältnis erzielen. Des Weiteren enthält der kohärente Strahlengang neben dem Absorptionskontrast Informationen über die Phasenverschiebung, welche abhängig vom Brechungsindex des Materials ist. Daher ist mit diesen Geräten auch die Nutzung des bereits erwähnten Zernike-Phasenkontrastes möglich.

Außerdem ermöglicht eine Kombination mehrerer Scans mit unterschiedlichen Strahlenergien, die Trennung unterschiedlicher Materialien mit ähnlichen Ordnungszahlen [70]. Da nur wenige Geräte mit solch teuren und aufwendigen Teilchenbeschleunigern in Deutschland existieren (zum Beispiel BESSY Berlin, ANKA Karlsruhe, DESY Hamburg), ist der Zugang zu den Geräten beschränkt und teuer. Im Gegensatz hierzu sind Labor-CT-Systeme vergleichsweise leicht zugänglich, kosteneffizient und anwenderfreundlich.

Detektor

Der Detektor setzt sich in den meisten Geräten aus einem Szintillator und einer Kamera zusammen. Der Szintillator wandelt zunächst die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht um, indem die Röntgenstrahlen beim Durchdringen Teilchen des Szintillatormaterials anregen, die im sichtbaren Frequenzbereich schwingen. Die Kamera wird üblicherweise als CCD-Kamera (charged coupled device) ausgeführt, es kommen jedoch auch amorphe Photodioden zum Einsatz. Szintillatormaterial und -geometrie sowie die Eigenschaften der verwendeten Kamera beeinflussen die maximale Auflösung und den Materialkontrast des Gerätes.

Wichtigste Eigenschaften der Geräte im Hinblick auf die Anforderungen bei der Analyse von Batterieelektroden sind der erzielbare Materialkontrast und die erzielbare Auflösung der Geräte. Der Materialkontrast ist abhängig von der Energie der Röntgenstrahlung sowie der Dichte und der Ordnungszahl der untersuchten Materialien [71]. Höhere Ordnungszahlen führen dabei zu einer stärkeren Absorption und damit einem größeren Materialkontrast. Da die Aktivmaterialien, welche in Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, hohe Ordnungszahlen (z.B. Mn: $Z=25$, Co: $Z=27$, Ni: $Z=28$) aufweisen, können diese gut mit der Röntgentomographie erfasst werden. Gleichzeitige Detektion des Leitrußes der Kathode mit einer Ordnungszahl von $Z=6$ stellt jedoch eine große Herausforderung dar, weil der Kontrast durch das umgebende Aktivmaterial beeinflusst wird. Daher ist die Auswahl des Gerätes und der Aufnahmeparameter ausschlaggebend für auswertbare Ergebnisse. Hier hängt der erzielbare Kontrast vor allem von den Eigenschaften der Strahlungsquelle und der Detektoren (Szintillator und Kamera) ab. [67]

Die maximal erzielbare Auflösung wird hauptsächlich durch den Aufbau (Abstand von Quelle und Detektor), die optische Einheit, sowie die Eigenschaften der Strahlungsquelle beeinflusst. Eine hohe kinetische Energie der Strahlungsquelle sowie ein kleiner Querschnitt (*spotsize*) und ein großer Abstand zwischen Strahlungsquelle und Detektor ermöglichen höhere Auflösungen. Außerdem spielen auch bei der Auflösung die Eigenschaften des Detektors eine Rolle. In Kapitel 4.2.1 werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Geräte vorgestellt und auf die Merkmal und Unterschiede dieser Geräte eingegangen.

2.8.3 FIB/SEM-Tomographie

Bei der FIB/SEM-Tomographie wird das Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning Electron Microscope, SEM) mit einer Ionenstrahlquelle kombiniert, welche einen fokussierten Gallium-Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam, FIB) erzeugt, der dazu genutzt wird, dünne definierte Schichten einer Probe abzutragen. Abbildung 2-29 zeigt den Aufbau der FIB-Säule des in dieser Arbeit genutzten Zeiss 1540 XB.

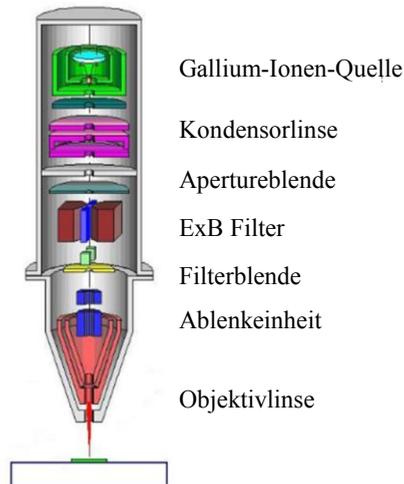


Abbildung 2-29: Aufbau der FIB-Säule im ZEISS 1540 XB [64]. Der Gallium-Ionen-Strahl wird mittels elektrostatischer Linsen auf die Probe fokussiert und trägt so Material von der Probe ab.

Abbildung 2-30 zeigt Aufbau und Vorgehensweise bei der FIB/SEM-Tomographie. Die Probe wird vorab präpariert. In dieser Arbeit wurde eine Infiltration mit Silikonharz genutzt, welches im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten Epoxidharz einen guten Kontrast zum Leitruß der untersuchten Kathoden bildet und so eine Segmentierung aller drei Phasen (Aktivmaterial/Pore/Leitruß) ermöglicht [53].

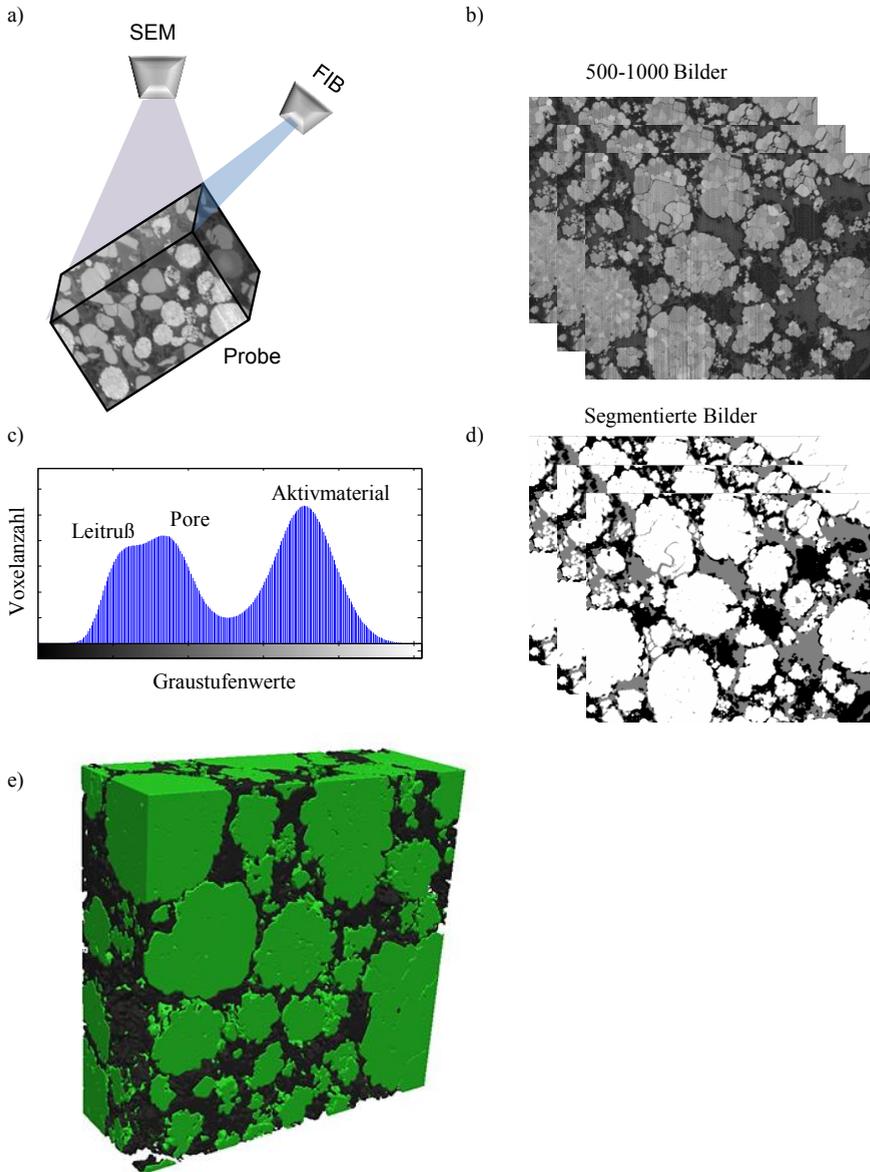


Abbildung 2-30: Vorgehensweise bei der FIB/SEM-Tomographie: a) Setup: REM und FIB bilden einen Winkel von 54° . Durch abwechselndes Abtragen einer dünnen Schicht der Probe und Aufnahmen eines Bildes im REM entsteht ein Bildstapel von mehreren 100 Bildern (b). Diese werden zunächst ausgerichtet und zurechtgeschnitten. Anschließend kann auf Basis der Graustufenwerte im Histogramm (c) eine Segmentierung in die drei Phasen Aktivmaterial, Pore und Leitruß vorgenommen werden (d). Das Ergebnis ist eine 3D-Rekonstruktion der Kathode (e) bestehend aus den drei Phasen Aktivmaterial (grün), Pore (durchsichtig) und Leitruß (dunkelgrau).

Anschließend wird die Probe zurechtgeschliffen und mit einer dünnen Goldschicht besputtert, um ein Abfließen der Elektronen zu verbessern und elektrische Aufladungen zu vermeiden. Nun wird in der Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskops abwechselnd ein Bild mit dem REM aufgenommen und eine Schicht definierter Dicke von der Probe abgetragen. REM und FIB sind dabei in einem Winkel von 54° zueinander ausgerichtet (Abbildung 2-30 a). Auf diese Weise entsteht ein Bilderstapel von mehreren hundert Bildern (Abbildung 2-30 b). Das Bild besteht aus Graustufen, deren Verteilung in einem Histogramm wiedergegeben werden kann (Abbildung 2-30 c), dessen Peaks den Phasen der Kathode zugeordnet werden können. Der Leitruß besitzt die dunkelste Graustufe, da er die niedrigste Ordnungszahl ($Z=6$) aufweist. Das Silikonharz bildet dazu einen guten Kontrast und stellt die mittlere Graustufe dar ($Z=14$). Am hellsten erscheint das Aktivmaterial, da die Übergangsmetalle höhere Ordnungszahlen aufweisen (z.B. Mn: $Z=25$; Co: $Z=27$). Mit Hilfe des Histogramms der Graustufenwerte lassen sich die Bilder in die drei Materialanteile segmentieren (Abbildung 2-30 d). Außerdem ist eine Ausrichtung des Bilderstapels notwendig, da mechanischer Drift und elektrische Aufladungen zu einer Verschiebung des Bildes während der Prozedur führen können. So entsteht aus dem Bilderstapel eine dreidimensionale Rekonstruktion der Mikrostruktur (Abbildung 2-30 e), aus welcher mit geeigneten Algorithmen die Mikrostrukturparameter (Materialanteile, Partikelgrößenverteilungen, Oberflächen, aktive Oberfläche, Tortuosität) berechnet werden können. Die in dieser Arbeit verwendeten Algorithmen bei der Segmentierung und Berechnung der Mikrostrukturparameter werden in Kapitel 4.1 vorgestellt.

2.9 Multiskalarität

Eine besondere Herausforderung sowohl für die elektrochemische Analyse und Modellierung von Lithium-Ionen Batterien als auch für die Mikrostrukturanalyse ergibt sich aus der Multiskalarität, welche in Abbildung 2-31 veranschaulicht wird. Diese bezieht sich zum einen auf die Verlustprozesse, welche in unterschiedlichen Größenordnungen stattfindet. So müssen für eine ganzheitliche Betrachtung alle Ebenen von der Partikelebene, über die Elektrodenpaarebene bis hin zur Zellebene berücksichtigt werden. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Partikel- und Elektrodenenebene. Zum anderen bezieht sich die Multiskalarität auf die unterschiedlichen Größenordnungen der Mikrostrukturelemente in einer Lithium-Ionen Batterie, insbesondere einer Kathodenstruktur für Lithium-Ionen Batterien.

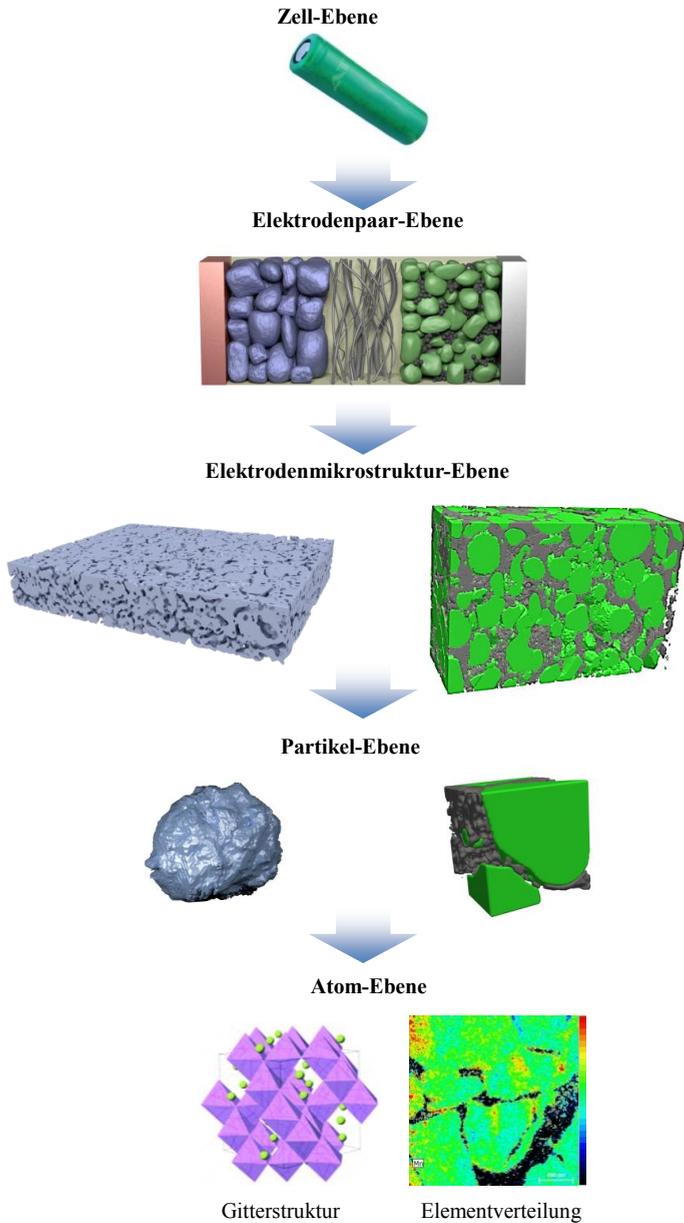


Abbildung 2-31: Darstellung der Ebenen unterschiedlicher Größenordnungen einer Lithium-Ionen Zelle. Für eine ganzheitliche Betrachtung müssen sowohl Effekte auf Zell- und Elektroden Ebene berücksichtigt werden, als auch die Vorgänge auf Partikelebene. Ebenso beeinflussen atomare Elementverteilungen und Gitterstrukturen die Zellperformance.

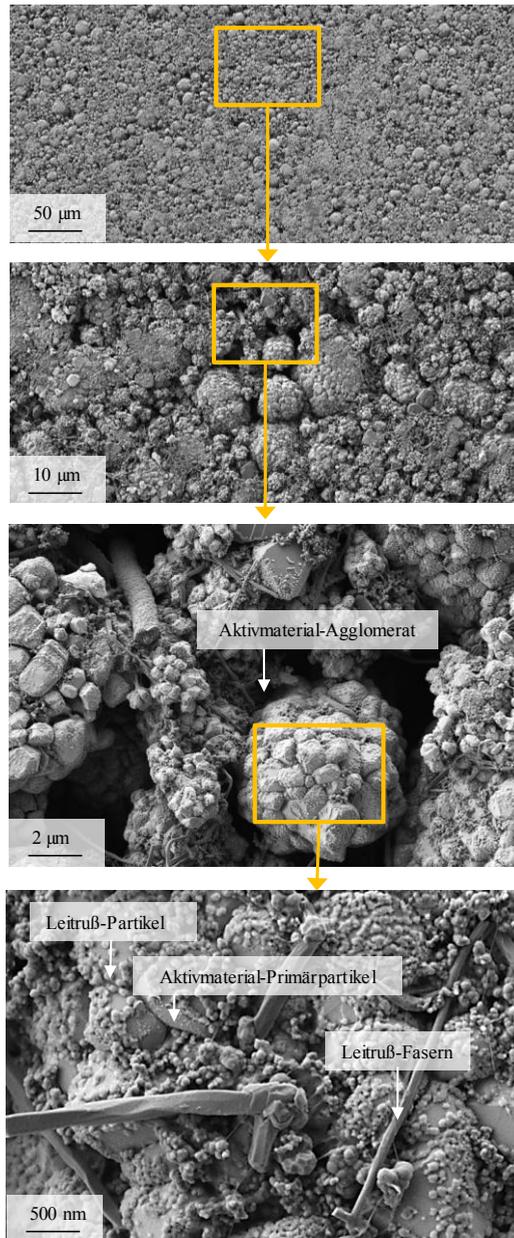


Abbildung 2-32: REM-Aufnahmen (ETD, EHT=1,3 eV) mit unterschiedlichen Vergrößerungen einer Kathode einer kommerziellen Lithium-Ionen Batterie (Sony US18650V3, NMC). Das Aktivmaterial bildet Agglomerate in der Größenordnung mehrerer Mikrometer während die kleinen Leitrußpartikel in der Größenordnung einiger Nanometer liegen. Zusätzlich existieren weitreichende Leitrußfasern für eine gute elektrische Leitfähigkeit.

Abbildung 2-32 zeigt REM-Aufnahmen einer Kathodenstruktur mit unterschiedlichen Vergrößerungen, welche die unterschiedlichen Größenordnungen veranschaulichen. Die Partikelgröße des fein strukturierten Leitrußes liegt im Bereich einiger Nanometer. Zusätzlich besitzen Leitruß und Aktivmaterial kleine Poren in dieser Größenordnung. Auf der anderen Seite besteht die Kathode aus Aktivmaterial-Agglomeraten mit mehreren Mikrometer Durchmesser. Außerdem ist der Leitruß in der Kathode inhomogen verteilt. Zusätzlich zu den fein verteilten Leitrußpartikeln besitzt diese Kathode Leitrußfasern, welche sich über mehrere Mikrometer erstrecken, um ein weitreichendes Netzwerk zu erstellen und somit die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen [72]. Ein weiterer Inhomogenitätsfaktor kommt bei Blend-Kathoden hinzu, in welchen mehrere Aktivmaterialien vorliegen, welche ebenfalls eine Verteilung im Mikrometerbereich aufweisen. Auch bestimmte gezielte Kathodendesigns können diese Inhomogenität verstärken, wie zum Beispiel ein Partikelgrößengradient vom Elektrolyten zum Ableiter, der die Performance der Kathode verbessern soll, indem Leistungsfähigkeit (kleine Partikel nahe des Elektrolyten) und Energiedichte (große Partikel zur Speicherung von viel Lithium) optimal kombiniert werden. Weitere Anforderungen an die Mikrostrukturanalyse kommen hinzu, wenn Alterungseffekte wie feine Risse im Aktivmaterial berücksichtigt werden sollen, welche einerseits nur stellenweise auftreten und andererseits sehr dünn und schwer zu detektieren sind. Neben den unterschiedlichen Größenordnungen der Mikrostrukturelemente sind auch Effekte auf atomarer Ebene zu berücksichtigen, wie die Elementverteilung innerhalb des Partikels, die Bildung von Deckschichten und die Benetzung des Aktivmaterials mit Leitruß.

Die Berücksichtigung der Strukturen in allen Größenordnungen ist essentiell für ein Verständnis der ablaufenden Verlustprozesse und des Zusammenspiels zwischen Mikrostruktur und elektrochemischen Eigenschaften der Batterieelektrode. An den Grenzflächen zwischen den Materialphasen finden entscheidende elektrochemische Prozesse in der Batterieelektrode statt, wie der Ladungstransfer von Lithium-Ionen vom elektrolytgefüllten Porenraum ins Aktivmaterial. Daher ist die genaue Analyse der Größe dieser Grenzfläche sowie der chemischen Zusammensetzung ausschlaggebend. Die Leitrußverteilung sowie die innere Porosität der Leitrußstruktur und die Benetzung des Aktivmaterials beeinflussen diese Grenzfläche genau wie die kleinen Poren innerhalb der Aktivmaterial-Agglomerate. Außerdem ist die Leitrußverteilung ausschlaggebend für die elektrische Leitfähigkeit der Kathode. Die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials und der Agglomerate ist relevant für die Energie- und Leistungsdichte der Elektrode. Große Agglomerate sorgen für eine große speicherbare Lithiummenge und erhöhen somit die Energiedichte der Elektrode. Da die aktive Oberfläche jedoch bei wenigen großen Agglomeraten kleiner ist, als bei vielen kleinen Partikeln, steigt der Widerstand des Ladungstransferprozesses der Lithium-Ionen ins Aktivmaterial an, was die nutzbare Stromstärke und somit die Leistungsdichte begrenzt. Weiterhin führen große Agglomerate zu längeren Diffusionswegen der Lithium-Ionen im Aktivmaterial und dadurch zu

höheren Diffusionsverlusten. Durch eine geschickte Kombination großer Agglomerate mit kleinen Poren zur Oberflächenerhöhung und kleiner Partikel, lässt sich die Struktur zu bestimmten Eigenschaften hin optimieren. Ein weiterer wichtiger Mikrostrukturparameter, der durch die Eigenschaften in allen Größenordnungen beeinflusst wird, ist die Tortuosität der Porenphase. Diese wird sowohl von der großflächigen Verteilung von Leitruß und Aktivmaterial in der Elektrode als auch von der feinen Struktur und inneren Porosität dieser beeinflusst, und trägt ebenfalls zur Performance der Elektrode bei, da sie den Transport der Lithium-Ionen im Elektrolyten begrenzt.

Die Erfassung der Mikrostruktureigenschaften in allen Größenordnungen stellt die Mikrostrukturanalyse vor eine große Herausforderung. Da bei den vorgestellten Tomographieverfahren ein direkter Zusammenhang zwischen Auflösung und analysierbarem Volumen besteht und die Methoden durch unterschiedliche technische Aspekte in maximaler Auflösung und maximalem Volumen begrenzt sind, lassen sich mit einem einzigen Verfahren nicht alle Größenordnungen abdecken. Die Röntgentomographie (μ -CT) ist geeignet, um die großflächige Verteilung des Aktivmaterials in der gesamten Elektrode zu analysieren. Da hierbei der Leitruß nur unzureichend erfasst wird und die Auflösung begrenzt ist, wird für die Analyse der feinen Leitrußstruktur und der Poren im Aktivmaterial die FIB/SEM-Tomographie angewendet. Der Einfluss einer begrenzten Auflösung und eines begrenzten Rekonstruktionsvolumens auf die berechneten Mikrostrukturparameter wird in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 untersucht. Eine Kombination und Korrelation dieser Methoden ermöglicht eine Abdeckung aller in der Elektrode vorkommenden Größenordnungen, ist jedoch sehr aufwendig und kompliziert und bedarf sorgfältiger Auswertung und Kombination der großen Datenmengen. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser korrelativen Tomographie werden in Kapitel 4.2.3 diskutiert.

3 Stand der Technik

3.1 Mikrostrukturanalyse

Für die Analyse und 3D-Rekonstruktion der Mikrostruktur poröser Elektroden werden zwei gängige Methoden eingesetzt, die Röntgentomographie und die FIB/SEM-Tomographie. Beide Methoden haben verschiedene Vor- und Nachteile, welche in Kapitel 2.8.3 und 2.8.2 ausführlich beschrieben wurden. Für die Anforderungen an die 3D-Rekonstruktion von Anoden, ist die Röntgentomographie prädestiniert, da in Anoden nur das Aktivmaterial, meist bestehend aus Graphit, dargestellt werden muss, welches relativ große Partikel ($> 1 \mu\text{m}$) aufweist. Die Röntgentomographie eignet sich hierfür sehr gut, da sie die Rekonstruktion großer Volumen mit mehreren $100 \mu\text{m}$ Kantenlänge bei begrenzter Auflösung ermöglicht, und wurde in der Literatur für die Analyse von Graphit-Anoden eingesetzt [73–77].

Für die Analyse von Kathodenstrukturen sind die Anforderungen an die Rekonstruktionsmethoden höher, da Kathoden zum einen mehrere Phasen enthalten: Neben dem Aktivmaterial und dem umgebenden Porenraum wird der Kathode feiner Leitruß zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit zugefügt. Das bedeutet, das gewählte Verfahren muss in der Lage sein, alle drei Phasen (Aktivmaterial, Leitruß und Pore) zu detektieren. Die zweite Herausforderung bei der Analyse von Kathodenmaterialien besteht in den unterschiedlichen Größenordnungen der zu detektierenden Elemente, welche im vorigen Kapitel bereits vorgestellt wurden. Zum einen ist der Leitruß sehr fein verteilt und enthält Partikel und Poren im Bereich einiger Nanometer und auch im Aktivmaterial sind kleine Poren vorhanden, die großen Einfluss auf die Mikrostruktur haben (z.B. aktive Oberfläche). Auf der anderen Seite existieren große Aktivmaterialagglomerate im Bereich von mehreren Mikrometern Durchmesser. Um die Größenverteilung dieser Agglomerate bestimmen zu können und die inhomogene Struktur der Elektrode, insbesondere der Leitrußverteilung, erfassen zu können, ist die Analyse eines ausreichend großen Volumens notwendig, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Da die Auflösung und das analysierbare Volumen unmittelbar zusammenhängen, lassen sich beide Anforderungen nicht gleichzeitig mit einer Methode erfüllen. Die FIB/SEM-Tomographie ermöglicht hohe Auflösungen, ist jedoch im Volumen begrenzt, während die Röntgentomographie (μ -CT) große Volumen analysieren kann, jedoch eine geringere maximale Auflösung bietet und zusätzlich nicht in der Lage ist den Leitruß eindeutig zu detektieren, da dieser einen geringen Absorptionskontrast aufweist. In der Literatur existieren daher mehrere Ansätze zur Mikrostrukturekonstruktion von Kathodenmaterialien mit unterschiedlichen Methoden.

Die erste Rekonstruktion einer Kathode für Lithium-Ionen-Batterien mittels FIB/SEM-Tomographie wurde 2011 veröffentlicht [78]. Hier wurde eine LiCoO_2 -Kathode mit einem Volumen von $28100 \mu\text{m}^3$ und einer anisotropen Voxelgröße von $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ rekonstruiert. Da zur Infiltration das übliche Epoxidharz verwendet wurde, konnte der Leitruß nicht detektiert werden. Die erste Rekonstruktion mit Berücksichtigung des Leitrußes wurde ebenfalls 2011 von M. Ender am IAM-WET veröffentlicht [79]. Hier wird eine neue Präparationsmethode vorgestellt, bei welcher die Probe mit Silikonharz infiltriert wird, welcher einen deutlichen Kontrast sowohl zum Leitruß als auch zum Aktivmaterial der Probe bietet. Somit gelang die erste Rekonstruktion mit Trennung der drei Phasen (Aktivmaterial, Pore und Leitruß) einer LiFePO_4 -Kathode mit einem Rekonstruktionsvolumen von $375 \mu\text{m}^3$ bei einer isotropen Voxelgröße von 25 nm . Später wurde auch ein größeres und damit repräsentativeres Volumen von $8704 \mu\text{m}^3$ dieser Probe rekonstruiert und analysiert [80]. In den folgenden Jahren wurden weitere Rekonstruktionen von Kathoden mit verschiedenen Aktivmaterialien von der Gruppe von S. Barnett veröffentlicht, wobei weiterhin Epoxidharz zur Infiltration genutzt und der Leitruß somit nicht berücksichtigt wurde [70,81]. Außerdem wurden mehrere Rekonstruktionen durchgeführt, bei denen ganz auf eine Infiltration der Probe verzichtet wurde. Hierbei musste entweder eine manuelle Korrektur der Segmentierung durchgeführt werden [82], da die Informationen der Schnittebene nicht von den Hintergrundinformationen der restlichen Probe getrennt werden konnten, oder es wurde versucht Algorithmen zu entwickeln, die bei der Segmentierung die Trennung von Schnittebene und Hintergrund berücksichtigen, wobei es jedoch zu systematischen Fehlern kam [83]. Ein weiteres Problem bei der Rekonstruktion ohne Infiltration der Probe besteht in der Deposition von abgetragenem Material in den Poren der Probe, welche in den Studien nicht berücksichtigt wurde und zu einer starken Verfälschung der Mikrostruktur-Ergebnisse führen kann. Kürzlich wurde außerdem eine Infiltration mit Brom-Harz als Alternative zum Silikonharz vorgestellt, die ebenfalls eine Detektion des Leitrußes ermöglicht [84].

Des Weiteren existieren einige Studien, in denen Mikrostrukturekonstruktionen von Kathoden mittels Röntgentomographie durchgeführt wurden [85–88]. Mit dem $\mu\text{-CT}$ konnten hier deutlich größere Volumina analysiert werden, wie zum Beispiel bei der Rekonstruktion eines Volumens von $34\,300\,000 \mu\text{m}^3$ einer NMC-Kathode mit einer Voxelgröße von 370 nm [88]. Hier wurde wiederum der Leitruß nicht detektiert, da er keine ausreichende Absorption erzeugt und außerdem deutlich feinere Strukturen aufweist, als die verwendete Voxelgröße. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass auch kleine Aktivmaterialpartikel und Poren im Aktivmaterial mit dieser Voxelgröße nicht aufgelöst werden, und somit besonders die Oberfläche des Aktivmaterials stark unterschätzt wird. Wird statt des $\mu\text{-CT}$ ein höher auflösendes nano-CT-Gerät verwendet [86], kann eine vergleichbare Voxelgröße (z.B. 64 nm [86]) zur FIB/SEM-Tomographie erzielt werden, was jedoch wiederum ein kleineres Volumen ($21780 \mu\text{m}^3$ [86]) bedingt.

Außerdem kann auch im nano-CT kein ausreichender Kontrast des Leitrußes erzielt werden. Es gibt jedoch eine Möglichkeit, auch bei der Röntgentomographie den Leitruß sichtbar zu machen, den sogenannten Zernike-Phase-Kontrast. Bei diesem Verfahren wird, wie in Kapitel 2.8.2 erläutert, die Phasenverschiebung der Strahlung gemessen, die in Abhängigkeit vom Brechungsindex und der Dicke des Objekts zu einem Hell-Dunkel-Kontrast führt. Dieser kann zur Visualisierung des Leitrußes in der Kathodenstruktur dienen [70], ist jedoch nicht ausreichend für eine quantitative Analyse, da der Kontrast weiterhin recht gering und nicht klar von der umgebenden Pore abgegrenzt ist. Eine dreidimensionale Rekonstruktion ist mit dieser Methode nicht möglich.

Eine besondere Herausforderung bei der Mikrostrukturekonstruktion bietet die Analyse von Blend-Kathoden mit mehreren Aktivmaterialien, welche in der heutigen Generation von kommerziellen Batterien immer häufiger verwendet wird, um höhere Energie- und Leistungsdichten zu erzielen. Die Trennung der verschiedenen Aktivmaterialien kann sowohl mit der FIB/SEM-Tomographie als auch mit der Röntgentomographie bei der standartmäßigen Vorgehensweise nicht erzielt werden. Es gibt verschiedene Ansätze in der Literatur, diese Verfahren so zu erweitern, dass eine Trennung ermöglicht wird. Ein Ansatz, die beiden Aktivmaterialien LCO und NMC in einer Blend-Kathode mittels FIB/SEM-Tomographie zu trennen, ist die nachträgliche Analyse und Auswertung der unterschiedlichen Formen der Aktivmaterial-Agglomerate in den 2D-Bildern [81]. Diese Methode erzielte gute Ergebnisse bei der vorliegenden Probe, da sich die verwendeten Materialien deutlich in ihrer Form unterscheiden. LCO bildet keine Agglomerate und weist eine glatte Oberfläche beziehungsweise einen glatten Rand in den 2D-Bildern auf, während die NMC-Agglomerate, welche aus mehreren Primärpartikeln zusammengesetzt sind, eine wellige Oberfläche beziehungsweise wellige Ränder aufweisen. Für Blend-Kathoden anderer Materialkombinationen ist diese Vorgehensweise jedoch nicht anwendbar, da zum Beispiel die Aktivmaterialien NMC und NCA, welche häufig kombiniert werden, Agglomerate ähnlicher Größe und Form bilden und eine ähnlich strukturierte Oberfläche aufweisen und somit nicht zu unterscheiden sind.

Ein anderer Ansatz zur Unterscheidung der Aktivmaterialien in Blend-Kathoden ist die Durchführung mehrerer Röntgentomographien derselben Probe mit unterschiedlichen Röntgenstrahlenergien, die auf die Absorption der unterschiedlichen Aktivmaterialien abgestimmt sind. Hiermit gelang eine eindeutige Segmentierung der Materialien LCO und NMC in einer Blend-Kathode [70]. Auch dieses Verfahren ist jedoch nicht ohne weiteres auf andere Blend-Kathoden übertragbar, da Aktivmaterialien mit ähnlichen Ordnungszahlen, wie zum Beispiel NCA und NMC (Ni: 28, Al: 13, Mn: 25, Co: 27) kaum zu trennen sind. Außerdem handelt es sich um eine teure und aufwendige Methode, da die hohen Anforderungen an die Strahlungsquelle Synchrotronstrahlung erforderlich machen.

Die zunächst naheliegend erscheinende Methode der direkten Materialbestimmung mittels EDX während der Tomographie [89] ist für die Anwendung an Kathoden für Lithium-Ionen Batterien nicht geeignet, da für EDX-Messungen zum einen sehr lange Messzeiten notwendig sind, die die generell schon lange Prozedurzeit der FIB/SEM-Tomographie weiter verlängern würden, was nicht mit dem stabilen Betrieb der Ionenquelle in Einklang zu bringen ist. Zum anderen sind bei EDX-Messungen materialabhängig sehr hohe Beschleunigungsspannungen notwendig (ca. 10 kV), um die Aktivmaterialien detektieren zu können. Dies führt zu einem großen Wechselwirkungsvolumen in der Probe, so dass nicht nur die Schnittfläche, sondern ein mehrere Mikrometer dahinterliegendes Volumen analysiert würde und keine Trennung der Aktivmaterialpartikel mit Größenordnungen unter einem Mikrometer möglich wäre.

Da bisher also keine allgemein anwendbare Methode zur Trennung mehrerer Aktivmaterialien bei der Mikrostrukturanalyse von Blend-Kathoden besteht, wird in dieser Arbeit eine neue Methode mittels FIB/SEM-Tomographie vorgestellt (Kapitel 4.6).

Wie bereits erwähnt stellt die Multiskalarität der Kathoden eine besondere Herausforderung an die Mikrostrukturanalyse in Hinblick auf ausreichende Auflösung und Repräsentativität. Die meisten Studien gehen nicht direkt auf diese Problematik ein und verifizieren die ausreichende Auflösung und Volumengröße gar nicht oder nur anhand einzelner Parameter zum Beispiel der Materialanteile [81,83]. Es gibt jedoch auch einige wenige Studien, die diese Problematik direkt thematisieren und teilweise Lösungsansätze vorschlagen. Die Gruppe von P. Shearing [90] analysierte die Mikrostruktur einer Kathode anhand einer Kombination von μ -CT und nano-CT, wodurch Informationen in mehreren Größenskalen zur Verfügung standen und die Auswirkung der Auflösung auf die Parameter diskutiert und die beiden Methoden verglichen werden konnten. Der Leitruß wurde dabei jedoch nicht berücksichtigt. Die Gruppe von S. Thiele kombinierte FIB/SEM-Tomographie und μ -CT, um Informationen mehrere Größenskalen zu kombinieren. Hierbei wurden entweder FIB-Schnitte herangezogen, um ein Modell für die Leitrußverteilung zu erstellen [91] oder die FIB/SEM-Daten dienten der besseren Segmentierung der Tomographiedaten [92]. Eine direkte Kombination der Ergebnisse mehrere Methoden, zur Berücksichtigung eines großen Volumens und einer hohen Auflösung, existiert bisher noch nicht und soll ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellt werden (Kapitel 4.2.3).

Neben den aufgeführten Tomographieverfahren existieren weitere Messmethoden um einige Mikrostrukturparameter bestimmen zu können sowie analytisch Ansätze zur Abschätzung der Parameter:

Eine mögliche Methode zur Bestimmung mehrere Parameter ist die Quecksilberporosimetrie [11]. Hierbei wird Quecksilber unter hohem Druck in die Probe eingebracht. Aus dem notwendigen Druck zur Überwindung der Oberflächenspannung des Quecksilbers

können eine Porengrößenverteilung sowie das Gesamtporenvolumen und die innere Oberfläche der Probe bestimmt werden. Da diese Methode jedoch nur für zweiphasige Materialien anwendbar ist und die Kathode aus drei Phasen (Aktivmaterial, Pore und Leitruß) besteht, wird besonders die Größe der aktiven Oberfläche hierbei verfälscht.

Eine weitere wichtige Größe ist die Tortuosität der Probe. Hier wird oft ein Ansatz von D.A.G Bruggeman verwendet, welcher einen einfachen Zusammenhang zwischen Tortuosität und Porosität für den Fall zufällig eingestreuter isolierter Kugeln hergeleitet hat [93]:

$$\tau = \varepsilon^{-0.5} \quad (3-1)$$

Durch die getroffenen Annahmen eines Zweiphasensystems mit kugelförmigen, isolierten Partikeln, kann dieser Wert jedoch nur als Abschätzung dienen und weicht je nach tatsächlicher Struktur mehr oder weniger stark von den realen Werten ab.

Um eine aufwändige 3D-Rekonstruktion zu umgehen, wird außerdem häufig auf 2D REM-Aufnahmen zurückgegriffen und die Parameter Partikelgröße und Porosität aus diesen Bildern abgeschätzt. Eine Studie über die dadurch entstehenden Abweichungen [94] zeigt, dass sowohl Materialanteile als auch Partikel- und Porenradien aufgrund der heterogenen Struktur starke Abweichungen nach oben und unten zeigen können und die Tortuosität bei der Berechnung aus 2D-Bildern immer überschätzt wird. Auf eine tatsächliche Bestimmung der Parameter aus 3D-Rekonstruktionen kann also nicht verzichtet werden.

3.2 Impedanzanalyse und Modellierung

Die Messmethode der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist eine etablierte und weit verbreitete Methode für die Analyse der Verlustprozesse komplexer Systeme. Das Messprinzip zur Bestimmung eines Elektrolytwiderstandes mittels alternierender Ströme wurde bereits 1869 vorgestellt [95]. Die Impedanz einer galvanischen Zelle wurde erstmals 1960 mittels Wechselstrommessungen bestimmt [13]. Die Anwendung auf Energiespeichersysteme wurde 1987 etabliert, wobei auch die theoretische Herleitung der einzelnen Ersatzschaltbildelemente sowie des Kettenleitermodells erbracht wurden [63], welches als Grundlage des Modells dieser Arbeit dient und in Kapitel 2.7.1 vorgestellt wurde.

Seitdem wurden zahlreiche Studien an Lithium-Ionen Batterien durchgeführt, bei welchen Impedanzspektroskopie mit variierenden Betriebsparametern wie Temperatur und SOC durchgeführt und die erhaltenen Impedanzen mit Hilfe von Ersatzschaltbildern

angefittet wurden. In vielen Studien werden empirisch erstellte, einfache Ersatzschaltbildmodelle ohne physikalische Motivation verwendet, die aus mehreren RC- oder RQ-Gliedern bestehen, um die Impedanz nachbilden zu können, jedoch keine Zuordnung der Elemente zu physikalischen Verlustprozessen in der Batterie herstellen [96,97].

Es existieren jedoch auch Studien, die eine solche physikalische Prozesszuordnung anstreben und durch Auswertung des Temperaturverhaltens und der SOC-Abhängigkeit Rückschlüsse auf die Ursache der Prozesse ziehen [98,99]. Ausschlaggebend für eine erfolgreiche Zuweisung der Prozesse ist zum einen ein geeignetes Messsetup. Sollen die Verlustprozesse der Elektroden einzeln analysiert werden, bietet sich ein Drei-Elektroden-Setup mit Referenzelektrode an, welches die getrennte Analyse von Arbeits- und Gegenelektrode ermöglicht. Dies ist in zahlreichen Studien nicht gegeben, wie später in diesem Kapitel im Detail erläutert wird. Ein weiterer kritischer Punkt ist die korrekte Auflösung und Trennung von Verlustprozessen mit ähnlichen charakteristischen Zeitkonstanten. Hierfür eignet sich die bereits vorgestellte Methode der Verteilung der Relaxationszeiten (Distribution of Relaxation Times – DRT). Das Prinzip der Verteilung der Relaxationszeiten wurde bereits 1907 für Dielektrika diskutiert [100]. 2002 wurde die DRT für SOFC Messungen eingeführt [59] und anschließend erfolgreich für die Impedanzanalyse von Lithium-Ionen Batterien angewendet [61]. Trotzdem ist die DRT-gestützte Modellierung von Impedanzen von Lithium-Ionen Batterien noch nicht weit verbreitet, was die korrekte Zuordnung und Trennung der Verlustprozesse im Modell ausschließlich anhand des Nyquist-Plots deutlich erschwert.

Das bereits 1960 theoretisch hergeleitete Kettenleitermodell [16] zur Berücksichtigung der porösen Elektrodenstruktur findet daher ebenfalls nur selten Anwendung. Durch die große Anzahl freier Parameter und die starke Überlappung der einzelnen Verlustmechanismen im Frequenzbereich ist ein aussagekräftiges Modellierungsergebnis ohne Anwendung der DRT nur schwer möglich. Eine weitere Hürde stellt das Fehlen physikalischer Parameter sowie Mikrostrukturparameter dar. Um aussagekräftige und interpretierbare Ergebnisse zu erhalten, werden sowohl materialspezifische Größen, wie die Austauschkoeffizienten der Materialien, als auch die mikrostrukturspezifischen Parameter, wie die aktive Oberfläche und Porosität der Zelle benötigt. Es ist zwar möglich im Rahmen eines CNLS (engl. complex nonlinear least squares) - Fits einige Parameter frei zu lassen und durch den Fit zu bestimmen, hierbei sollte man sich aber auf so wenige freie Parameter wie möglich beschränken, um zuverlässige Werte zu erhalten [15]. Da die Mikrostrukturanalyse von Kathoden für Lithium-Ionen Batterien große Herausforderungen bietet und noch keine etablierte Methode darstellt, wie im vorigen Kapitel dargelegt, werden die ermittelten Parameter meist nicht auf die Mikrostruktur bezogen, sondern als absolute Größen angegeben, was die Übertragung der Ergebnisse auf andere Zellstrukturen unmöglich macht. Die Aussagekraft dieser Ergebnisse ist damit stark eingeschränkt. Daher existieren in der Literatur für die benötigten materialspezifischen Parameter meist

eine Bandbreite an Werten, welche sich über mehrere Größenordnungen erstreckt und eine zuverlässige Parametrierung unmöglich macht. Es existieren zwar einige Studien, in welchen gezielte Variationen der Mikrostrukturparameter, wie Schichtdicke [101] oder Zusammensetzung [102,103], durchgeführt werden, um die Auswirkungen dieser auf die Impedanz zu analysieren. Durch den im Vorigen beschriebenen Mangel aussagekräftiger Modelle und zuverlässiger Mikrostrukturparameter gelang in diesen Studien jedoch bislang keine direkte Korrelation zwischen Mikrostrukturparametern und Verlustprozessen. Da die Mikrostrukturanalyse von Anoden für Lithium-Ionen Batterien mittels Röntgentomographie möglich ist, konnte hier bereits eine zuverlässige Modellierung der Impedanz und Korrelation mit den Mikrostrukturparametern durchgeführt werden [18].

Des Weiteren gibt es einige Ansätze, die sich gezielt der Bestimmung materialspezifischer Modellparameter widmen. Neben einigen Studien, welche die Parameter nicht auf die relevanten Mikrostrukturparameter wie die aktive Oberfläche normieren und somit nicht übertragbar sind [104], gibt es mehrere Ansätze, normierte Größen zu erhalten. Für die Bestimmung der Austauschstromdichte wird häufig ein Ansatz gewählt, bei dem Dünnschichtelektroden mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie vermessen werden. Die Impedanzmessungen werden dann mit einfachen Ersatzschaltbildern bestehend aus RQ-Elementen modelliert [105], da die poröse Struktur als vernachlässigbar angenommen wird. Des Weiteren wird die Annahme getroffen, dass die Oberfläche der Kathode vollkommen planar ist und damit die aktive Oberfläche der geometrischen Elektrodenfläche entspricht. Da diese Annahme nie völlig zutrifft und je nach Elektrodenmaterial eine deutlich größere aktive Oberfläche existiert, führt diese Vorgehensweise zu einer teils deutlichen Überschätzung der Austauschstromdichte [106]. Ein anderer Ansatz ist die Analyse von porösen Elektroden und Abschätzung der Oberfläche aus Materialanteil und Partikelgröße, wobei auch hier Abweichungen zu der realen aktiven Oberfläche zu erwarten sind [106]. Andere Studien bedienen sich der Quecksilber-Porosimetrie [11] mit den bereits im vorigen Kapitel beschriebenen Nachteilen.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Auswertbarkeit und Signifikanz durchgeführter Impedanzstudien hat wie bereits erwähnt auch das verwendete Messsetup. Viele Studien untersuchen kommerzielle Batterien, indem die gesamte Batterie vermessen wird [97,107]. Hier ist eine Zuordnung der Prozesse zu Anode und Kathode durch die Überlagerung der Verlustprozesse erschwert. Außerdem überlagert das induktive Verhalten, hervorgerufen durch Zellgehäuse und Bauform sowie die Messzuleitungen, die Verlustprozesse im hochfrequenten Messbereich. Um diese Probleme zu umgehen, werden Experimentalzellen verwendet.

In der Literatur werden häufig Halbzellen aus der zu untersuchenden Arbeitselektrode (Anode oder Kathode) und metallischem Lithium als Gegenelektrode verwendet, da diese sehr einfach aufzubauen sind. Dabei entstehen jedoch je nach Messmethode verschiedene

Fehler. Bei der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die zu analysierende Impedanz der Arbeitselektrode von der Lithium-Impedanz überlagert. Da diese nicht reproduzierbar und instabil ist [108–110], kann sie auch nicht nachträglich aus den Messergebnissen herausgerechnet werden. Dieser Einfluss wird in vielen Studien vernachlässigt [111]. Auch auf Zyklierungs- und C-Ratentests hat die Lithium-Gegenelektrode einen verfälschenden Einfluss, welcher oft nicht berücksichtigt wird. Durch die Überspannung, die an der Lithiumelektrode bei Stromfluss auftritt, sinkt die gemessene Arbeitsspannung zwischen Arbeitselektrode und Lithium, was die Ergebnisse eines C-Ratentests besonders für hohe Ströme verfälscht. Bei der Messung von Quasi-Leerlaufkennlinien mittels Konstant-Strom-Messung kann die Lithium-Gegenelektrode ebenfalls zu Fehlern im gemessenen Potentialverlauf führen, wie in [112] gezeigt wurde.

In anderen Studien werden symmetrische Zellen verwendet [99,113]. Hierbei müssen sich die beiden verwendeten Elektroden exakt im selben Zustand befinden. Daher ist die Durchführung einer SOC-Variation sehr aufwendig und fehleranfällig. Beide Elektroden müssen zunächst in gesonderten Setups auf den gewünschten Ladezustand gebracht und anschließend in der symmetrischen Anordnung verbaut werden. Auch für Alterungsanalysen ist die Verwendung symmetrischer Zellen ungeeignet, da sichergestellt sein müsste, dass beide Elektroden exakt gleich gealtert sind und zusätzlich bei dem Umbau in symmetrische Zellen eine Zerstörung eventuell gebildeter Deckschichten nicht ausgeschlossen werden kann.

Um auch die Nachteile der symmetrischen Zellkonfiguration zu umgehen, werden Drei-Elektroden-Setups mit Referenzelektrode verwendet. Voraussetzung für die Referenzelektrode in einem Drei-Elektroden-Setup ist ein stabiles Potential über den Zeitraum der Messung, sowie Stabilität des verwendeten Materials gegenüber dem Elektrolyten. Ein stabiles Potential kann entweder durch Verwendung von metallischem Lithium oder durch ein Zwei-Phasen-System mit einem konstanten Spannungsplateau beim Ein- und Ausbau von Lithium über einen weiten SOC-Bereich erreicht werden. Eine weitere wichtige Voraussetzung für korrekte Messergebnisse ist der geometrische Aufbau des Setups, welcher idealerweise symmetrisch sein sollte. In der Literatur existieren mehrere Realisierungsansätze solcher Drei-Elektroden-Setups, die sich sowohl im verwendeten Material als auch im Aufbau grundlegend unterscheiden. Die meisten Ansätze verwenden metallisches Lithium als Material für die Referenzelektrode, da dies ein stabiles Potential bei allen Betriebsbedingungen garantiert. Hier gibt es mehrere mögliche Geometrien, in welchen das Lithium in die Experimentalzelle eingebracht wird, unter anderem als Lithium-Punkt-Referenzen [114,115], Lithium-Ring-Referenzen [114] und Lithium-Draht-Referenzen [114,116] (wobei hier nur die Spitze des Drahtes mit Lithium beschichtet ist). In mehreren Studien wurde jedoch bereits gezeigt, dass Lithium-Punkt-Referenzen zu fehlerhaften Messergebnissen führen [117,118], wenn der Lithium-Punkt am Rande des Separators angebracht ist.

In diesem Randbereich herrscht frequenzabhängig eine inhomogene Potentialverteilung zwischen Anode und Kathode, was zu Artefakten in den gemessenen Impedanzspektren führt [119]. Diese inhomogene Potentialverteilung ist abhängig von den Verhältnissen der Impedanzen von Arbeits- und Gegenelektrode, welche möglichst in derselben Größenordnung liegen sollten, und von der Ausrichtung der Elektroden, welche möglichst symmetrisch gegeneinander ausgerichtet sein sollten. Dasselbe Problem ergibt sich auch bei der Ring-Referenz [117], welche jedoch etwas bessere Ergebnisse liefert als die Punkt-Referenz, da das Potential über den gesamten Randbereich gemittelt wird. Wird hingegen ein Draht mit lithiumbeschichteter Spitze in die Mitte zwischen den Elektroden eingebracht, kann hier theoretisch das Potential exakt in der Mitte zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ermittelt werden, welches zu besseren Ergebnissen führen sollte, da hier eine homogenere Potentialverteilung vorherrscht. In der Praxis ist die Positionierung dieser Drahtspitze in der Mitte der Elektroden jedoch kaum möglich. Hinzu kommen Schwierigkeiten durch die Druckunterschiede, die der Draht im Separator auslöst und damit ebenfalls das Potentialfeld verzerrt.

Der Einfluss dieser inhomogenen Potentialverteilung in Abhängigkeit von der Geometrie der Referenzelektrode wurde theoretisch mittels FEM-Simulationen [119] und experimentell mittels entsprechender Messungen [112] untersucht. Als beste Lösung hat sich eine netzförmige Referenzelektrode, welche symmetrisch zwischen Arbeits- und Gegenelektrode platziert wird, herausgestellt. Da sich metallisches Lithium kaum zu einer netzförmigen Elektrode formen lässt und aufgrund seiner Konsistenz auch schwer als Beschichtung verwendet werden kann, muss hier auf ein anderes Material zurückgegriffen werden. Als geeignet haben sich bereits die Zwei-Phasen-Systeme LiFePO_4 (LFP) und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) herausgestellt [120]. In dieser Arbeit wurde eine netzförmige Referenzelektrode eingesetzt, indem ein Aluminiumnetz mit einem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Slurry beschichtet wurde (siehe Kapitel 5.1). Die Anwendung dieser Referenzelektrode in einem am IAM-WET entwickelten Zellgehäuse wurde im Rahmen dieser Arbeit optimiert und validiert. Das Setup wurde außerdem mit anderen kommerziell erhältlichen Drei-Elektroden-Setups verglichen, um je nach Anwendung das optimale Setup zu ermitteln. Die Ergebnisse dieser Studien sind in Anhang A zusammengefasst.

Wie der Überblick über den aktuellen Stand der Forschung zeigt, existiert zwar eine große Anzahl verschiedener Studien zur Analyse der Mikrostruktur und Verlustprozesse von Kathoden für Lithium-Ionen Batterien. Es mangelt jedoch bisher an einer Korrelation der Ergebnisse, sowie konsistenten Modellen, welche die Mikrostruktur der porösen Kathode berücksichtigen. In dieser Arbeit werden Mikrostrukturanalysen und Impedanzmessungen sorgfältig durchgeführt und ausgewertet. Anschließend werden die Ergebnisse korreliert. Dies ermöglicht eine Bestimmung materialspezifischer Parameter zur Parametrierung eines Modells, welches die Untersuchung des Einflusses der Mikrostruktur auf die Zellperformance ermöglicht und auf andere Kathodendesigns übertragbar

ist. Das Modell ermöglicht so eine Prädiktion der Kathodenimpedanz in Abhängigkeit der Mikrostruktur und der verwendeten Aktivmaterialien, wobei auch eine Kombination mehrere Materialien in Blend-Kathoden darstellbar ist. Hierbei wird besonderer Wert darauf gelegt, dass alle verwendeten Parameter selbst ermittelt und nicht der Literatur entnommen sind.

4 Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Analyse und Modellierung des Zusammenhangs zwischen der Mikrostruktur einer Kathode und ihrer Impedanz beziehungsweise Leistungsfähigkeit. Hierfür wurde eine große Auswahl unterschiedlicher Kathoden analysiert, welche in Tabelle 4-1 zusammengefasst sind. Zunächst wurde eine Vergleichsstudie verschiedener Tomographiemethoden durchgeführt und deren Vor- und Nachteile gegenübergestellt, um eine geeignete Methode für die Mikrostrukturanalyse von Kathoden zu ermitteln. Dabei wurde speziell der Einfluss einer begrenzten Auflösung auf die Mikrostrukturparameter untersucht und die Größe eines repräsentativen Volumenelementes (RVE) bestimmt. Danach wurden im Labor hergestellte NMC-Kathoden analysiert, bei welchen nur die Schichtdicke variiert, während alle anderen Mikrostrukturparameter identisch sind. Dadurch lässt sich der Einfluss des variierten Parameters besser quantifizieren. Mit Hilfe der Ergebnisse wurde ein Modell zur Beschreibung der stattfindenden Verlustprozesse parametrisiert, welches die Mikrostruktur der Kathode berücksichtigt.

Anschließend wurden weitere NMC-Kathoden in die Analyse mit einbezogen, bei welchen sich alle Mikrostrukturparameter unterscheiden. Durch die Kombination der Ergebnisse aus EIS und Mikrostrukturanalyse wird hierbei eine neue Vorgehensweise zur Ermittlung von Materialparametern des untersuchten Aktivmaterials NMC vorgestellt, welche für die Modellierung und Charakterisierung des Materials notwendig sind. Die Ergebnisse dienen außerdem der Validierung des vorgestellten Impedanzmodells.

Daraufhin wurden weitere Aktivmaterialien (LMO, NCA, LFP und LCO) auf dieselbe Weise analysiert, um die Unterschiede in den Mikrostrukturparametern herauszuarbeiten und deren Materialparameter zu bestimmen. Abschließend wurden die Analysen auf Blend-Kathoden erweitert. Hierfür musste zunächst die Methode der Mikrostrukturanalyse angepasst werden, um eine getrennte Analyse mehrerer Aktivmaterialien in einer Kathode zu ermöglichen, was nach dem aktuellen Stand der Technik nicht möglich ist. Außerdem musste das Modell zur Beschreibung der Kathodenimpedanz von Blend-Kathoden erweitert werden. Das Modell wurde anschließend anhand von Messungen an Blend-Kathoden variierender, definierter Zusammensetzung validiert.

Als Ergebnis erhält man ein Impedanzmodell, welches den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur einer Kathode und ihrer Impedanz beschreibt und auf beliebige Aktivmaterialien sowie Blend-Kathoden anwendbar ist.

Tabelle 4-1: Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Kathoden und die an ihnen durchgeführten Messungen.

Hersteller	Aktivmaterial Kathode	Messungen	Analyse-Ziele
Kokam	NCA-LCO	<ul style="list-style-type: none"> - μ-CT an - zwei Geräten - FIB/SEM 	<ul style="list-style-type: none"> - Vergleich der μ-CT-Geräte - Vergleich von FIB/SEM und μ-CT - RVE-Analyse - Einfluss der Voxelgröße
k.A.	NMC mit variierender Schichtdicke	<ul style="list-style-type: none"> - FIB/SEM - EIS - Leitfähigkeit 	Aufstellung und Parametrierung eines Impedanzmodells für NMC-Kathoden
Custom Cells, Sony	NMC mit variierender Mikrostruktur	<ul style="list-style-type: none"> - FIB/SEM - EIS - Leitfähigkeit 	Ermittlung materialspezifischer Parameter für NMC-Kathoden
k.A., Sony, Sanyo Custom Cells	LMO, LCO, LFP, NCA	<ul style="list-style-type: none"> - FIB/SEM - EIS - Leitfähigkeit 	Ermittlung materialspezifischer Parameter für weitere Aktivmaterialien
k.A.	NMC/NCA/LMO-Blend	<ul style="list-style-type: none"> - FIB/SEM 	Vorgehensweise zur Mikrostrukturanalyse von Blend-Kathoden
k.A.	LMO/NMC-Blend variierender Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> - FIB/SEM - EIS - Leitfähigkeit 	Erweiterung des Impedanzmodells auf Blend-Kathoden

4.1 Experimentelles

4.1.1 Präparation und Datenaufnahme bei der Mikrostrukturerekonstruktion

Bei der Analyse von Kathoden aus kommerziellen Lithium-Ionen Batterien ist in jedem Fall vorab ein Öffnen der Zelle notwendig, um die Kathode zu entnehmen. Diese wird anschließend gewaschen und getrocknet. Je nach Messmethode folgen weitere Präparationsschritte.

FIB/SEM-Tomographie

Für die FIB/SEM-Tomographien in dieser Arbeit wurde ein ZEISS 1540 XB verwendet. Zur Präparation wurden alle Proben mittels Vakuum-Infiltration mit einem Zweikomponenten-Silikonharz von Wacker (ELASTOSIL RT601) infiltriert. Dieser bietet im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten Epoxidharz ausreichenden Kontrast zum Leitruß in der Kathode und verhindert eine Abscheidung des abgetragenen Materials im Porenraum der Probe [53]. Anschließend wird die infiltrierte Probe zur besseren Stabilität zusätzlich in Epoxidharz eingebettet und zurechtgeschliffen. Bei der korrelativen Tomographie wurde auf diesen Schritt verzichtet, um die Form der Probe möglichst wenig zu verändern und so eine Lokalisierung der rekonstruierten Probenstelle zu vereinfachen (siehe Kapitel 4.2.3). Die Probe wird anschließend mit Silberleitlack, welcher das Abfließen von Elektronen begünstigt, auf dem Probenträger aufgebracht und mit einer dünnen Goldschicht besputtert, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen und Aufladungen während der Tomographie zu verhindern.

Vor der Tomographie wurde zunächst die interessierende Probenstelle mit dem Gallium-Ionenstrahl freigestellt und die Oberseite der Probe möglichst glatt geschnitten, um eine gleichmäßige Abtragung zu ermöglichen. Alle Rekonstruktionen in dieser Arbeit wurden mit einem Ionenstrahl von 2 nA und einer Beschleunigungsspannung bei der Bildaufnahmen von 1,3 kV durchgeführt. Die Schnittweite wurde stets identisch zur Pixelgröße zwischen 20 nm und 45 nm eingestellt, um kubische Voxel bei der 3D-Rekonstruktion zu erhalten. Diese Rekonstruktionsparameter wurden sorgfältig in Abhängigkeit der jeweiligen Struktur gewählt, um optimale Ergebnisse zu erzielen, wobei mehrere Auswirkungen der Parameter zu erwägen sind: Der Strahlstrom sollte möglichst fein sein, um glatte Oberflächen und gute Bildqualität zu erzielen. Feine Strahlströme führen jedoch zu ansteigender Rekonstruktionszeit. In dieser Arbeit betragen die Rekonstruktionszeiten mit dem gewählten Strahlstrom von 2 nA zwischen 14 und 33,5 Stunden. Die Beschleunigungsspannung des REM bei der Bildaufnahme beeinflusst die Elektronenausbeute und damit den erzielbaren Materialkontrast und die Auflösung, darf jedoch nicht zu groß gewählt werden, um das Wechselwirkungsvolumen in der Probe (siehe S. 43) zu begrenzen. Die in dieser Arbeit gewählte Beschleunigungsspannung von 1,3 kV stellt einen Kompromiss zwischen Wechselwirkungsvolumen und Elektronenausbeute dar. Bei dieser niedrigen Beschleunigungsspannung ist der Materialkontrast nicht ausschließlich von der Ordnungszahl abhängig, sondern auch von Dichte und Leitfähigkeit der Materialien. Die Auswahl geeigneter Detektoren für die Analyse unterschiedlicher Materialsysteme stellt dabei eine besondere Herausforderung dar und wird in Kapitel 4.6 behandelt.

Standartmäßig wurde der Everhart-Thornley-Detektor (ETD) verwendet, wenn nicht anders angegeben. Eine besondere Rolle spielt außerdem die Wahl der Voxelgröße,

welche die Auflösung des Datensatzes und gleichzeitig die Aufnahmezeit und das rekonstruierbare Volumen beeinflussen. Diese wird in Kapitel 4.2.1 gesondert betrachtet.

Die einzelnen Rekonstruktionsparameter aller durchgeführten Tomographien sind im Anhang B nachzulesen

Röntgentomographie

Der Präparationsaufwand für die Röntgentomographie ist deutlich geringer als für die FIB/SEM-Tomographie. Die gewaschene Probe, beziehungsweise ein kleiner Ausschnitt hiervon, kann direkt auf dem Probenträger angebracht und verwendet werden. Bei sehr hohen Auflösungen empfiehlt sich zusätzlich ein Ablösen des Ableiters [74].

Die hier betrachtete Röntgentomographie mittels μ -CT erreicht deutlich geringere Auflösungen als die FIB/SEM-Tomographie, ermöglicht dafür aber die Rekonstruktion eines größeren Volumens. Bei der Röntgentomographie wird zwischen minimaler Voxelgröße und maximaler räumlicher Auflösung unterschieden. Die minimale Voxelgröße beschreibt dabei die Voxelgröße, welche unter optimalen Voraussetzungen erzielt werden kann. Es wird also von einer extrem kleinen Probe ausgegangen, die maximal nah an der Quelle und maximal weit vom Detektor entfernt platziert ist. Da dies in der Realität nicht der Fall ist, sagt diese Angabe wenig über die tatsächlich erzielbare Voxelgröße aus. Es handelt sich hier außerdem um eine theoretische Betrachtung, die mögliche Fehler, wie Verwackeln der Quelle oder Einflüsse von Vibrationen, vernachlässigt. Aussagekräftiger als diese theoretisch erzielbare minimale Voxelgröße ist die maximal erzielbare räumliche Auflösung des Geräts. Diese beschreibt den minimalen, räumlichen Abstand, den zwei Linien oder Punkte voneinander haben müssen, um voneinander getrennt werden zu können. Der Test zur Bestimmung dieser Größe wird an einem standardisierten Target mit Linien-Paaren abnehmenden Abstandes durchgeführt, wie in Abbildung 4-1 a gezeigt. Abbildung 4-1 b zeigt zwei Punkte, die mit zunehmendem Abstand (von links nach rechts) voneinander getrennt werden können. Bei dieser Definition werden alle gerätespezifischen Eigenschaften, wie die Größe der Röntgenquelle, Auflösung des Detektors, elektrische und thermische Stabilität des Gerätes und geometrische Vergrößerungseigenschaften berücksichtigt.

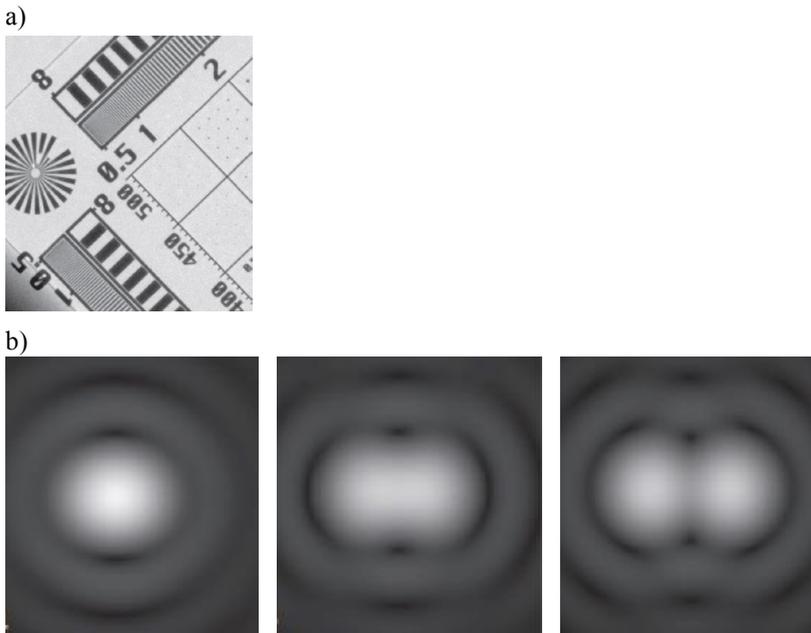


Abbildung 4-1: a) Standard-Target zur Bestimmung der räumlichen Auflösung. b) Mit steigendem Abstand (rechts nach links) können die beiden Punkte im Bild unterschieden werden. [121]

Da die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse stark vom Gerät abhängen, wurden in dieser Arbeit Röntgentomographien an zwei verschiedenen Geräten durchgeführt und die Ergebnisse ausgewertet und verglichen.

XRADIA 520 Versa (Labor-CT)

Als erstes kam das XRADIA 520 Versa Labor-CT-Gerät von Zeiss zum Einsatz, welches dem IAM-WET seit Ende 2016 im Materialwissenschaftlichen Zentrum am KIT zur Verfügung steht und in Abbildung 4-2 zu sehen ist. Der Aufbau des Gerätes besitzt die Besonderheit einer zweistufigen Vergrößerung (siehe Abbildung 4-3). Zunächst bestimmt der Abstand zwischen Quelle und Detektor wie üblich die mögliche geometrische Vergrößerung. Anschließend folgt eine zweite optische Vergrößerung des sichtbaren Bildes nach dem Szintillator. Durch diese Anordnung und den flexiblen Arbeitsabstand kann eine „echte“ räumliche Auflösung von unter 700 nm erzielt werden. Damit ist die zuverlässige Trennung zweier Objekte mit diesem Abstand gemeint. Die minimal mögliche Voxelgröße beträgt dabei 70 nm [64]. Das Gerät verspricht außerdem verbesserte Kontraste im Absorptionsmodus gegenüber üblichen Labor-CT-Geräten durch eine maximale Erfassung kontrastbildender energieärmerer Röntgenphotonen mittels verbesserter Detektoren und eine Kalibrieroptik mit zusätzlichen Filtern. Für die Analyse in dieser Arbeit wurde eine Voxelgröße von 300 nm und eine Strahlenergie von 80 keV gewählt.



Abbildung 4-2: Foto des XRADIA 520 Versa von Zeiss am IAM, KIT.

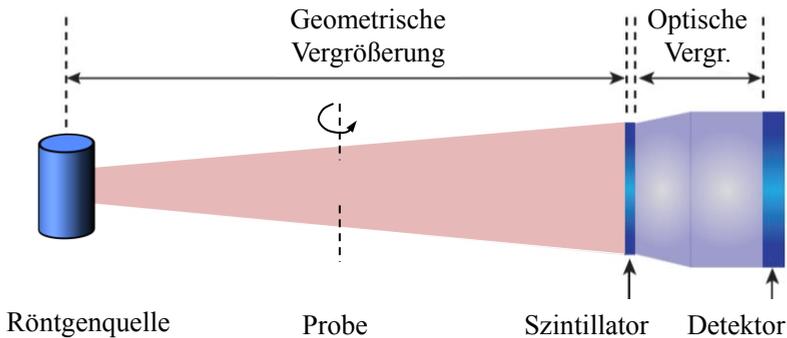


Abbildung 4-3: Aufbau des XRADIA 520 Versa von Zeiss. Die zweistufige Vergrößerung (Geometrisch/optisch) ermöglicht höhere Auflösungen als übliche Labor-CT-Geräte.

BESSY (Synchrotron)

Die Photonenquelle BESSY II am Helmholtz-Zentrum in Berlin liefert einen weiten Bereich von Photonenpulsen vom langwelligen Terahertz-Bereich bis hin zu kurzwelliger Röntgenstrahlung, so dass sie für eine Reihe materialwissenschaftlicher Analysen genutzt werden kann. Unter anderem ist hier der Synchrotron-Röntgentomograph, welcher in dieser Arbeit ebenfalls für die Mikrostrukturanalyse genutzt wurde, lokalisiert (im Folgenden kurz *BESSY* genannt). Die Röntgenquelle hat in diesem Aufbau einen Abstand zum Messobjekt von ca. 35 m, wodurch die Quelle als quasi punktförmig angenommen

werden kann. Hierdurch und durch monochromatische Strahlung, lassen sich sehr hohe räumliche Auflösungen von bis zu 36 nm erreichen. Durch die hohe und anpassbare Strahlenergie sind außerdem sehr gute Materialkontraste auch bei Materialien mit geringer Ordnungszahl möglich. Die Röntgenstrahlung wird mit einem CdWO_4 Szintillator in sichtbares Licht umgewandelt und anschließend auf einen CCD-Detektor (PCO4000, 4008 x 2672 Pixel) projiziert. In dieser Arbeit wurde eine Strahlenergie von 25 keV gewählt, welche optimal an die Kontrasteigenschaften und Probendicke angepasst wurde. Die Voxelgröße betrug dabei 438 nm und liegt damit in derselben Größenordnung der Rekonstruktion am XRADIA, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Der Röntgentomograph des BESSY II bietet noch weiteres Potential, besonders in einer Steigerung der Auflösung, was jedoch zu stark steigender Strahlzeit und Kosten führen würde. [122,123]

Tabelle 4-2: Verwendete Parameter bei der Mikrostrukturanalyse [122,124].

Methoden	Röntgentomographie		FIB/SEM
Gerät	XRADIA 520 Versa	BESSY II	ZEISS 1540 XB
Minimale Voxelgröße	70 nm	11 nm	~2 nm (x, y) 7 nm (z)
Maximale räumlich Auflösung	700 nm	36 nm	7 nm
Maximales Volumen (Kantenlänge)	mm-Bereich	mm-Bereich	~ 100 μm
Verwendete Voxelgröße	300 nm	438 nm	45 nm
Rekonstruiertes Volumen	1,1 Mio μm^3	13 Mio	75 375 μm^3
Anzahl Bilder	118	245	564
Aufnahmezeit	22 h	3 h	33,5 h

Tabelle 4-2 fasst die gerätespezifischen Größen sowie die in dieser Arbeit verwendeten Parameter bei der Mikrostrukturanalyse zusammen.

4.1.2 Optimierung der Rohdaten bei der Mikrostrukturerekonstruktion

Ergebnis der FIB/SEM-Tomographie und der Röntgentomographie sind Graustufenbilder, welche anschließend in die einzelnen Phasen segmentiert werden müssen, um die Mikrostrukturparameter berechnen zu können. Bei den Daten der FIB/SEM-Tomographie ist zunächst eine Ausrichtung der Bilder notwendig, da es während der Rekonstruktion zu einer Verschiebung kommen kann. Diese wurde mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ durchgeführt, welches in Java geschrieben und kostenlos erhältlich ist [125].

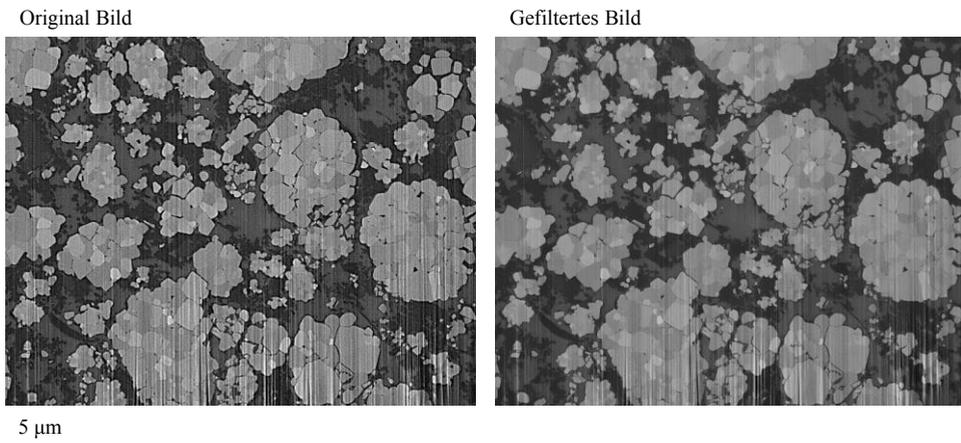


Abbildung 4-4: Original Bild (links) und gefiltertes (non-local means denoising) Bild (rechts) der Rekonstruktion mittels FIB/SEM-Tomographie einer kommerziellen Probe (NMC von Sony, siehe Tabelle 4-1). Das Bildrauschen kann deutlich reduziert werden, ohne wichtige Bildinformationen zu verlieren.

Vor der Segmentierung ist für beide Tomographiemethoden eine Optimierung der Rohdaten notwendig. Ein Hauptproblem der Bilddaten besteht in dem überlagerten Rauschen, welches abhängig von den Aufnahmeparametern und der verwendeten Tomographiemethode ist und bei der späteren Segmentierung zu Fehlzuordnungen führen kann. Hier stehen verschiedene Filter zur Verfügung. Ein einfacher aber effektiver Filter zur Minimierung des Rauschens ist der *median*-Filter. Dieser definiert zunächst eine Gruppe von Pixeln, aus welchen der Median-Graustufenwert berechnet wird. Abschließend wird der in der Mitte der Gruppe liegende Pixel durch diesen Median-Wert ersetzt. Dadurch wird das Rauschen minimiert und das Bild geglättet, wobei jedoch auch Details verloren gehen, weshalb die Parameter mit großer Sorgfalt zu wählen sind. Eine Weiterentwicklung des median-Filters stellt der *non-local means denoising*-Filter dar [126]. Mit

diesem können feine Strukturen im Bild besser erhalten bleiben, da er bei der Glättung des Bildes nicht einen fest definierten Bereich, sondern ähnliche Bildbereiche (definiert über Gauß'sche Nachbarschaftsfunktion) auswertet [127]. Abbildung 4-4 zeigt die Anwendung des *non-local means denoising*-Filter am Beispiel eines Bildes der FIB/SEM-Tomographie einer kommerziellen NMC-Kathode. Das gefilterte Bild ist hier deutlich geglättet, wobei weiterhin alle Details, wie die feine Leitrußstruktur und Risse im Aktivmaterial, zu sehen sind. Anschließend werden die Bilder zu einem 3D-Datensatz aneinandergereiht, in welchem die Datenpunkte nun dreidimensional sind und als Voxel bezeichnet werden.

4.1.3 Segmentierung

Im nächsten Schritt müssen die Daten segmentiert werden. Das heißt, jeder Voxel wird einer der drei Phasen Leitruß, Pore und Aktivmaterial zugeordnet. Hierfür bietet das Histogramm, in welchem die Häufigkeit des Vorkommens eines Graustufenwertes über den Graustufenwert selbst aufgetragen wird, ein wichtiges Hilfsmittel.

Threshold-Segmentierung:

Die einfachste Art der Segmentierung besteht im Setzen fester, globaler Schwellwerte (Threshold), so dass alle Voxel der 3D-Matrix über einem bestimmten Wert zu einer bestimmten Phase gezählt werden. Dieses Verfahren führt jedoch zu Fehlern, wenn ein Helligkeitsgradient in den Bildern vorliegt, was bei der FIB/SEM-Tomographie häufig der Fall ist. Hier ist ein Setzen von lokalen Schwellwerten sinnvoller, die entweder für jedes Bild oder für Teilvolumen [80] einzeln gewählt werden können. Hier kann es weiterhin zu Fehlzuordnungen kommen, wenn die Zuordnung zu einer Phase auf Basis des Graustufenwertes nicht eindeutig getroffen werden kann. In diesem Fall bietet sich die Anwendung des Hysterese-Verfahrens an.

Hysterese-Segmentierung nach [53]:

Eine erweiterte Segmentierungsmethode für zweiphasige Systeme bietet das Hysterese-Verfahren. Hier werden zunächst zwei Schwellwerte festgelegt, die eine sichere Zuordnung der Voxel unter dem unteren und über dem oberen Schwellwert erlauben. Die Grauwerte dazwischen, welche im Histogramm im Bereich zwischen zwei Peaks liegen (siehe Beispiel in Abbildung 4-5), werden anschließend durch einen iterativen Prozess zugeordnet. Dabei werden beide Phasen gleichzeitig jeweils um ein Voxel ausgedehnt, und dabei nur die Voxel zur Phase übernommen, die nicht bereits der anderen Phase zugeordnet sind.

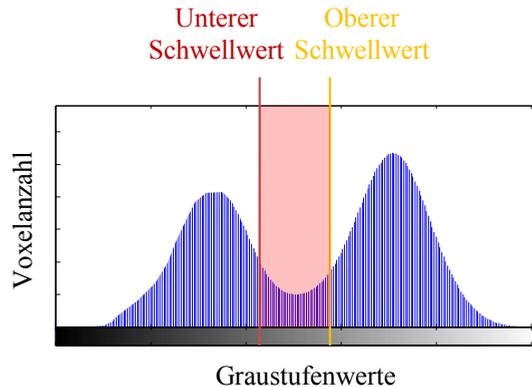


Abbildung 4-5: Vorgehensweise bei der Hysterese-Segmentierung. Die Voxel mit Graustufen zwischen dem unteren und oberen Schwellwert (rot markiert) werden mit dem Hysterese-Verfahren zu einer der beiden Phasen zugeteilt. Dabei werden beide Phasen nach und nach ausgedehnt und bei Überschneidung anhand des Graustufenwertes entschieden.

Liegt ein Voxel bei einem Ausdehnungs-Schritt im Bereich beider Phasen, wird die Zuordnung auf Basis des Graustufenwertes getroffen, indem er mit dem Mittelwert zwischen den beiden Schwellwerten abgeglichen wird. Dieser Algorithmus stellt damit eine Spezialform des *region growing* – Verfahrens dar. Für die Anwendung auf dreiphasige Systeme kann der Algorithmus nacheinander für die Trennung zweier Phasen ähnlicher Grauwerte verwendet werden.

4.1.4 Nachträgliche Korrektur von Bildfehlern

Neben der Möglichkeit, die Original-Bilddaten vor der Segmentierung zu bearbeiten, ermöglichen morphologische Filter eine nachträgliche Bearbeitung der segmentierten Daten, welche hier mit Matlab durchgeführt wurde.

Rauschen

Das überlagerte Rauschen, welches sowohl bei der FIB/SEM-Tomographie als auch bei der Röntgentomographie auftritt, wurde bereits vor der Segmentierung mittels Filterung minimiert (siehe Kapitel 4.1.2), kann jedoch nicht immer vollständig entfernt werden. Bei der Segmentierung führt es zu Fehlzuordnungen, welche innerhalb einer Phase als kleine isolierte Voxelgruppen einer anderen Phase auftreten. Diese lassen sich mit dem *Island removal*-Filter [53] entfernen, welcher in einer binären Matrix isolierte Voxelgruppen definierter Größe entfernt.

Curtaining-Effekt

Der Curtaining-Effekt tritt ausschließlich bei der FIB/SEM-Tomographie auf [128]. Hier kommt es meist vermehrt im unteren Bildbereich und nach längerer Laufzeit der FIB zu ungleichmäßiger Abtragung des Materials, wodurch Riefen im FIB-Schnitt entstehen. Diese Riefen besitzen durch ihre topographische Abhebung einen ausgeprägten Hell-Dunkel-Kontrast. Bei der Segmentierung entstehen dadurch Fehlzuordnungen. So werden Bereiche im Aktivmaterial durch dunkle Riefen fälschlicherweise zur Pore gezählt und helle Riefen im Porenraum führen zu Fehlsegmentierung zum Aktivmaterial. Dasselbe gilt für Fehlzuordnungen des Leitrußes.

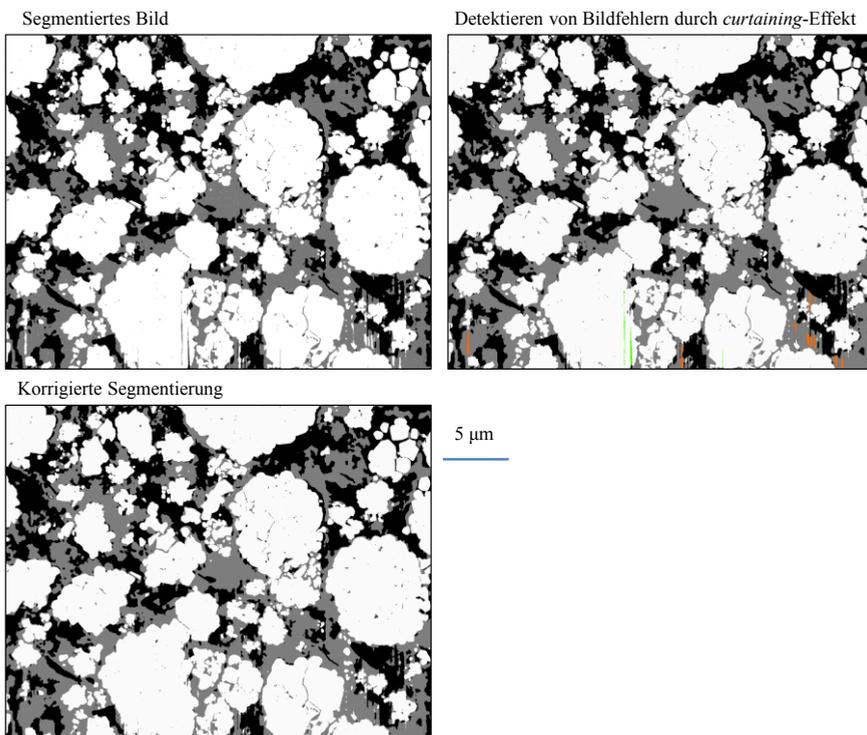


Abbildung 4-6: Beispiel zur Korrektur des curtaining-Effekts. Oben links: Segmentiertes Bild (schwarz: Leitruß, grau: Pore, weiß: Aktivmaterial). Oben rechts: Detektierte Fehlzuordnung durch curtaining-Effekt: Die Riefen werden anhand ihrer Form detektiert und markiert. Unten: Korrigierte Segmentierung: Auf die im vorigen Schritt markierten Bereiche wird der median-Filter angewendet; anschließend ist eine korrekte Segmentierung dieser Bereiche möglich. Durch diese Vorgehensweise bleibt der Rest des Bildes unverändert und es gehen keine Informationen verloren.

Für die Korrektur dieser Fehlzuordnung kam ein in Matlab implementierter Algorithmus zum Einsatz, welcher im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Hierfür wurde zunächst eine Maske definiert, welche die fehlzugeordneten Streifen anhand ihrer Form und senkrechten Ausrichtung erkennt. Anschließend wurde nur in den durch diese Maske definierten Bereiche der *median*-Filter (siehe Kapitel 4.1.2) mit einem starken Glättungsfaktor angewendet, wodurch ausschließlich die betroffenen Bereiche im Bild verändert wurden. Bei anschließender neuer Segmentierung dieser Bildbereiche, ist eine korrekte Zuordnung gegeben. Abbildung 4-6 zeigt oben rechts die detektierten Fehlzuordnungen (grün: Fehlzuordnungen im Aktivmaterial, orange: Fehlzuordnungen im Porenraum). Unten ist das korrigierte, segmentierte Bild zu sehen. Durch diese Vorgehensweise ist sichergestellt, dass feine Risse und Poren im Aktivmaterial, welche real vorhanden sind, nicht durch die Korrektur verloren gehen, da diese sich durch ihre Form und/oder Ausrichtung von den Streifen durch den *curtaining*-Effekt, welche stets senkrechte Linien bilden, abheben. Die Fehlzuordnungen können auf diese Weise fast vollständig entfernt werden ohne Bildinformationen zu verlieren.

Kanteneffekt

Eine weitere Fehlerquelle bei der Segmentierung stellt der sogenannte Kanteneffekt dar. Dieser beschreibt die Tatsache, dass beim Übergang zwischen der hellsten und dunkelsten Phase ein dünner Bereich entsteht, in welchem Graustufenwerte der mittleren Phase vorliegen. So kommt es im Fall der Batterie-Kathode zu einer fehlerhaft segmentierten dünnen Porenphase zwischen Aktivmaterial und Leitruß, welche die Mikrostrukturparameter stark verfälscht. Diese Fehlzuordnung muss daher nachträglich korrigiert werden.

Hierfür wurde zunächst die hellste und die dunkelste Phase um eine bestimmte Anzahl an Pixel (je nach Bildqualität 1-3) ausgedehnt (*dilate*) und die resultierende Schnittmenge bestimmt. Diese wurde nochmals um einen Pixel ausgedehnt und beschreibt so den gesamten Bereich zwischen zwei eng beieinanderliegenden Bereichen der hellsten (Aktivmaterial) und dunkelsten (Leitruß) Phase. Anschließend wurde erneut die Schnittmenge dieser Phase mit der mittleren Phase gebildet, um nur die Bereiche zu ändern, welche tatsächlich vom Kanteneffekt betroffen sind. Diese wurden der dunkelsten Phase (Leitruß) zugeordnet, da so im Vergleich mit dem Originalbild die besten Ergebnisse entstanden. Abbildung 4-7 zeigt oben den Ausschnitt eines Graustufenbildes und unten das segmentierte Bild vor der Korrektur (links) und nach der Korrektur (rechts). In der Mitte ist der Bereich, welcher bei der Korrektur dem Leitruß zugeordnet wird, grün hervorgehoben.

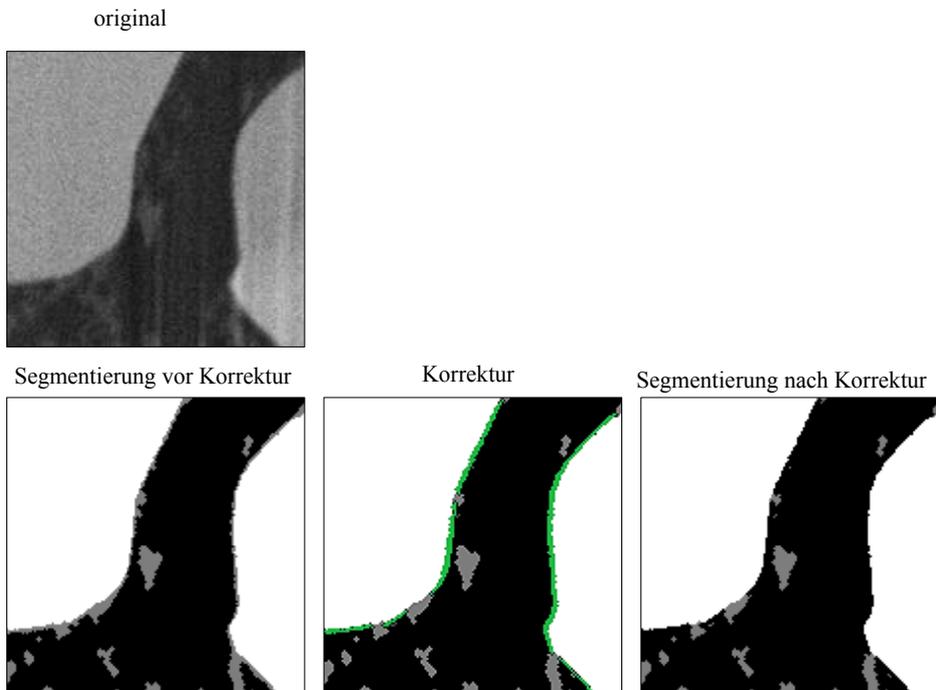


Abbildung 4-7: Beispiel zur Korrektur des Kanteneffekts. Oben: Ausschnitt aus Original-Bild. Unten: Segmentierung vor Korrektur (links). Die grünen Bildbereiche werden bei der Korrektur dem Leitruß zugeordnet (Mitte). Korrigierte Segmentierung (rechts).

4.1.5 Berechnung der Mikrostrukturparameter

Aus der segmentierten Matrix lassen sich die Mikrostrukturparameter der rekonstruierten Struktur berechnen. Die Volumenanteile ergeben sich direkt aus der Division der Voxelanzahl der jeweiligen Phase durch die Gesamtanzahl an Voxeln. Für die Berechnung der weiteren Parameter haben sich folgende Algorithmen in der vorangegangenen Arbeit von Moses Ender [53] am IAM-WET als gut geeignet erwiesen:

Oberflächenberechnung mittels *marching-cube* Algorithmus

Ziel der *marching-cube* Methode ist eine möglichst genaue Nachbildung der Oberfläche der segmentierten Daten, da die auf Voxeln basierenden Strukturen zunächst eckige Oberflächen aufweisen, welche nur entlang der Koordinatenachsen ausgerichtet sein können und so zu einer starken Überschätzung der tatsächlichen Oberfläche führen würden. Beim *marching-cube* Algorithmus wird die Oberfläche durch Triangulation der Grenzfläche zwischen zwei Phasen besser nachgebildet. Hierfür wird jeweils ein Würfel aus 8 Voxeln betrachtet. Anschließend wird ausgewertet, ob zwei durch eine Kante des

Würfels verbundene Ecken zu verschiedenen Phasen gehören und in diesem Fall die Kante in der Mitte geteilt. Auf diese Weise wird eine Grenzfläche definiert, die nicht der Kontur der Voxel folgen muss. Diese Methode bringt eine deutliche Verbesserung der Oberflächenbestimmung, führt jedoch noch immer zu einer leichten Überschätzung in Abhängigkeit von der Struktur und Auflösung. [129,130]

Partikelgrößenverteilung mittels Euklid'scher Abstandstransformation

Die Berechnung der Partikelgrößenverteilung einer Phase der Elektrode, zum Beispiel des Aktivmaterials, ist keine triviale Aufgabe, da die Partikel zum einen nicht rund sind, sondern beliebige Formen annehmen. Zusätzlich liegen die Partikel in der Elektrode meist nicht separiert sondern zu Agglomeraten unterschiedlicher Größe angehäuft vor. In dieser Arbeit wurde eine Berechnung auf Basis der Euklid'schen Abstandstransformation angewandt (engl. *euclidean distance transform*, EDT). Dabei wird für jeden Voxel in der betrachteten Materialphase der minimale Abstand zu einer angrenzenden Phase, der dem minimalen Abstand zur Partikeloberfläche entspricht, bestimmt. Die Ermittlung des Voxels mit dem maximalen Wert für diesen Abstand liefert den Mittelpunkt einer größtmöglichen Kugel, die in den Partikel gelegt werden kann. Der Abstand dieses Voxels zur Partikeloberfläche entspricht dem Radius dieser Kugel. Man erhält mit dieser Methode ein Maß für den kleinsten möglichen Radius eines beliebig geformten Partikels. Für Kugeln entspricht dieser dem Kugelradius, für Ellipsen dem Radius der kleinen Halbkugel und für Zylinder dem Radius des Querschnitts. Es besteht außerdem die Möglichkeit, Maxima, deren Mittelpunkte weniger als ein bestimmter Abstand r auseinanderliegen, zu einem Maximum zusammenzufassen, was für die Berücksichtigung von Partikeln mit länglicher Form notwendig ist. Die Wahl dieses Umkreisradius r hängt von der jeweiligen Struktur ab und benötigt einige Erfahrung des Anwenders bei der Datenanalyse. Insbesondere für Agglomerate des Aktivmaterials beschreibt die so berechnete Partikelgröße also nicht die Größe der Primärpartikel, sondern den minimalen Abstand eines Punktes in einem Agglomerat zur angrenzenden Phase (Leitruß/Pore). Enthält das Agglomerat kleine innere Poren, die mit Elektrolyt gefüllt sind, werden diese ebenfalls berücksichtigt, so dass tatsächlich die effektiven Transportwege von Lithium-Ionen im Aktivmaterial bestimmt werden. Isolierte Poren innerhalb der Agglomerate werden hierbei vorab entfernt, da sie das Ergebnis verfälschen würden. Die erhaltenen Partikelgrößen werden daher in dieser Arbeit als effektive Partikelgrößen bezeichnet und mit d_{av} für den Mittelwert bzw. d_{av-vol} für den volumengewichteten Mittelwert beschrieben. Interessiert man sich jedoch für die tatsächlichen Primärpartikelgrößen oder die Agglomeratgrößen sind weitere Bildverarbeitungsschritte notwendig. Eine Bestimmung der Primärpartikelgrößen ist nur möglich, wenn in der Struktur zumindest einige dieser Primärpartikel einzeln und nicht agglomeriert vorliegen. Diese können dann getrennt ausgewertet werden. Für eine Bestimmung der effektiven Agglomeratgrößen müssen zunächst die Poren in den Agglomeraten durch morphologische Funktionen geschlossen werden. Dies wird durch

Ausdehnen (*dilate*) und anschließendes Schrumpfen (*erode*) der Struktur um denselben Radius realisiert. Anschließend kann die Agglomeratgrößenverteilung wiederum auf Basis der Euklid'schen Abstandstransformation berechnet werden. Diese Auswertungen sind stets an die jeweilige Struktur anzupassen und können nicht automatisiert erfolgen. Es ist im Folgenden zu unterscheiden zwischen der effektiven Partikelgröße d_{av} , welche standartmäßig angegeben wird und die effektiven Transportwege beschreibt, der Agglomeratgröße $d_{agglomerate-av}$ und Primärpartikelgröße $d_{primär-av}$, die nur in Spezialfällen berechnet werden kann. Die Partikelgrößenverteilungen lassen sich als absolute Häufigkeitsverteilungen und entsprechende Mittelwerte oder volumengewichtete Verteilungen und Mittelwerte angeben. Mit der Größe $d_{agglomerate-av-vol}$ ist zum Beispiel der volumengewichtete Mittelwert der Agglomeratgrößen gemeint, bei dem alle Agglomeratgrößen mit dem zugehörigen Volumen der Agglomerate gewichtet werden, größere Agglomerate also stärker ins Gewicht fallen. Dabei wird angenommen, dass das Volumen eines Partikels/Agglomerates proportional zur dritten Potenz seines Durchmessers ist.

Tortuositäts-Berechnung mittels FVM-Simulation des Potentialverlaufs

Die Tortuosität einer Phase beschreibt die Wegverlängerung durch die Verwundenheit der Phase einer Struktur. Es existieren verschiedene Definitionen zur Berechnung dieser Größe. Da eine direkte geometrische Berechnung für die komplexen Strukturen einer Batterieelektrode nicht möglich ist [73], wird in dieser Arbeit die Berechnung über die effektive Leitfähigkeit durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen effektiver Leitfähigkeit und Tortuosität einer Phase kann durch folgenden Formel beschrieben werden: $\sigma_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \sigma_0$, mit der intrinsischen Leitfähigkeit σ_0 und der Porosität ε . Die effektive Leitfähigkeit einer Struktur kann durch Lösen der Laplace-Gleichung berechnet werden, indem an den gegenüberliegenden Flächen der Probe eine Potentialdifferenz definiert und die effektive Leitfähigkeit durch ein Finite-Volumen-Modell in Matlab gelöst wird [53]. Die Berechnung der Tortuosität ist theoretisch in alle drei Dimensionen möglich, wird meist jedoch nur in Richtung Elektrolyt zu Ableiter durchgeführt, da sie hier direkt mit dem Ionentransport in der Struktur in diese Richtung korreliert werden kann.

4.1.6 Vorgehensweise bei der Mikrostrukturanalyse in dieser Arbeit

FIB/SEM-Tomographie

Die Rohdaten der FIB/SEM-Tomographie wurden zunächst ausgerichtet, um die Verschiebung während der FIB/SEM-Tomographie zu korrigieren, und der interessierende Bildausschnitt ausgeschnitten. Anschließend wurden die 2D-Bilder mit Hilfe des *non-local means denoising*-Filter optimiert, um den Einfluss des Rauschens zu minimieren.

Die Parameter (Glättungsfaktor) wurden dabei je nach Stärke des Rauschens für jeden Datensatz individuell gewählt. Diese Vorverarbeitung wurde in ImageJ durchgeführt.

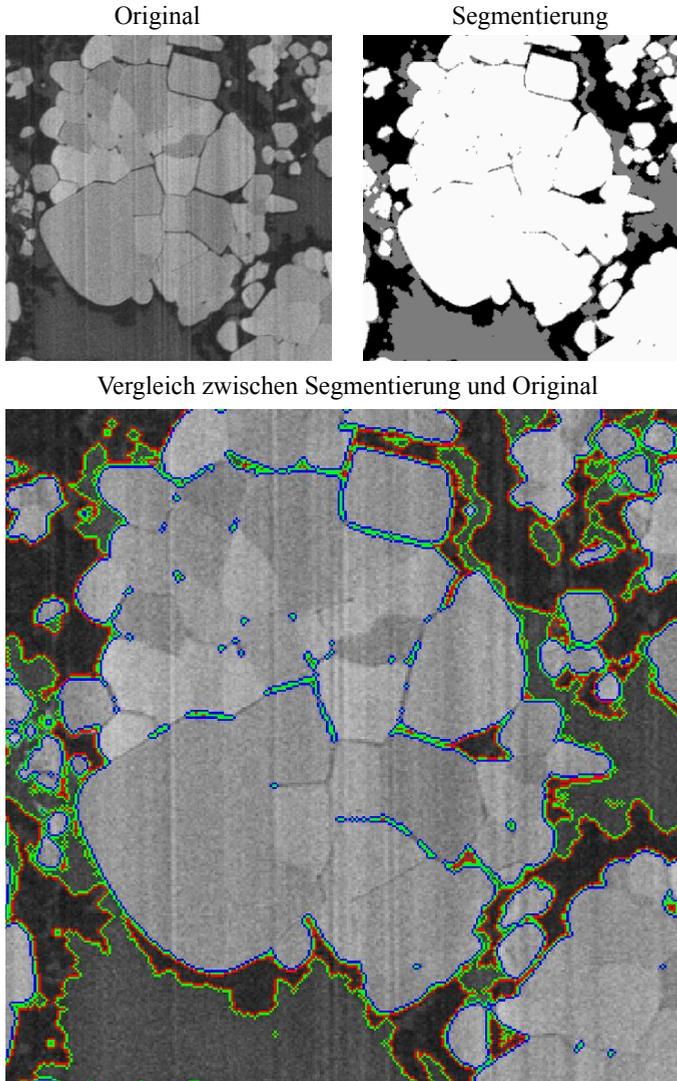


Abbildung 4-8: Vergleich zwischen Originalbild und segmentiertem Bild an einem Ausschnitt einer Rekonstruktion mittels FIB/SEM-Tomographie einer kommerziellen Kathode (NMC von Sony, siehe Tabelle 4-1). Oben links: Originalbild. Oben rechts: segmentiertes Bild. Unten: Vergleich zwischen Segmentierung und Originalbild. Die Segmentierung der Pore ist grün umrandet, die Segmentierung des Aktivmaterial blau und die Segmentierung des Leitrußes rot.

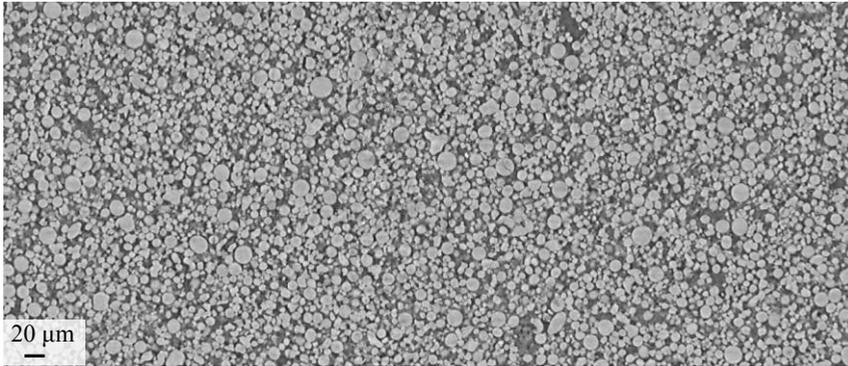
Für die Segmentierung der Daten wurde ein lokaler Schwellwert verwendet, welcher in Matlab automatisch für jedes Bild optimal anhand des Histogramms ermittelt wurde. Hierbei sollte es bei korrekter Durchführung nicht zu Unstetigkeiten in der Segmentierung kommen, was stets optisch überprüft wurde. Anschließend wurden kleine, falsch zugewiesene Voxelgruppen durch den *island-removal*-Filter entfernt. Dieser wurde hierfür für die Phase des Aktivmaterials und des Leitrußes angewendet, wobei sowohl „Löcher“ in der Struktur als auch „Punkte“ der Phase außerhalb der Struktur entfernt wurden, indem der Filter auf die negierte Phase angewendet wurde. Für das Aktivmaterial hat sich hier ein Werte zwischen 25 und 30 Voxeln als geeignet erwiesen, während für den Leitruß kleinere Werte von 5 bis 10 Voxeln gewählt werden müssen, da die Strukturen feiner sind.

Anschließend wurde der *curtaining*-Effekt sowie der Kanteneffekt wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben korrigiert. Für die Korrektur des Kanteneffekts hat sich eine Ausdehnung der Phasen zur Bestimmung des betroffenen Bereichs um jeweils 1 bis 3 Pixel als sinnvoll erwiesen. Die Parameter wurden jeweils individuell je nach Bildqualität gewählt. Dabei wurden die optimalen Parameter durch einen Vergleich der Segmentierung mit den Original-Bilddaten ermittelt. Abbildung 4-8 zeigt den Vergleich an dem Ausschnitt einer Rekonstruktion einer kommerziellen NMC-Kathode. Oben sind das Originalbild nach Filterung und das segmentierte Bild zu sehen. Unten ist der Vergleich zwischen Originalbild und Segmentierung zu sehen. Hierbei ist die Segmentierung des Aktivmaterials blau, des Leitrußes rot und der Pore grün umrandet. Der Vergleich zeigt, dass das Aktivmaterial sehr zuverlässig segmentiert werden kann. Der Leitruß ist deutlich schwieriger zu segmentieren, da er feinere Strukturen aufweist und der Kontrast zwischen Leitruß und Silikonharz geringer ist. Dadurch kommt es trotz sorgfältiger Wahl der Parameter zu Fehlern bei der Segmentierung des Leitrußes, so dass die feine Struktur nicht immer exakt aufgelöst werden kann.

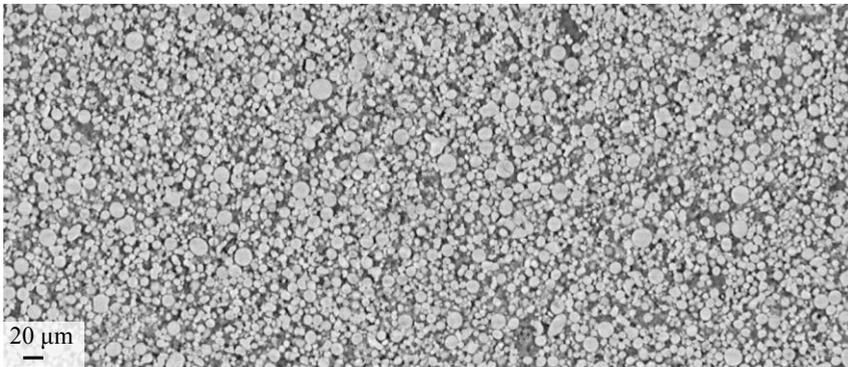
Röntgentomographie

Die Daten der Röntgentomographie wurden ebenfalls vor der Segmentierung bearbeitet. Das Bildrauschen ist hier minimal, so dass die Filterung mit dem *non-local means denoising*-Filter nur geringe Verbesserung brachte. Einen Nachteil bei der Röntgentomographie stellt der geringe Absorptionskontrast des Leitrußes aufgrund seiner niedrigen Ordnungszahl im Vergleich zum umgebenden Aktivmaterial dar. Um den Kontrast maximal zu verstärken, können die Daten anhand des Histogramms optimiert werden. Abbildung 4-10 a zeigt das Histogramm eines Originalbildes der Tomographie am BESSY II, welches in Abbildung 4-9 oben zu sehen ist. Die Graustufenwerte verteilen sich hier nur über den mittleren Grauwertbereich, wodurch nicht die gesamte Bandbreite genutzt wird. Durch eine Streckung des Histogramms, wie in Abbildung 4-10 b gezeigt, kann der optische Kontrast deutlich verbessert werden.

Original



Gefiltert und Kontrast-optimiert



Segmentiert

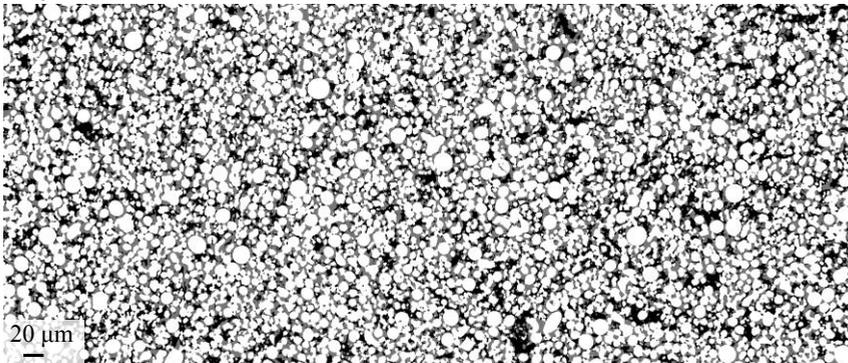


Abbildung 4-9: Röntgentomographie am BESSY. Oben: Absorptionskontrast-Aufnahme. Mitte: Bild nach Filterung und Kontrast-Optimierung anhand des Histogramms. Unten: segmentiertes Bild: Das Aktivmaterial (weiß) sowie Leitrußbereiche (schwarz) können vom Porenraum (grau) getrennt werden. Die Leitrußbereiche berücksichtigen jedoch nicht die feine Leitrußstruktur und beinhalten eine unbekannte, innere Porosität.

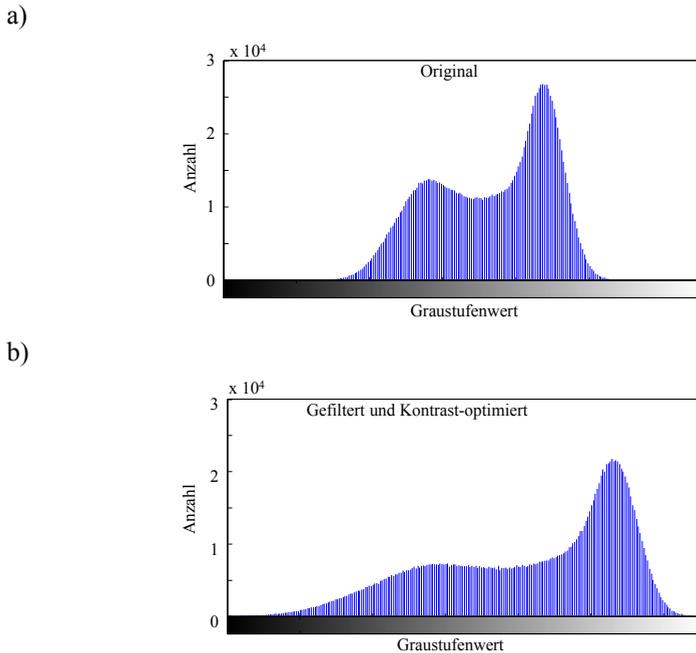


Abbildung 4-10: a) Histogramm eines Absorptionskontrast-Bildes der Röntgentomographie am BESSY (Abbildung 4-9 oben). b) Histogramm nach Filterung und Optimierung des Kontrastes (Abbildung 4-9 Mitte).

Das so optimierte Bild ist in Abbildung 4-9 in der Mitte zu sehen. Anschließend wird eine Segmentierung der Bilddaten durchgeführt. Die Segmentierung von Leitruß und Pore wurde mittels Hysterese-Segmentierung durchgeführt und durch einen sorgfältigen optischen Vergleich der segmentierten mit den originalen Bildern überprüft. Dieser ist in Abbildung 4-11 an einem Ausschnitt zu sehen. Oben sind das Originalbild nach Filterung und das segmentierte Bild zu sehen. Unten ist der Vergleich zwischen Originalbild und Segmentierung zu sehen. Hierbei ist die Segmentierung des Aktivmaterials blau, des Leitrußes rot und der Pore grün umrandet. Aufgrund der großen Voxelgröße können hier jedoch ausschließlich Leitrußbereiche detektiert werden und nicht die feine Struktur des Leitrußes, da diese im Bereich weniger Nanometer und damit unter der Auflösungsgrenze liegt. Der detektierte Bereich gibt also lediglich einen Bereich an, in welchem zu einem bestimmten, unbekanntem Prozentsatz Leitruß vorhanden ist. Durch den geringen Kontrast des Leitrußes ist die Segmentierung dieser Bereiche sehr fehleranfällig. Das Aktivmaterial wurde anhand lokaler Schwellwerte segmentiert. Dieses kann zuverlässig zugeordnet werden, wobei auch hier kleine Poren unter der Auflösungsgrenze vernachlässigt werden. Nach der Segmentierung der Bilddaten wurden die Mikrostrukturparameter wie in Kapitel 4.1.5 beschrieben berechnet.

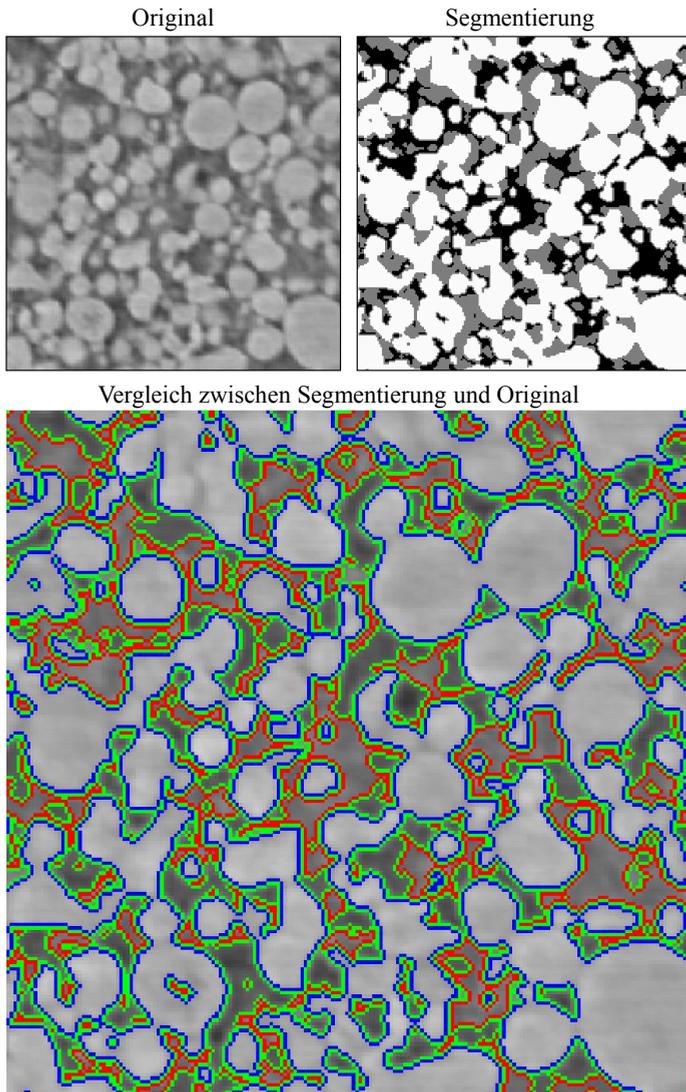


Abbildung 4-11: Vergleich zwischen Originalbild und segmentierten Bild an einem Ausschnitt einer Rekonstruktion mittels Röntgentomographie am BESSY einer kommerziellen Kathode (NCA/LCO von Kokam, siehe Tabelle 4-1). Oben links: Originalbild. Oben rechts: segmentiertes Bild. Unten: Vergleich zwischen Segmentierung und Originalbild. Die Segmentierung der Pore ist grün umrandet, die Segmentierung des Aktivmaterial blau und die Segmentierung des Leitrußes rot.

Messung der effektiven elektronischen Leitfähigkeit

Zusätzlich zu den Mikrostrukturparametern ist die effektive, elektronische Leitfähigkeit der Proben von Interesse. Diese ist abhängig von der Struktur und Verteilung des Leitrußes in der Probe.

Sie wird an dem in Kapitel 2.5 vorgestellten Leitfähigkeitsmessstand gemessen. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, wurden in dieser Arbeit jeweils fünf identische Kathoden an je fünf Probenstellen vermessen und die Werte gemittelt. Diese Vorgehensweise liefert für geeignete Proben gute Messergebnisse. Sie stößt jedoch bei sehr gut leitfähigen Proben an ihre Grenzen, da der Spannungsmessung eine geringe Offsetspannung (ca. 10^{-6} V) überlagert ist. Bei sehr hohen Leitfähigkeiten lässt sich dieses Offsetsignal nicht von dem gemessenen Spannungssignal unterscheiden, welches in derselben Größenordnung liegt. Hier ist also lediglich die Aussage möglich, dass die vermessene Kathode eine sehr gute Leitfähigkeit aufweist, ohne eine Bestimmung des exakten Wertes.

Für die Verwendung des Wertes in dieser Arbeit, sprich die Modellierung der Kathodenimpedanz mittels Kettenleitermodell, ist die Bestimmung des exakten Wertes bei sehr hohen Leitfähigkeiten jedoch nicht notwendig. Für sehr hohe Leitfähigkeiten übersteigt der ionische Widerstand, welcher beim Transport der Ionen im Elektrolyten entsteht, den elektronischen Widerstand deutlich, so dass dieser vernachlässigt werden kann.

4.2 Vergleich und Kombination verschiedener Tomographie-Methoden

Eine besondere Herausforderung für die Mikrostrukturanalyse von Batteriekathoden stellt die Multiskalarität dieser dar, welche bereits in Kapitel 2.9 erläutert wurde. Damit sind hier die unterschiedlichen Größenordnungen der einzelnen Bestandteile gemeint, aus welchen sich die Kathode zusammensetzt. Die feine Leitrußstruktur erfordert eine kleine Voxelgröße, um eine ausreichende Auflösung dieser Struktur sicherzustellen. Die inhomogene Verteilung dieses Leitrußes sowie große Aktivmaterialagglomerate erfordern die Rekonstruktion eines großen Volumens, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen. Abbildung 4-12 veranschaulicht diese unterschiedlichen Größenordnungen. Die obere Bildreihe zeigt REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung und die zweite Bildreihe FIB-Schnitte der Probe mit infiltriertem Porenraum ebenfalls mit zusätzlicher Vergrößerung. Anschließend sind das rekonstruierte Volumen und ein vergrößerter Ausschnitt daraus gezeigt.

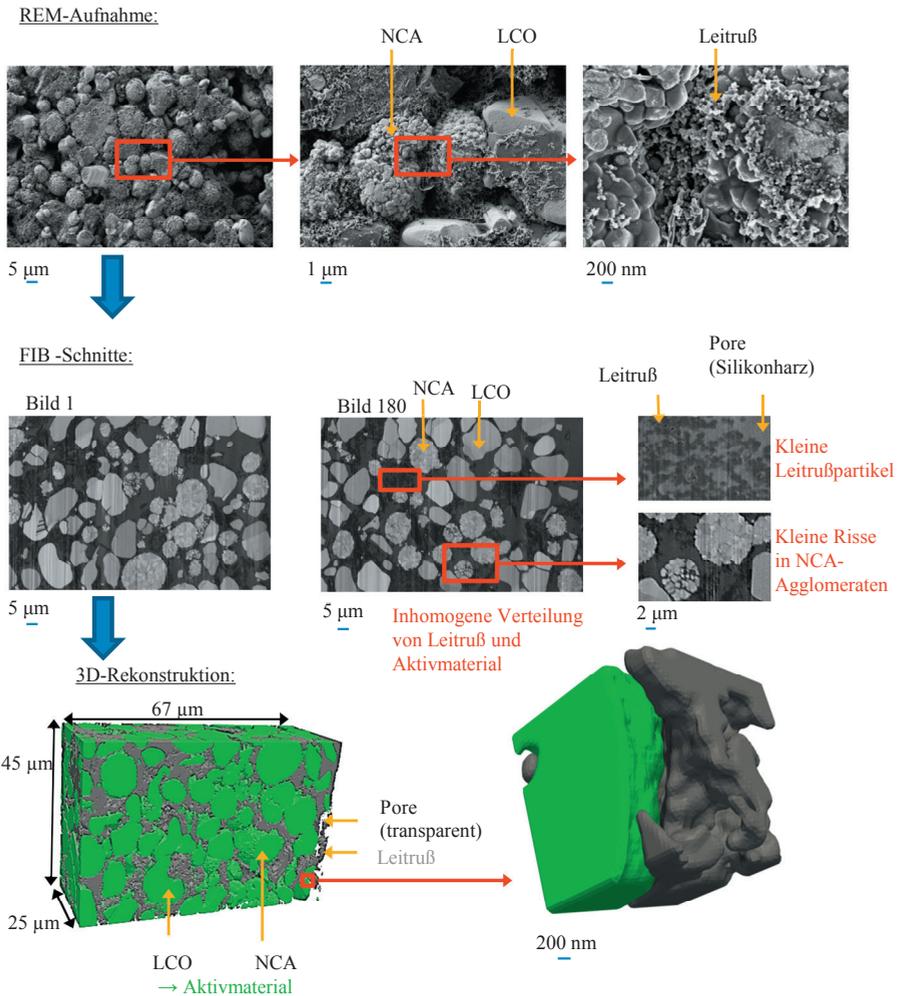


Abbildung 4-12: Visualisierung der unterschiedlichen Größenskalen der Strukturen eine Lithium-Ionen Batterie. Oben: Die REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung zeigen die inhomogene Verteilung der beiden Aktivmaterialien mit Agglomeratgrößen im μm -Bereich und den feinporigen Leitruß mit Strukturen im nm-Bereich. Mitte: Zwei FIB-Schnitte verdeutlichen die Inhomogenität der Probe. Eine Vergrößerung zeigt nochmals die feine Leitrußstruktur, welche gut vom umgebenen Silikonharz getrennt werden kann. Zusätzlich sind in einigen NCA-Agglomeraten feine Risse ebenfalls im nm-Bereich zu sehen. Unten: 3D-Rekonstruktion und vergrößerter Ausschnitt daraus.

Es lässt sich abhängig von der Zusammensetzung und Struktur der Kathode eine maximale Voxelgröße und ein minimales repräsentatives Volumenelement (RVE) bestimmen, welche die Voraussetzungen der ausreichenden Auflösung bzw. der Repräsentativität

erfüllen. Die beiden Bedingungen an voxelgröße und Volumengröße sind jedoch entgegengesetzt und nicht beliebig wählbar. Zum einen wird durch die Rekonstruktion eines großen Volumens mit einer kleinen voxelgröße eine sehr große datenmenge erzeugt, die schwer zu handhaben ist. Des Weiteren sind die Parameter durch die gewählte Analyse-methode beschränkt. Diese Beschränkungen und deren Einfluss auf die Ergebnisse sollen in diesem Kapitel für die beiden Methoden der FIB/SEM-Tomographie und der Röntgen-tomographie diskutiert und gegenübergestellt werden.

Abbildung 4-13 listet die Vor- und Nachteile beider Methoden auf.

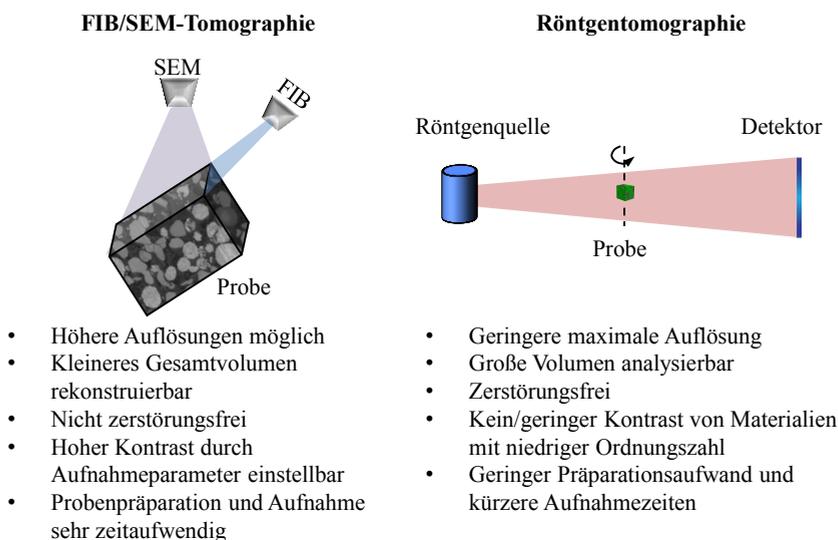


Abbildung 4-13: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteil der FIB/SEM-Tomographie und der Röntgentomographie.

Während die FIB/SEM-Tomographie prinzipiell höhere Auflösungen ermöglicht als die meisten Röntgentomographiegeräte (ausgenommen Nano-Ct-Geräte, welche hier nicht betrachtet werden), ist mittels Röntgentomographie die Rekonstruktion eines deutlich größeren Volumens möglich. Ein weiterer Vorteil der Röntgentomographie ist der geringere Präparationsaufwand im Vergleich zur FIB/SEM-Tomographie, da das Infiltrieren, Einbetten und Schleifen der Probe entfällt, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Des Weiteren ist die Röntgentomographie zerstörungsfrei, wodurch weitere Analysen derselben Probe ermöglicht werden. Dies ist nach der FIB/SEM-Tomographie nicht möglich, da die untersuchte Probenstelle zerstört wurde. Auch der Zeitaufwand für die Bildaufnahme ist bei der Röntgentomographie meist geringer, wobei dieser stark von den gewählten

Aufnahmeparametern und dem verwendeten Gerät abhängt und daher nicht allgemeingültig angegeben werden kann. Ein Nachteil der Röntgentomographie ist der geringe Kontrast von Materialien mit niedriger Ordnungszahl. Dies trifft auf den Leitruß in Batteriekathoden zu, welcher hauptsächlich aus Graphit mit einer Ordnungszahl von $Z=6$ besteht. Da das umgebende Aktivmaterial deutlich höhere Ordnungszahlen besitzt, ist eine Unterscheidung zwischen Leitruß und Porenraum nur schwer möglich. In Kombination mit dem begrenzten Auflösungsvermögen kleiner Elemente ist eine Analyse der feinen Leitrußstrukturen mittels Röntgentomographie also nur sehr begrenzt möglich.

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der FIB/SEM-Tomographie und der Röntgentomographie anhand eines Beispiels diskutiert und gegenübergestellt werden, wobei die Auswirkungen einer zu großen Voxelgröße und eines zu kleinen Volumens auf die Ergebnisse analysiert werden. Hierfür wird eine Kathode aus einer kommerziell verfügbaren Zelle (Kokam SLPB353452, siehe Tabelle 4-1) verwendet, um relevante und übertragbare Ergebnisse zu erhalten. Die Kathode beinhaltet zwei Aktivmaterialien: LCO und NCA, welche zu einer relativ inhomogenen Struktur beitragen. Die beiden Aktivmaterialien werden hierbei nicht getrennt betrachtet, sondern als eine zusammengefasste Aktivmaterialphase gewertet. Die Ergebnisse lassen sich so gegebenenfalls auf andere Kathoden mit ein oder zwei Aktivmaterialien als minimal notwendige Voxelgröße bzw. maximal notwendiges Volumen übertragen, falls die Strukturen in vergleichbaren Größenordnungen liegen.

4.2.1 Einfluss der Voxelgröße

FIB/SEM-Tomographie

Die minimale Voxelgröße ist bei der FIB/SEM-Tomographie in x - und y -Richtung durch die maximale Vergrößerung des Gerätes beschränkt, bei welcher ein scharfes Bild erzeugt werden kann, und liegt hier bei ca. $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ (Pixelgröße). In z -Richtung begrenzt die minimale Schnittweite der FIB mit 7 nm (für das hier verwendete Gerät ZEISS 1540 XB) die Voxelgröße. In dieser Arbeit wurden nur kubische Voxelgrößen verwendet, um unnötige Fehler und Informationsverluste beim Re-Sampling zu vermeiden. Dies wird erreicht indem die Schnittweite (z -Richtung) bei der FIB/SEM-Rekonstruktion immer identisch zur Pixelgröße (x - und y -Richtung) im REM-Bild gewählt wird. Daraus ergibt sich eine minimale Voxelgröße von $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$. In praktischen Anwendungen wird diese jedoch meist größer gewählt, da die Voxelgröße das maximal rekonstruierbare Volumen bestimmt. Eine große Voxelgröße ermöglicht die Rekonstruktion eines größeren Volumens, sie muss jedoch klein genug sein um die feine Leitrußverteilung und kleine Poren und Risse im Aktivmaterial detektieren zu können.

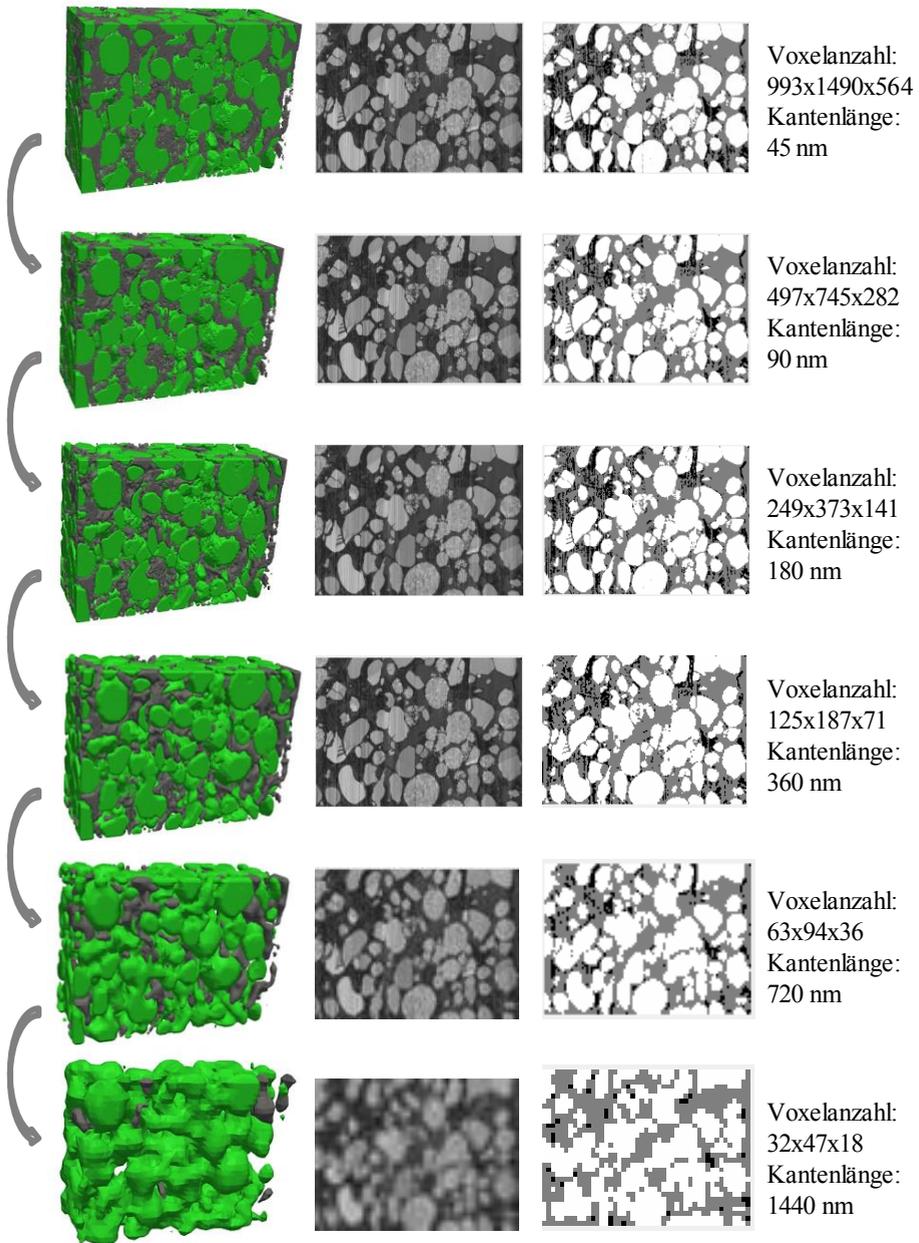


Abbildung 4-14: Vorgehensweise bei der Analyse des Einflusses der Voxelgröße auf die ermittelten Mikrostrukturparameter: Die Original-Bilddaten werden in mehreren Schritten vergrößert (Downsampling). In jedem Schritt wird dabei die Kantenlänge der Voxel verdoppelt. Anschließend findet mit identischen Parametern die Segmentierung und Berechnung der Mikrostrukturparameter statt.

Um den Einfluss der Voxelgröße auf die ermittelten Mikrostrukturparameter zu analysieren, wurden die Pixelgrößen der Grauwertbilder der vorliegenden FIB/SEM-Rekonstruktion durch ein Downsampling in jedem Schritt verdoppelt (doppelte Kantlänge) und gleichzeitig jedes zweite Bild gelöscht, was den gleichen Effekt hat, wie eine Verdopplung der Schnittweite bei der FIB/SEM-Rekonstruktion. Dadurch wird die Voxelgröße in jedem Schritt um das Achtfache (2^3) größer und die Voxelanzahl damit um denselben Faktor kleiner (siehe Abbildung 4-14). Anschließend wurde die Segmentierung der reduzierten Matrix mit identischen Parametern durchgeführt wie die Originalmatrix und die Mikrostrukturparameter aus der resultierenden Struktur berechnet.

Abbildung 4-15 zeigt die ermittelten Materialanteile in Abhängigkeit von der Voxelgröße. Hier wird deutlich, dass die kleinere Phase zugunsten der größeren Phase schrumpft, da sich die Graustufenwerte beim Downsampling durch Mittelwertbildung ergeben. Hier schrumpft also der Leitrußanteil (schwarz) mit steigender Voxelgröße, während der Aktivmaterialanteil (grün) zunimmt. Die Porosität, welche durch den Leitruß- und Aktivmaterialanteil bestimmt wird, bleibt in diesem Beispiel annähernd konstant, was jedoch nicht allgemein gültig ist. Die Änderung der Materialanteile ist jedoch sehr gering und speziell beim ersten Downsampling-Schritt von 45 nm auf 90 nm mit unter 2 % vernachlässigbar klein.

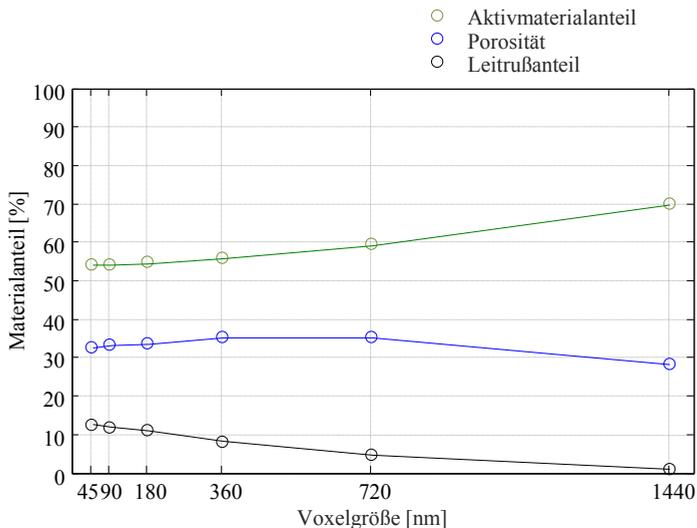


Abbildung 4-15: Abhängigkeit der ermittelten Materialanteile von der Voxelgröße. Die kleinere Phase (Leitrußanteil) schrumpft zu Gunsten der größeren (Aktivmaterialanteil). Beim ersten Downsampling-Schritt ändern sich die Werte nur geringfügig. Die Materialanteile können mit einer Voxelgröße von 45 nm ausreichend genau bestimmt werden.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Abhängigkeit der spezifischen Oberflächen von der verwendeten Voxelgröße, welche in Abbildung 4-16 dargestellt ist. Die spezifischen Oberflächen aller drei Phasen (Aktivmaterial in grün, Pore in blau und Leitruß in schwarz) nehmen mit steigender Voxelgröße ab, da die Struktur gröber wird. Besonders groß sind hier die Änderungen der Oberfläche des Leitrußes und der Porenphase, da die feine Struktur des Leitrußes verloren geht. Die Änderung der Oberfläche des Aktivmaterials ist geringer. Hier werden kleine Poren im Aktivmaterial geschlossen und kleine Partikel vernachlässigt, welche jedoch nur einen geringen Anteil der gesamten Oberfläche ausmachen. Die aktive Oberfläche liegt immer leicht unter der Oberfläche des Aktivmaterials, da sie durch Abzug der mit Leitruß belegten Fläche berechnet wird, und zeigt dieselbe Abhängigkeit von der Voxelgröße wie das Aktivmaterial. Das bedeutet, dass die mit Leitruß belegte Fläche des Aktivmaterials annähernd konstant bleibt, obwohl sich die Struktur des rekonstruierten Leitrußes stark ändert.

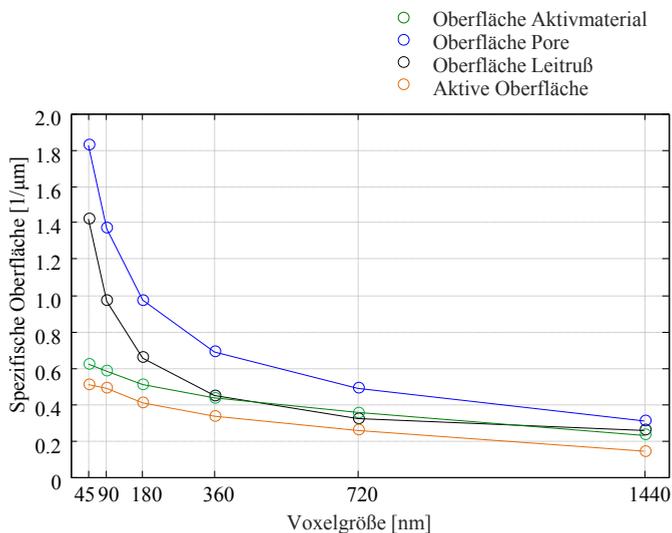
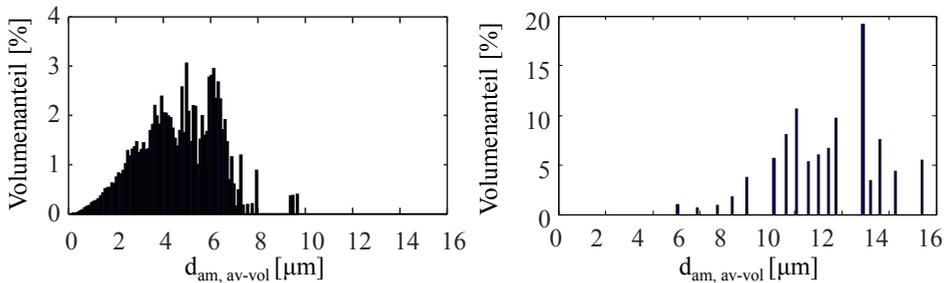


Abbildung 4-16: Abhängigkeit der ermittelten spezifischen Oberflächen von der Voxelgröße. Mit steigender Voxelgröße nehmen die Oberflächen von Leitruß und Pore deutlich ab. Die Aktivmaterialoberfläche sowie die aktive Oberfläche sinken hingegen nur leicht. Die Voxelgröße von 45 nm reicht aus, um die aktive Oberfläche und die Oberfläche des Aktivmaterials korrekt zu erfassen. Für die Leitrußoberfläche wäre eine höhere Auflösung bzw. kleinere Voxelgröße notwendig.

Beim ersten Downsampling Schritt von 45 nm auf 90 nm ist die Änderung der aktiven Oberfläche mit 4 % sowie der Aktivmaterialoberfläche mit 5 % vernachlässigbar klein, wobei die Oberfläche von Leitruß und Pore bereits signifikant um 32 % bzw. 25 %

shrumpfen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Werte der aktiven Oberfläche und Aktivmaterialoberfläche mit der Voxelgröße von 45 nm zuverlässig bestimmt werden konnten und auch bei weiterer Verkleinerung der Voxelgröße nur geringfügige Änderungen zeigen. Die Oberfläche der Leitruß- und Porenphase zeigen kein konvergierendes Verhalten, weshalb die Voxelgröße von 45 nm hier nicht ausreicht. Der Einfluss der Voxelgröße auf die Berechnung der effektiven Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 4-17 dargestellt. Abbildung 4-17 a zeigt links die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der Originalmatrix mit einer Voxelgröße von 45 nm und rechts die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der fünffach vergrößerten Matrix mit einer Voxelgröße von 1440 nm.

a)



b)

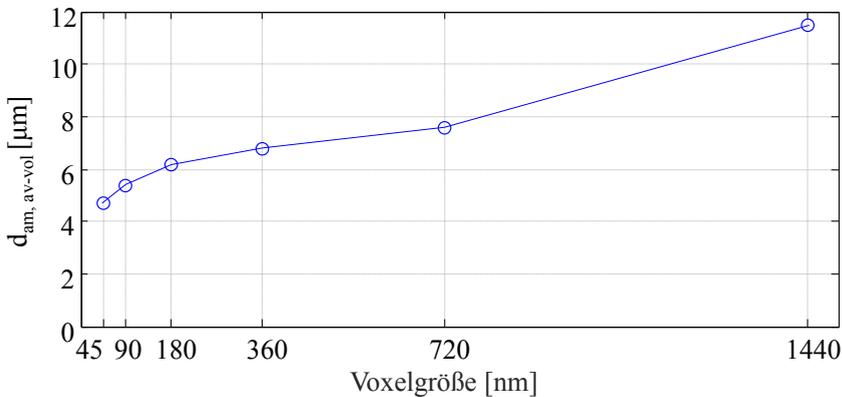


Abbildung 4-17: a) Berechnete volumengewichtete Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials bei der Ausgangsvoxelgröße von 45 nm (links) und der Voxelgröße nach fünf Downsampling-Schritten von 1440 nm (rechts) b) Abhängigkeit der ermittelten volumengewichteten Partikelgrößenmittelwerte von der Voxelgröße. Der Partikelgrößenmittelwert steigt mit steigender Voxelgröße deutlich an. Für eine zuverlässige Bestimmung wäre eine kleinere Voxelgröße als 45 nm sinnvoll.

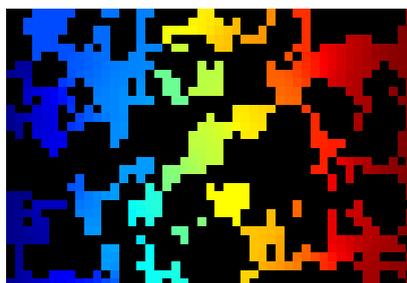
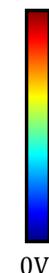
Abbildung 4-17 b zeigt den Verlauf des volumengewichteten Mittelwerts über der Voxelgröße. Da bei größerer Voxelgröße feine Poren im Aktivmaterial sowie kleine Aktivmaterialpartikel nicht mehr detektiert werden, steigt die durchschnittliche, effektive Partikelgröße stark an. Bereits beim Downsampling Schritt auf 90 nm ist dadurch eine deutliche, nicht zu vernachlässigende Abweichung von rund 25 % zu sehen. Die Voxelgröße von 45 nm ist demnach vermutlich nicht ausreichend für eine zuverlässige Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.

a)

Original: Voxelgröße 45 nm



Voxelgröße 1440 nm

 $\Phi = 1V$ 

b)

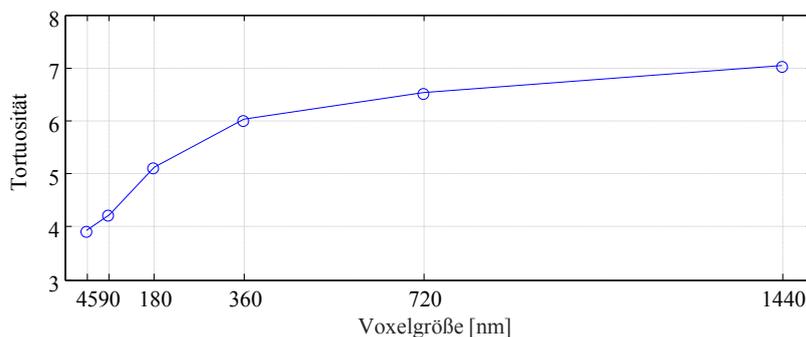


Abbildung 4-18: a) Beispielhafte Potentialverteilung in der Porenphase der Originalstruktur mit einer Voxelgröße von 45 nm (links) und der fünf Mal vergrößerten Struktur mit einer Voxelgröße von 1440 nm bei der Tortuositätsberechnung b) Abhängigkeit der ermittelten Tortuosität von der Voxelgröße. Die Tortuosität steigt mit steigender Voxelgröße deutlich an. Für eine zuverlässige Bestimmung wäre eine kleinere Voxelgröße als 45 nm sinnvoll.

Zuletzt wird auch die berechnete Tortuosität der Porenphase stark von der Feinheit der rekonstruierten Struktur der Porenphase, also von der Voxelgröße, beeinflusst. Abbildung 4-18 a zeigt die Gegenüberstellung der Original-Porenstruktur (links) und der fünffach

vergrößerten Porenstruktur (rechts) mit der jeweiligen simulierten Potentialverteilung zur Ermittlung der Tortuosität. Bereiche, die in den Bildern schwarz dargestellt sind, gehören nicht zur Porenphase, also zu Aktivmaterial oder Leitruß und bilden eine Barriere für die Lithium-Ionen. Durch die Vergrößerung der Struktur sind viele Transportwege in der Struktur versperrt. Dadurch entsteht ein langsamerer Potentialabfall in der Struktur, welcher in einer höheren Tortuosität resultiert. Abbildung 4-18 b bestätigt die Überschätzung der Tortuosität mit steigender Voxelgröße. Anhand des Verlaufs kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob die Voxelgröße von 45 nm ausreichend für die Bestimmung der Tortuosität ist, da auch beim ersten Downsampling-Schritt eine geringe aber nicht vernachlässigbare Abweichung entsteht und die Tortuosität gegebenenfalls bei weitere Verkleinerung der Voxelgröße noch deutlich sinkt.

Zusammenfassend ergeben die vorgestellten Analysen, dass die verwendete Voxelgröße von 45 nm ausreichend ist, um die Zusammensetzung einer Probe zuverlässig zu bestimmen. Auch die aktive Oberfläche kann hier ausreichend genau bestimmt werden. Für die Berechnung der effektiven Partikelgrößenverteilung im Aktivmaterial wäre eine höhere Auflösung notwendig um alle kleinen Partikel und Poren zu berücksichtigen. Außerdem wird die feine Struktur des Leitrußes mit der Partikelgröße von 45 nm nicht ausreichend erfasst, wodurch sich bei der Berechnung der spezifischen Oberfläche des Leitrußes deutliche Abweichungen ergeben. Die Leitrußstruktur wirkt sich außerdem auf die Berechnung der Tortuosität aus. Um die Struktur des Leitrußes genauer zu untersuchen, wurde eine weitere FIB/SEM-Rekonstruktion eines kleinen Probenausschnitts mit einer kleineren Voxelgröße von 20 nm ausgewertet und auch hier ein Downsampling durchgeführt (siehe Abbildung 4-19).

Sowohl der Leitrußanteil in Abbildung 4-20 als auch die spezifischen Oberfläche des Leitrußes in Abbildung 4-21 zeigen bei der Analyse des kleinen Probenausschnitts eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Voxelgröße. Für den Leitrußanteil ergibt sich beim ersten Downsampling-Schritt eine relativ geringe Abweichung von 8 %. Die Leitrußoberfläche ändert sich jedoch bereits beim Downsampling von 20 nm auf 40 nm signifikant um 30 %.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass eine Voxelgröße von 45 nm zu groß ist, um die feine Leitrußstruktur zu erfassen. Ob 20 nm hierfür ausreichen, kann mit den Ergebnissen nicht beurteilt werden. Hierfür ist eine Betrachtung der Porengrößenverteilung sinnvoll, da die Nanoporen im Leitruß die kleinsten Strukturen aufweisen und damit ausschlaggebend sind.

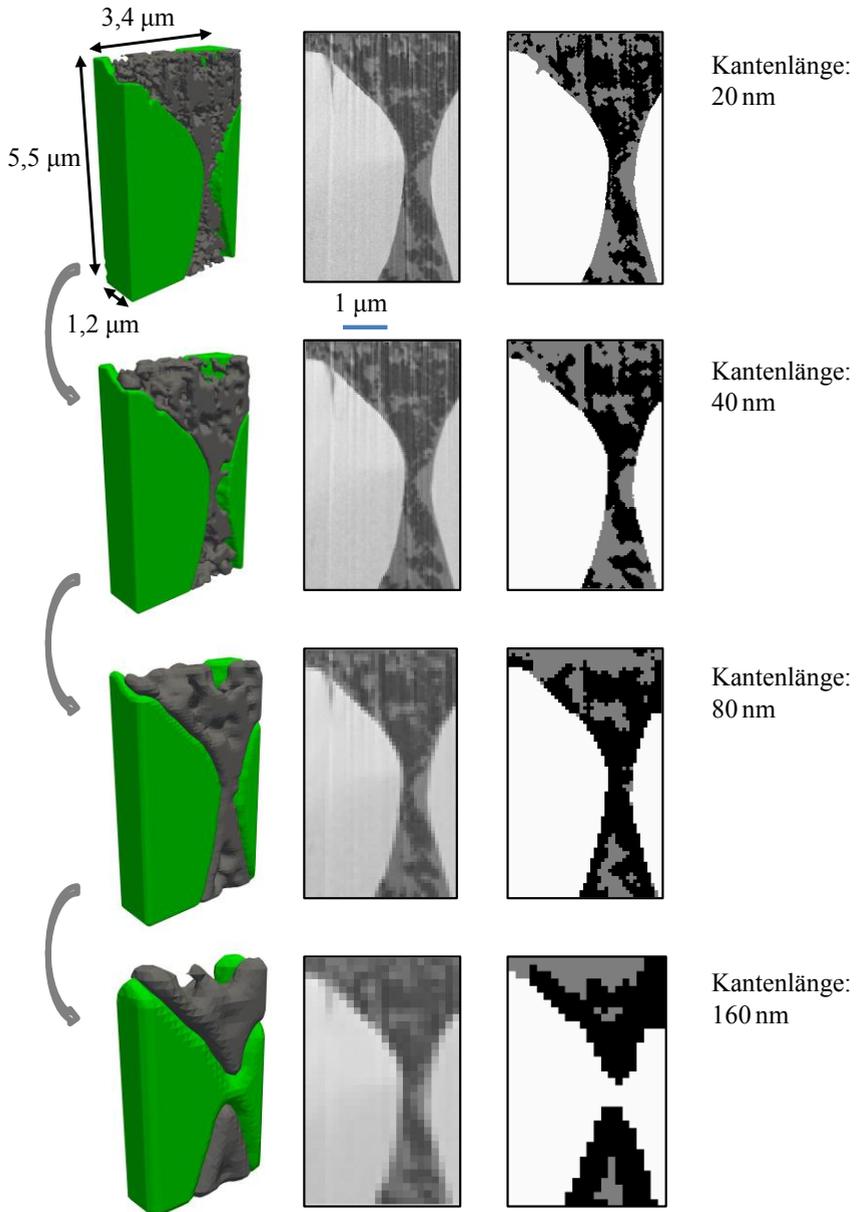


Abbildung 4-19: Analyse der Leitrußstruktur an einem hoch-aufgelösten (20 nm) Ausschnitt einer Kathode. Die Original-Bilddaten werden in mehreren Schritten vergrößert (Downsampling). In jedem Schritt wird dabei die Kantenlänge der Voxel verdoppelt. Anschließend findet mit identischen Parametern die Segmentierung und Mikrostrukturparameter-Berechnung statt.

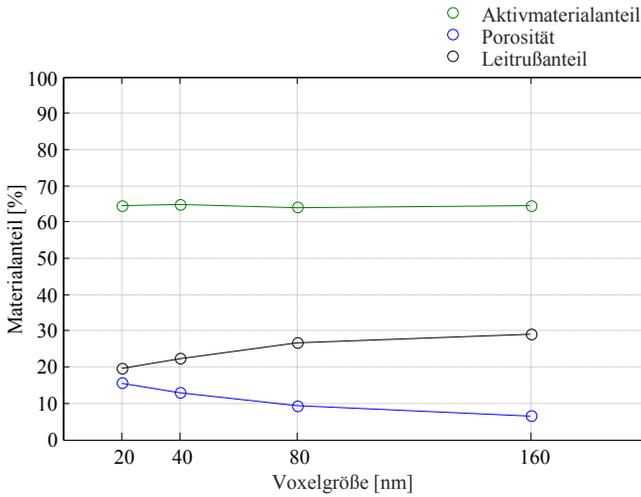


Abbildung 4-20: Abhängigkeit der ermittelten Materialanteile von der Voxelgröße. Der Leitrußanteil steigt mit steigender Voxelgröße leicht an.

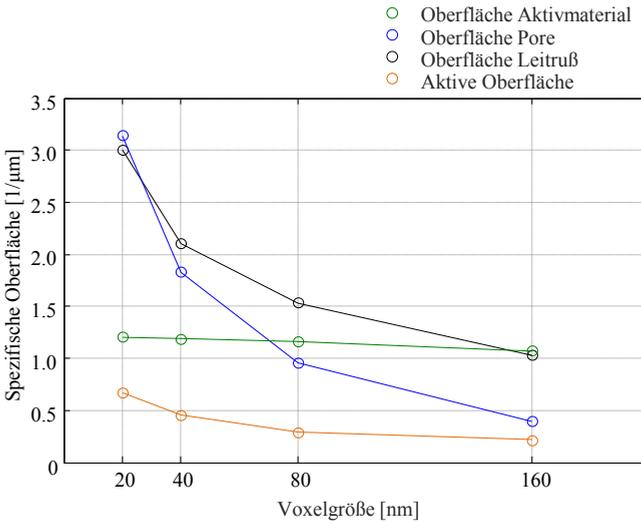


Abbildung 4-21: Abhängigkeit der ermittelten spezifischen Oberflächen von der Voxelgröße. Die Leitrußoberfläche zeigt weiterhin eine starke Abhängigkeit von der Voxelgröße.

Die berechnete Porengrößenverteilung aus der Rekonstruktion mit einer Voxelgröße von 20 nm ist in Abbildung 4-22 zu sehen. Die Porengrößenverteilung zeigt einen Peak bei 67 nm. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit [131]. Der minimale

detektierte Porendurchmesser liegt hier bei 54 nm. Der Verlauf der Verteilung zusammen mit den Ergebnissen aus [131] lässt darauf schließen, dass nur eine geringe Anzahl an Poren noch unter dieser Grenze liegt. Nach [132] sollten für eine korrekte Erfassung der Struktur mindestens 10 Voxel pro Durchmesser vorliegen. Mit einer Voxelgröße von 5 nm ließe sich demnach die Leitrußstruktur inklusive ihrer Nanoporesität exakt erfassen.

Die minimale Voxelgröße bei der FIB/SEM-Tomographie mit dem hier verwendeten Gerät (ZEISS 1540 XB) beträgt jedoch bei Verwendung kubischer Voxel 7 nm x 7 nm x 7 nm. Die Durchführung der FIB/SEM-Tomographie mit dieser hohen Auflösung stellt außerdem eine große Herausforderung dar. Bei sehr hohen Vergrößerungen wirken sich bereits schwache Riefen durch den *curtaining*-Effekt stark auf die Ergebnisse aus. Außerdem kommt es zu Aufladungen im schlecht leitfähigen Silikonharz. Diese machen eine zuverlässige Auswertung der Ergebnisse unmöglich. Zur Realisierung einer Rekonstruktion mit dieser hohen Auflösung wäre also eine andere Vorgehensweise bei der FIB/SEM-Tomographie notwendig. Eine Möglichkeit bietet die in [131] vorgeschlagene Infiltration mit ZnO durch *atomic layer deposition*. Mit dieser gelang die Rekonstruktion der Leitrußstruktur eine Lithium-Ionen Batterie mit einer Voxelgröße von 3 nm x 3 nm x 9 nm, welche nah an die geforderte herankommt. Hierbei ist jedoch nur die Rekonstruktion eines sehr kleinen Volumens möglich (hier 3,9 μm x 5 μm x 2,3 μm). Mit dieser Methode lässt sich also ausschließlich die Leitrußstruktur analysieren. Um die Informationen mit der Rekonstruktion der Aktivmaterialphase zu kombinieren, sind weitere Schritte notwendig, wie zum Beispiel eine Modellierung der Leitrußverteilung auf Basis der gefundenen Ergebnisse.

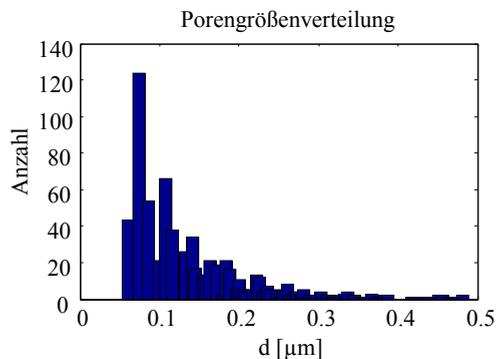


Abbildung 4-22: Berechnete Porengrößenverteilung aus der Mikrostrukturerekonstruktion des Probenausschnitts aus Abbildung 4-19 mit einer Voxelgröße von 20 nm. Die minimale detektierte Porengröße liegt bei einem Durchmesser von 54 nm.

Die exakte Berücksichtigung der feinen Leitrußstruktur wird in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt, da sie sehr aufwendig ist und für die Zwecke dieser Arbeit nicht dringend erforderlich, da sie die relevanten Parameter der Zusammensetzung und aktiven Oberfläche nur wenig beeinflusst. Stattdessen wird in Kapitel 4.2.3 eine Kombination der Ergebnisse mit der Rekonstruktion eines größeren Volumens durchgeführt, um Repräsentativität zu gewährleisten. Für zukünftige Arbeiten wird jedoch eine Kopplung über drei Größenordnungen (ca. 5 nm, ca. 50 nm und ca. 500 nm) für eine ganzheitliche Betrachtung der Mikrostruktur empfohlen. Hierfür sind zusätzlich zu FIB/SEM- und Röntgentomographie höher auflösende Methoden zum Beispiel am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) notwendig [133,134].

Röntgentomographie (μ -CT)

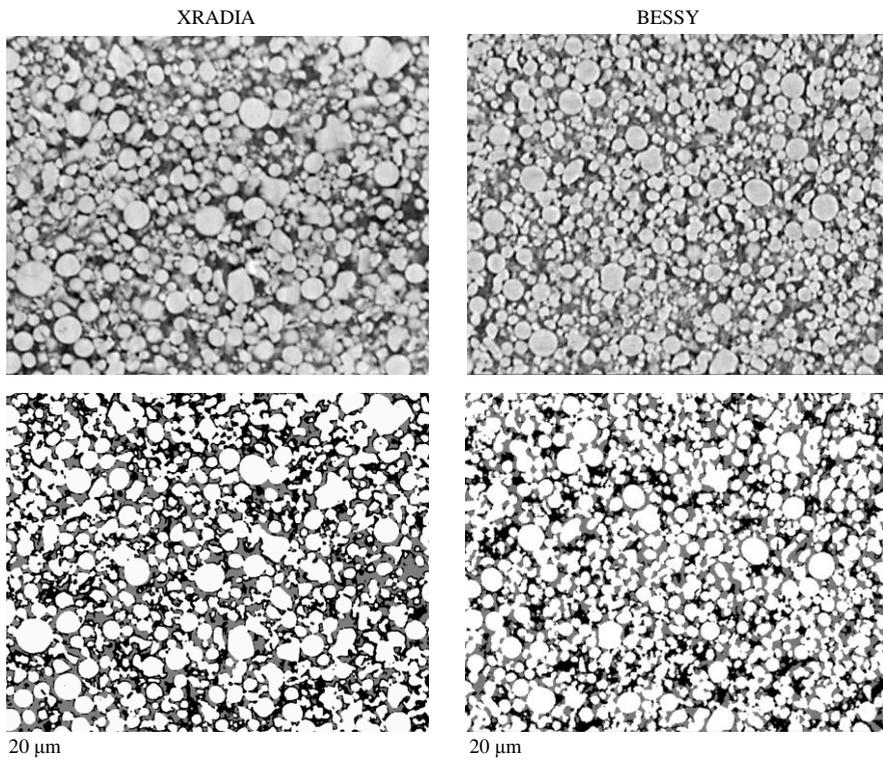


Abbildung 4-23: Vergleich der Röntgentomographien am XRADIA 520 Versa (links) und BESSY (rechts) der Kokam-Kathode (NCA-LCO) mit entsprechenden Aufnahmeparametern aus Tabelle 4-2. Oben sind Ausschnitte der Graustufen-Röntgenaufnahmen nach Filterung und Kontrast-Optimierung (siehe Kapitel 4.1.2) zu sehen und unten die zugehörigen, segmentierten Bilder (Aktivmaterial: weiss, Pore: grau, Leitruß: schwarz).

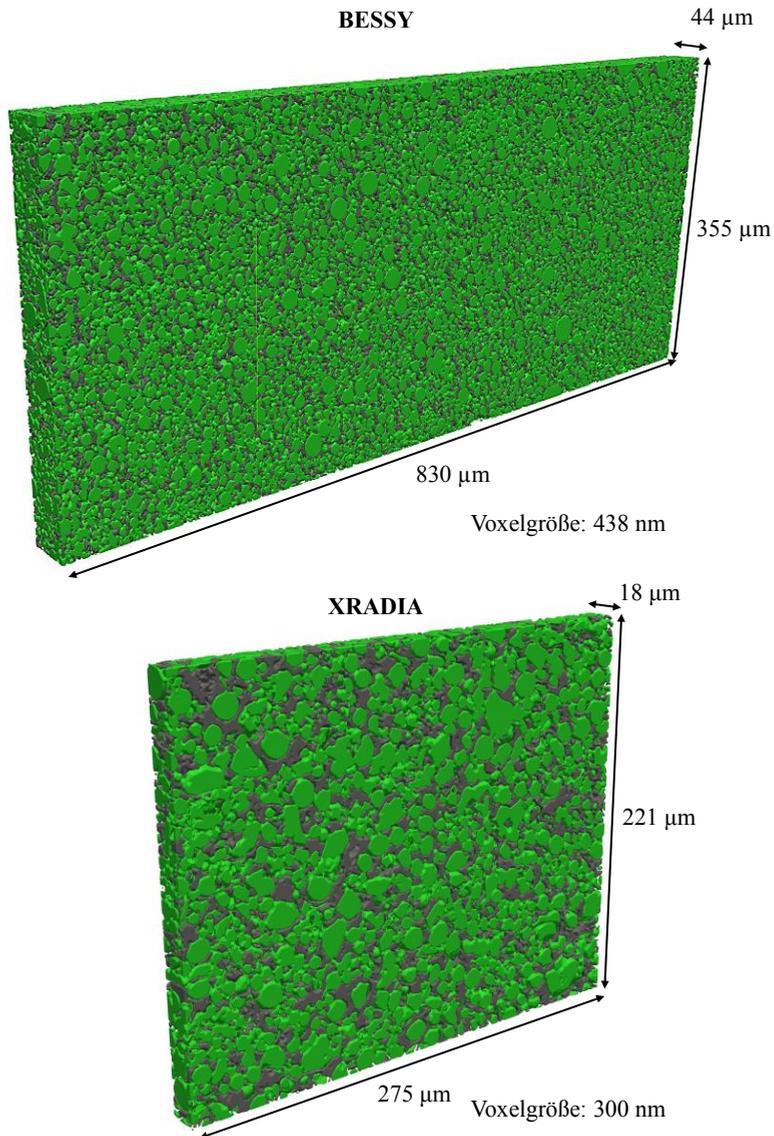


Abbildung 4-24: 3D-Rekonstruktionen der Röntgentomographien am BESSY (oben) und XRADIA 520 Versa (unten) der Kokam-Kathode (NCA-LCO) aus den Aufnahmen aus Abbildung 4-23.

Die hier betrachtete Röntgentomographie mittels μ -CT erreicht deutlich geringere Auflösungen als die FIB/SEM-Tomographie, ermöglicht dafür aber die Rekonstruktion eines größeren Volumens. Die Auswirkungen dieser geringeren Auflösung auf die ermittelten Mikrostrukturparameter sollen im Folgenden diskutiert werden. Zunächst werden die

Ergebnisse zwei verschiedener Röntgentomographie-Geräte (Xradia und BESSY) gegenübergestellt, da die Datenqualität hier stark geräteabhängig ist. Die verwendeten Aufnahmeparameter sind in Tabelle 4-2 auf Seite 73 nachzulesen.

Abbildung 4-23 zeigt Ausschnitte der Absorptionskontrast-Bilder (oben) nach Filterung und Kontrast-Optimierung, wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, und der segmentierten Bilder (unten), welche mit den beiden Röntgentomographie-Geräten aufgenommen wurden. Am BESSY wurde insgesamt ein deutlich größeres Volumen rekonstruiert, von welchem hier für bessere Vergleichbarkeit nur ein Ausschnitt zu sehen ist.

Die Röntgenaufnahmen beider Geräte sind sehr ähnlich und weisen beide einen guten Kontrast des Aktivmaterials auf. Trotz größerer Voxelgröße am BESSY sind die Kanten hier an einigen Stellen minimal schärfer. Der Leitruß hebt sich nur leicht von der umgebenden Pore ab, da er durch seine niedrige Ordnungszahl einen geringen Kontrast aufweist. Außerdem liegt die feine Leitrußstruktur unterhalb der Auflösungsgrenze und kann somit nicht erfasst werden. Das segmentierte Bild ist daher in Aktivmaterial (weiß), Pore (grau) und Leitrußbereiche (schwarz) unterteilt. Die Leitrußbereiche beschreiben hierbei die Gebiete, in welchen vermehrt Leitruß vorhanden ist, welcher sich in der Porenstruktur nicht gleichmäßig sondern in agglomerierter Form verteilt. Die Bereiche sind also nicht vollständig mit Leitruß gefüllt, sondern nur zu einem bestimmten, unbekanntem Prozentsatz. Die aus den Tomographien gewonnen 3D-Rekonstruktionen sind in Abbildung 4-24 zu sehen. Tabelle 4-3 fasst die daraus berechneten Mikrostrukturparameter zusammen.

Tabelle 4-3: Berechnete Mikrostrukturparameter aus den 3D-Rekonstruktionen der Röntgentomographien am BESSY und XRADIA 520 Versa.

Gerät	BESSY	XRADIA	Differenz
Materialanteile [%]			
x_{AM}	53,4	55,6	2,2
x_{CB}	28,3	27,2	1,1
x_{pore}	18,3	17,2	1,1
Spezifische Oberflächen [$1/\mu\text{m}$]			
a_{AM}	0,41	0,36	0,05
a_{CB}	0,56	0,51	0,05
a_{pore}	0,37	0,32	0,05
a_{act}	0,11	0,09	0,02
Partikelgrößen [μm]			
$d_{AM,av}$	4,51	4,53	0,02
$d_{AM,vol-av}$	8,04	8,74	0,70

Zunächst fällt auf, dass das rekonstruierte Volumen am BESSY über zehnmal so groß ist, wie das am XRADIA rekonstruierte Volumen. Der Einfluss der Volumengröße wird im nächsten Kapitel behandelt.

Die aus den Rekonstruktionen berechneten Mikrostrukturparameter unterscheiden sich nur leicht zwischen beiden Geräten. Die Materialanteile weichen um maximal 4 % voneinander ab und auch die mittleren Partikelgrößen werden auf die erste bzw. zweite Nachkommastelle übereinstimmend ermittelt. Die spezifischen Oberflächen der Rekonstruktion am BESSY liegen etwas über den am XRADIA ermittelten Werten, was auf eine etwas detailliertere Erfassung der Strukturen trotz größerer Voxelgröße schließen lässt. Die Abweichungen sind jedoch gering. Die Berechnung der Tortuosität ergibt für die Strukturen keine sinnvollen Werte, da nicht ausreichend Pfade in der Porenstruktur vorhanden sind, weil die Leitrußstruktur nicht aufgelöst werden kann.

Um die Auswirkungen der größeren Voxelgröße bei der Röntgentomographie in Vergleich zur FIB/SEM-Tomographie zu analysieren, werden die Ergebnisse im Folgenden mit den Ergebnissen der FIB/SEM-Tomographie verglichen. Für den Vergleich werden die Ergebnisse der Röntgentomographie am BESSY herangezogen.

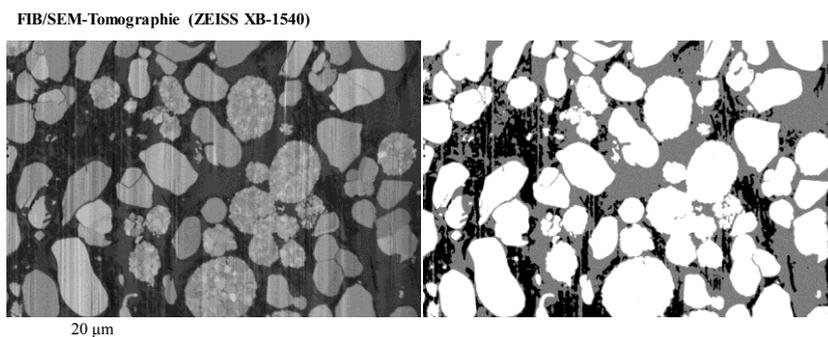


Abbildung 4-25: Graustufenbild (links) und segmentiertes Bild (rechts) eines FIB-Schnittes der Kokam Kathode (NCA-LCO) mit einer Pixelgröße von 45 nm (Aktivmaterial: weiss, Pore: grau, Leitruß: schwarz).

Abbildung 4-25 zeigt einen FIB-Schnitt der untersuchten Kokam-Kathode und das zugehörige, segmentierte Bild und Abbildung 4-26 eine Röntgenaufnahmen am BESSY derselben Probe (jedoch an unterschiedlichen Positionen in der Probe) mit zugehörigem, segmentierten Bild.

Die Aufnahmen unterscheiden sich hauptsächlich durch die verwendete Pixelgröße bzw. die Vergrößerung. Da die Vergrößerung der FIB/SEM-Tomographie fast zehnmal so

hoch ist, wie die der Röntgentomographie (entspricht einer Kantenlänge von ca. 1/10 bei der FIB/SEM-Tomographie), werden bei der FIB/SEM-Tomographie deutlich mehr Details sichtbar. Die feine Struktur des Leitrußes kann im FIB/SEM-Bild gut dargestellt werden und somit bei der Segmentierung berücksichtigt werden. Bei der Röntgentomographie werden hingegen nur Leitrußbereiche detektiert, in denen Leitruß vorhanden ist; die feine Struktur des Leitrußes wird jedoch nicht korrekt aufgelöst. Auch sehr kleine Aktivmaterialpartikel sind nur im FIB/SEM-Bild zu sehen und liegen bei der Röntgentomographie unter der Auflösungsgrenze.

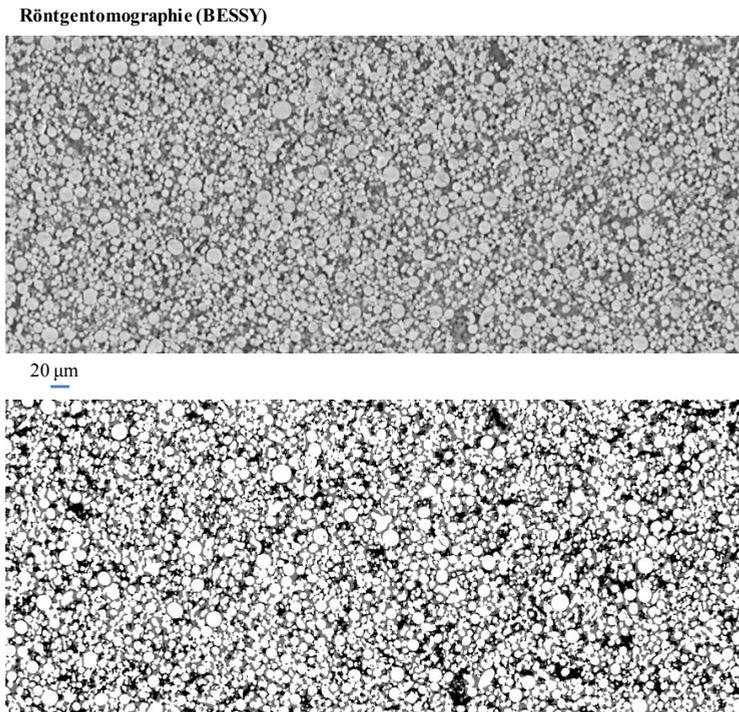


Abbildung 4-26: Graustufenbild (oben) und segmentiertes Bild (unten) einer Röntgentomographieaufnahme der Kokam-Kathode (NCA-LCO) am BESSY mit einer Pixelgröße von 438 nm (Aktivmaterial: weiss, Pore: grau, Leitruß: schwarz).

Die Parameter, welche bei Auswertung der beiden Verfahren ermittelt wurden, sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst. Abbildung 4-27 zeigt die zugehörigen 3D Rekonstruktionen.

Tabelle 4-4: Berechnete Mikrostrukturparameter aus den 3D-Rekonstruktionen der Kokam Kathode mittels FIB/SEM-Tomographie (ZEISS 1540 XB) und Röntgentomographie (BESSY).

Method	μ -CT	FIB/SEM	Differenz
Materialanteile [%]			
x_{AM}	53,4	54,7	1,3
x_{CB}	28,3	12,7	15,6
x_{pore}	18,3	32,6	14,3
Spezifische Oberflächen [$1/\mu\text{m}$]			
a_{AM}	0,41	0,63	0,22
a_{CB}	0,56	1,42	0,86
a_{pore}	0,37	1,83	1,46
a_{act}	0,11	0,52	0,41
Partikelgrößen [μm]			
$d_{AM,av}$	4,51	1,57	2,98
$d_{AM,vol-av}$	8,04	4,67	3,37

Hauptursache für die Abweichung der Parameter ist die unterschiedliche Voxelgröße der Tomographiemethoden. Abbildung 4-28 zeigt die effektiven Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Phasen, welche aus den 3D-Rekonstruktionen berechnet wurden. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials kleine Poren innerhalb der Agglomerate berücksichtigt werden, wie in Kapitel 4.1.5 erläutert. Links ist jeweils die Partikelgrößenverteilung der FIB/SEM-Tomographie zu sehen und rechts die der Röntgentomographie. Die Voxelgröße der Röntgentomographie ist in der Verteilung der FIB/SEM-Tomographie orange markiert, um zu verdeutlichen welche Partikel unter dieser liegen und somit nicht detektiert werden. Daran wird deutlich, dass ein großer Anteil der Partikel für alle drei Phasen mit der Röntgentomographie nicht erfasst wird. Besonders groß ist dieser Anteil für den Leitrüß und die Porenphasen.

Aus den unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen ergibt sich eine deutliche Differenz der ermittelten durchschnittlichen Partikelgrößen, welche bei der Röntgentomographie mit $4,51 \mu\text{m}$ im Vergleich zur FIB/SEM-Tomographie mit $1,57 \mu\text{m}$ deutlich überschätzt wird.

Der Aktivmaterialanteil wird mit beiden Verfahren annähernd gleich groß bestimmt. Bei der FIB/SEM-Tomographie liegt er mit $54,7 \%$ leicht über dem Wert der Röntgentomographie mit $53,4 \%$. Hier werden sowohl einige kleine Partikel als auch einige kleine Poren im Aktivmaterial nicht erkannt. Diese heben sich im Anteil teilweise auf und machen nur einen geringen Prozentsatz des gesamten Aktivmaterialanteils aus. Deutlich größer fällt der Unterschied bei der Berechnung des Leitrüßanteils aus, da dieser eine sehr feine Struktur aufweist. Die Partikelgrößenverteilung zeigt, dass ein großer Anteil

der Poren unter der Voxelgröße der Röntgentomographie liegt. Bei der Röntgentomographie werden also lediglich Leitrußbereiche detektiert, welche eine innere, unbekannte Porosität aufweisen. Dieser Wert liegt mit 18,3 % also deutlich über dem mit der FIB/SEM-Tomographie bestimmtem Leitrußanteil von 12,7 % und kann nicht direkt mit diesem verglichen werden. Auch ist es nicht möglich, aus den beiden Werten die innere Porosität der Leitrußbereiche zu berechnen, da zusätzlich kleine, einzelne Leitrußpartikel bei der Röntgentomographie vernachlässigt werden.

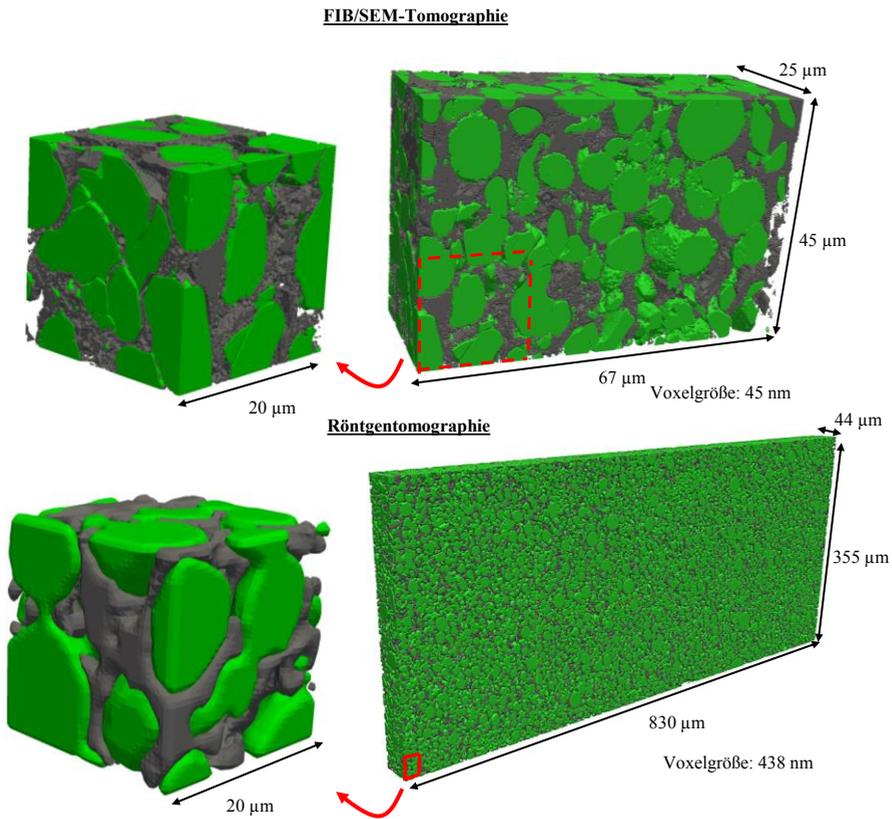


Abbildung 4-27: 3D-Rekonstruktionen der Kokam Kathode aus den Mikrostrukturrekonstruktionen mittels FIB/SEM-Tomographie am ZEISS 1540 XB (oben) und mittels Röntgentomographie am BESSY (unten).

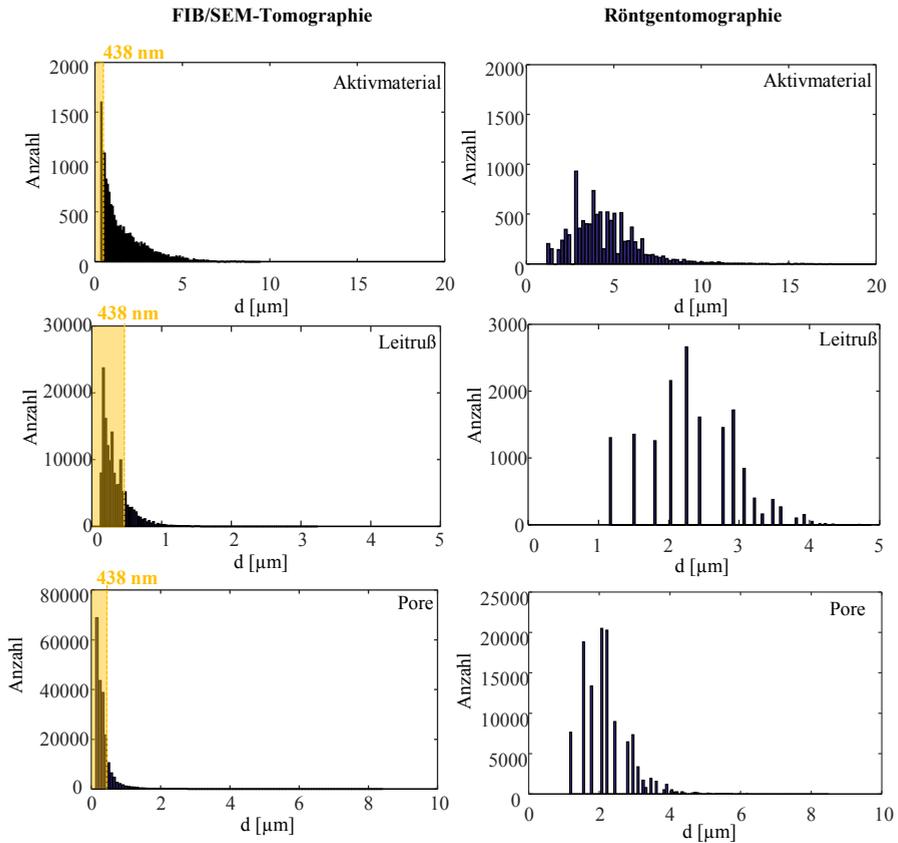


Abbildung 4-28: Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials (oben), des Leitrußes (Mitte) und der Porenphase (unten) ermittelt aus der FIB/SEM-Tomographie (links) und der Röntgentomographie (rechts). Alle Partikelgrößen untere der Voxelgröße der Röntgentomographie von 438 nm sind in den Verteilungen der FIB/SEM-Tomographie orange markiert. Diese können bei der Röntgentomographie nicht detektiert werden.

Die spezifischen Oberflächen aller drei Phasen werden mit der Röntgentomographie deutlich unterschätzt. Am geringsten ist die Differenz für die Oberfläche des Aktivmaterials, welche mit der Röntgentomographie zu $0,41 \text{ 1}/\mu\text{m}$ und mit der FIB/SEM-Tomographie zu $0,63 \text{ 1}/\mu\text{m}$ bestimmt wird. Die Ursache für diese Unterschätzung sind sowohl kleine Poren im Aktivmaterial als auch kleine Aktivmaterialpartikel, welche mit der Röntgentomographie aufgrund der größeren Voxelgröße nicht erkannt werden. Diese tragen zum Materialanteil zwar nur wenig bei, beeinflussen die spezifische Oberfläche aber deutlich. Noch größer ist die Differenz der Werte für die spezifische Oberfläche des Leitrußes. Da mit der Röntgentomographie die feine Leitrußstruktur nicht annähernd erfasst werden kann, da diese unter der Voxelgröße von 438 nm liegt, wird die Oberfläche

des Leitrußes hier mit $0,56 \text{ l}/\mu\text{m}$ deutlich niedriger bestimmt, als mit der FIB/SEM-Tomographie mit $1,42 \text{ l}/\mu\text{m}$. Die aktive Oberfläche, welche die Oberfläche des Aktivmaterials beschreibt, welche nicht von Leitruß belegt ist und somit für den Lithium-Transfer zur Verfügung steht, wird ebenfalls deutlich unterschätzt.

Die Ergebnisse des Vergleichs zeigen, dass die Röntgentomographie einen guten Überblick über die großflächige Materialverteilung von Aktivmaterial und Leitrußbereichen in der Kathode geben kann. Sie ist jedoch nicht geeignet, um die exakten Mikrostrukturparameter, speziell die spezifischen Oberflächen und Partikelgrößen zu bestimmen.

Die FIB/SEM-Tomographie ist daher besser geeignet, um die feinen Strukturen der Kathode aufzulösen, wobei auch hier die exakte Struktur des Leitrußes nicht erfasst werden kann. Da hierbei nur ein begrenztes Volumen analysierbar ist, stellt sich die Frage der Repräsentativität dieses Volumens, welche im nächsten Kapitel behandelt wird.

4.2.2 Analyse des repräsentativen Volumenelements (RVE)

Neben der Voxelgröße hat das rekonstruierte und analysierte Volumen einen entscheidenden Einfluss auf die Zuverlässigkeit der ermittelten Parameter. Hierbei stehen sich Auflösung und Volumengröße entgegen, da mit einer geringeren Auflösung ein größeres Volumen rekonstruiert werden kann und umgekehrt.

Ein repräsentatives Volumenelement (RVE) ist definiert als ein Volumen einer heterogenen Struktur, welches effektiv alle Heterogenitäten dieser Struktur erfasst und somit groß genug ist, um statistisch repräsentative Ergebnisse für die gesamte Struktur zu liefern. Die Größe dieses Volumens ist abhängig von der Struktur und ihrer Heterogenität, sowie den betrachteten Parameter und der akzeptablen Abweichungen dieser Parameter, welche wiederum von der konkreten Anwendung abhängen.

Im Folgenden wird der Einfluss des rekonstruierten Volumens auf die berechneten Mikrostrukturparameter am Beispiel der bereits im vorigen Kapitel analysierten kommerziellen Kathode von Kokam betrachtet.

FIB/SEM-Tomographie

Das maximale Volumen ist bei fester Voxelgröße durch die FIB/SEM-Prozedur beschränkt, die nur ein bestimmtes Sichtfeld (engl. Field of View) bietet, welches die Größe in x- und y-Richtung einschränkt (hier: 2048×1536 Pixel) und nur eine bestimmte, maximale Zeit stabil läuft, was das Volumen in z-Richtung begrenzt.

Die im Folgenden systematisch analysierte 3D-Rekonstruktion umfasst ein Volumen von ca. $76000 \mu\text{m}^3$ bei einer Voxelgröße von 45 nm , womit sich eine Gesamtanzahl von

834 Mio Voxeln ergibt. Diese liegt deutlich über bisher in der Literatur veröffentlichten FIB/SEM-Rekonstruktionen von Lithium-Ionen Batterien (siehe Literaturübersicht in Kapitel 3.1).

Um den Einfluss des Volumens auf die berechneten Mikrostrukturparameter zu analysieren, wurde im Folgenden ein Quader mit zunehmender Kantenlänge ausgehend vom Mittelpunkt des rekonstruierten Volumens analysiert. Zusätzlich wurde eine maximale Anzahl an Quadern derselben Größe im Volumen gleichverteilt und daraus der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Abbildung 4-29 zeigt links das wachsende Volumen beginnend mit einer Kantenlänge von $4,5 \mu\text{m}$ und rechts die Aufteilung in Quader der Kantenlänge $4,5 \mu\text{m}$ bzw. 100 Voxel (hierbei ergeben sich insgesamt 700 Quader).

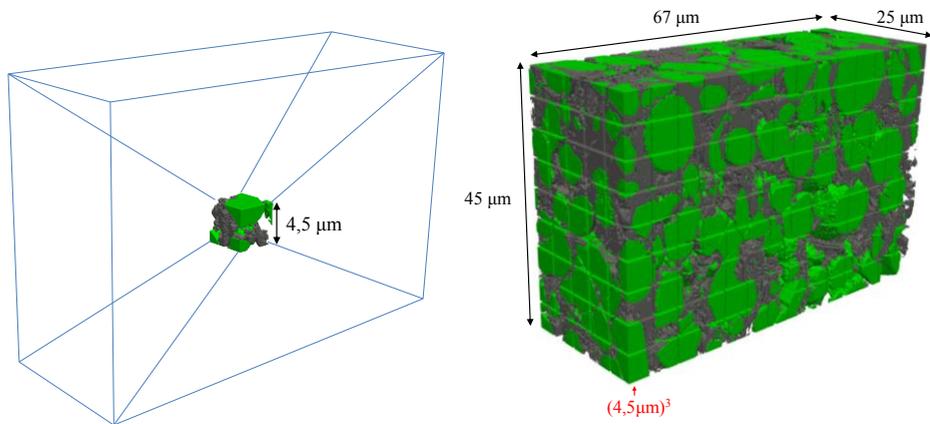


Abbildung 4-29: Links: Ein wachsendes Volumen in der Mitte der Rekonstruktion wird analysiert. Rechts: Zusätzlich wird das Volumen in maximal viele Quader gleicher Größe geteilt (hier $4,5 \mu\text{m}$ bzw. 100 Voxel Kantenlänge). Aus den berechneten Mikrostrukturparametern werden der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Das Vorgehen entspricht der Herangehensweise in [132] bei der RVE-Analyse von SOFC-Kathoden. Ab einer Kantenlänge von $25 \mu\text{m}$ bleibt die z-Dimension des Würfels bei diesem Wert konstant, da hier das rekonstruierte Volumen endet. Selbiges gilt für die y-Dimension ab einer Kantenlänge von $45 \mu\text{m}$. Die Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung ist nur für eine Kantenlänge bis $33 \mu\text{m}$ sinnvoll, da bei größeren Kantenlängen nur noch ein einziger Würfel in das Volumen passt.

Abbildung 4-30 zeigt die berechneten Materialanteile für das wachsende Volumen (rote Kreise) sowie den Mittelwert (durchgezogene Linie) und die Standardabweichung (Balken). Für die minimale Kantenlänge von 100 Voxeln bzw. $4,5 \mu\text{m}$ ergibt sich für alle

drei Phasen eine sehr große Standartabweichung. Bis zur Kantenlänge von 700 Voxeln bzw. $31,5 \mu\text{m}$ nimmt die Standartabweichung für alle Phasen stark ab. Für den Aktivmaterialanteil ist sie verschwindend gering ($< 0,1 \%$) und nicht mehr in der Grafik zu sehen. Auch die Standartabweichung des Leitrußanteils sowie der Porosität sind hier minimal ($< 3 \%$). Dementsprechend pendelt sich auch der berechnete Wert des wachsenden Volumens nach anfänglich starken Schwankungen auf den berechneten Mittelwert ein und bleibt annähernd konstant. Für die zuverlässige Bestimmung des Aktivmaterials ist hier bereits eine Kantenlänge von ca. $15 \mu\text{m}$ ausreichend, da der Wert ab hier nur noch leicht schwankt und die Standartabweichung bereits sehr gering ist. Für die Ermittlung des Leitrußanteils und der Porosität sollten mindestens ca. $30 \mu\text{m}$ Kantenlänge ausgewertet werden.

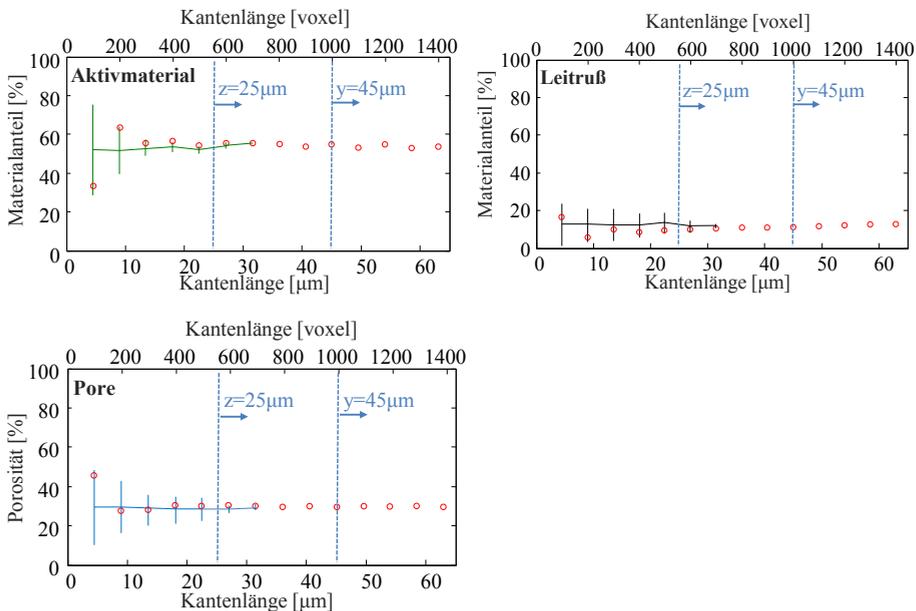


Abbildung 4-30: Berechnete Materialanteile für ein wachsendes Volumen (rote Kreise) sowie Mittelwert und Standartabweichung (Linie mit Balken) aus mehreren, gleichverteilten Volumina dieser Größe. Links oben: Aktivmaterialanteil; rechts oben: Leitrußanteil; unten: Porosität. Die Standartabweichung des Aktivmaterialanteils ist bereits bei einer Kantenlänge von $15 \mu\text{m}$ sehr klein. Porosität und Leitrußanteil sind inhomogener verteilt, so dass sich hier erst mit ca. $30 \mu\text{m}$ einer vernachlässigbaren Standartabweichung ergibt.

Abbildung 4-31 zeigt die berechneten spezifischen Oberflächen für das wachsende Volumen (rote Kreise) sowie den Mittelwert (durchgezogene Linie) und die Standartabweichung (Balken). Der Wert der spezifischen Oberfläche des Aktivmaterials pendelt

sich schnell auf den Mittelwert ein während die Standardabweichung abnimmt. Dieser kann bereits ab einer Kantenlänge von ca. 15 μm zuverlässig bestimmt werden. Da bereits die Materialanteile von Leitruß und Pore starke Schwankungen aufweisen, ist auch für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen dieser Phasen ein größeres Volumen notwendig. Selbst bei der Kantenlänge von ca. 30 μm ist noch eine deutliche Standardabweichung von ca. 25 % bzw. 15 % vorhanden. Da das Volumen anschließend in z-Richtung nicht weiter wachsen kann, ist hier keine eindeutige Aussage möglich, ab wann eine zuverlässige Bestimmung dieser Größen möglich ist. Die aktive Oberfläche kann jedoch trotzdem bereits ab einer Kantenlänge von ca. 15 μm ermittelt werden. Diese wird aus der Aktivmaterialoberfläche berechnet, indem die mit Leitruß belegte Fläche abgezogen wird. Die exakte Oberfläche von Leitruß und Pore hat den Ergebnissen zufolge nur geringen Einfluss auf die aktive Oberfläche.

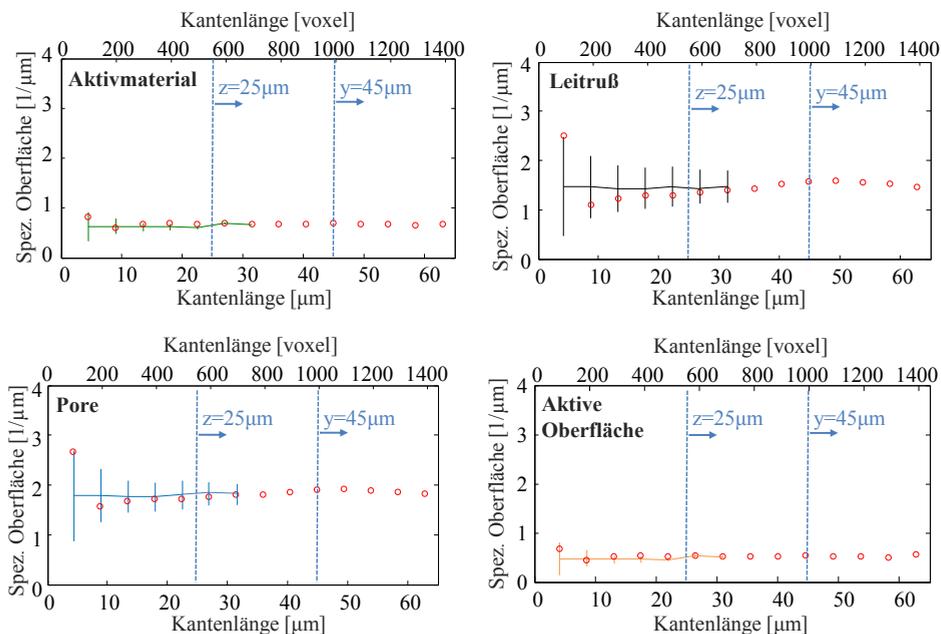


Abbildung 4-31: Berechnete spezifische Oberflächen für ein wachsendes Volumen (rote Kreise) sowie Mittelwert und Standardabweichung (Linie mit Balken) aus mehreren, gleichverteilten Volumina dieser Größe. Links oben: Aktivmaterialoberfläche; rechts oben: Leitrußoberfläche; links unten: Porenoberfläche; rechts unten: aktive Oberfläche. Leitruß- und Porenoberfläche weisen relevante Standardabweichungen auf. Für die Oberfläche des Aktivmaterials und die aktive Oberfläche sind die Standardabweichungen ab einer Kantenlänge von 15 μm vernachlässigbar.

Abbildung 4-32 zeigt den berechneten volumengewichteten Mittelwert der effektiven Partikelgröße sowie die Tortuosität der Porenphase für das wachsende Volumen (rote Kreise) sowie den Mittelwert (durchgezogene Linie) und die Standardabweichung (Balken). Eine Besonderheit dieser Parameterverläufe liegt darin, dass der Mittelwert der Partikelgröße zunächst leicht zunimmt und der Mittelwert der Tortuosität leicht abnimmt. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass bei zu kleinen Volumen die größeren Partikel nicht komplett in dieses Volumen passen. Bei der Berechnung der Tortuosität spielen außerdem Randeffekte für kleine Volumen eine Rolle [132,135]. Die Standardabweichung ist sowohl für die Partikelgröße als auch für die Tortuosität auch bei der Kantenlänge von 33 μm noch so groß ($> 20\%$), dass auch hier keine Aussage über die minimale RVE-Größe getroffen werden kann.

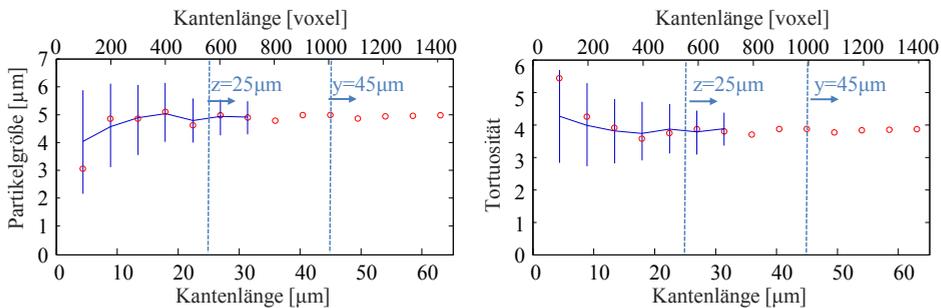


Abbildung 4-32: Berechneter volumengewichteter Partikelgrößenmittelwert (links) und Tortuosität (rechts) für ein wachsendes Volumen (rote Kreise) sowie Mittelwert und Standardabweichung (Linie mit Balken) aus mehreren, gleichverteilten Volumen dieser Größe. Die Standardabweichungen sind für beide Parameter auch bei maximalem Volumen noch signifikant, so dass hier ein größeres Volumen wünschenswert wäre.

Die Ergebnisse stimmen teilweise mit den in [132] gefundenen Werten für SOFC-Kathoden überein. Die RVE-Größe für die Volumenanteile liegt hier in derselben Größenordnung. Außerdem stellte sich auch bei dieser Analyse die Berechnung der spezifischen Oberflächen als kritische Größe dar. Die RVE-Größe für die Tortuosität und die Partikelgröße wurde für SOFC-Kathoden jedoch deutlich kleiner bestimmt, was auf die feineren und homogeneren Strukturen der SOFC-Kathoden mit insgesamt deutlich kleineren Partikeln zurückzuführen ist.

Zusammenfassend ist eine Vergrößerung des untersuchten Volumens speziell im Hinblick auf die exakte Ermittlung der Partikelgrößenverteilung sowie der Tortuosität der Porenphase notwendig. Die hier vorgestellten Analysen zeigen außerdem, dass sich der Materialanteil nicht für eine Validierung einer 3D-Rekonstruktion, wie zum Beispiel in [83], eignet, da dieser am wenigsten sensibel auf zu kleine Volumen oder zu große Voxel

reagiert. Für eine Validierung müssten daher alle für die jeweilige Studie relevanten Größen systematisch untersucht werden. Des Weiteren sollten minimale Abweichungen der spezifischen Oberflächen nicht fälschlicherweise als Alterungseffekte interpretiert werden, wie zum Beispiel in [136], da sie meist Folgen inhomogener Materialverteilung sind.

Röntgentomographie

Bei der Röntgentomographie, speziell mit dem hier verwendeten μ -CT, ist die Rekonstruktion eines deutlich größeren Volumens möglich. Die Auflösung ist dabei deutlich geringer als bei der FIB/SEM-Tomographie. In Kapitel 4.2.1 wurde bereits gezeigt, dass sich die Röntgentomographie aufgrund der geringen Auflösung nicht eignet, um die feine Struktur des Leitrußes sowie kleine Poren im Aktivmaterial zu detektieren. Im Folgenden soll der Einfluss des analysierten Volumens auf die berechneten Materialanteile sowie die mittlere Partikelgröße des Aktivmaterials untersucht werden. Eine Berechnung der Tortuosität ist für die Strukturen nicht möglich.

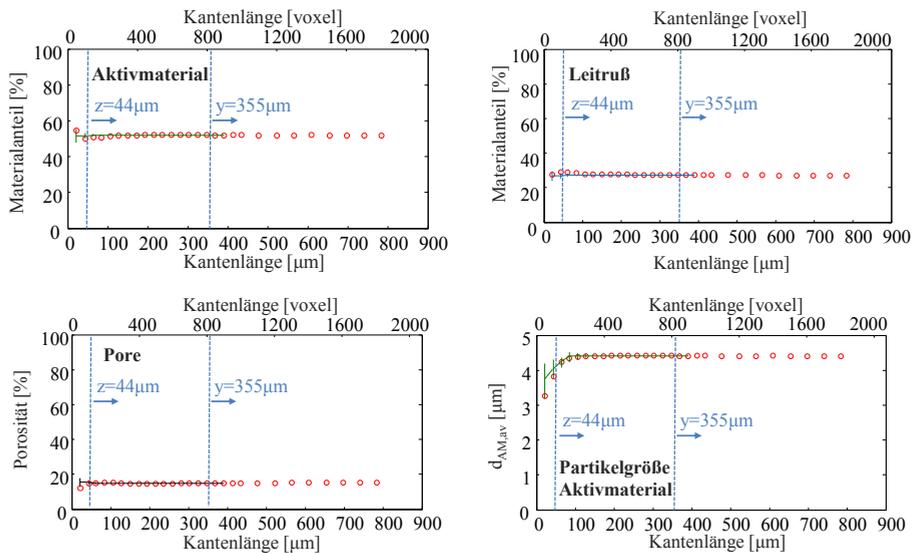


Abbildung 4-33: Berechnete Materialanteile und mittlere Partikelgröße für ein wachsendes Volumen (rote Kreise) sowie Mittelwert und Standardabweichung (Linie mit Balken) aus mehreren, gleichverteilten Volumina dieser Größe. Links oben: Aktivmaterialanteil; rechts oben: Leitrußanteil; links unten: Porosität; rechts unten: mittlere Partikelgröße des Aktivmaterials. Die Materialanteile zeigen nur geringe Schwankungen. Die Partikelgrößenverteilung zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom untersuchten Volumen und kann ab einer Kantenlänge von ca. 100 μm zuverlässig ermittelt werden.

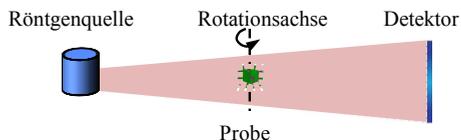
Hierbei wird analog zur RVE-Analyse für die FIB/SEM-Tomographie ein Volumen wachsender Größe analysiert und zusätzlich der Mittelwert und die Standardabweichung aus im Volumen gleichverteilten Quadern dieser Größe berechnet. Bei dem kleinsten betrachteten Quader mit der Kantenlänge 50 Voxel bzw. 22 μm ergeben sich dabei 1184 Quader für die Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung. In z-Richtung endet das Volumen bereits bei 44 μm und in y-Richtung bei 355 μm . Abbildung 4-33 zeigt die Ergebnisse für den Verlauf der berechneten Materialanteile sowie der mittleren Partikelgröße des Aktivmaterials. Die Materialanteile zeigen nur geringe Abhängigkeit vom analysierten Volumen. Lediglich das kleinste betrachtete Volumen mit einer Kantenlänge von 50 Voxeln bzw. 22 μm zeigt hier eine relevante Standardabweichung. Danach pendelt sich der Wert der berechneten Materialanteile schnell auf den Mittelwert ein und die Standardabweichung ist bereits bei einer Kantenlänge von 100 Voxeln bzw. 44 μm sehr klein. Größer ist der Einfluss des Volumens auf die berechnete Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials und deren Mittelwert. Für kleine Volumen wird die mittlere Partikelgröße deutlich unterschätzt. Ab einer Kantenlänge von ca. 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 44 \mu\text{m}$ ist jedoch auch hier die Standardabweichung sehr gering und der Wert hat sich auf den Mittelwert eingependelt, so dass dieses Volumen als RVE für die Röntgentomographie angesehen werden kann.

4.2.3 Korrelative Tomographie: Kombination von FIB/SEM- und Röntgentomographie

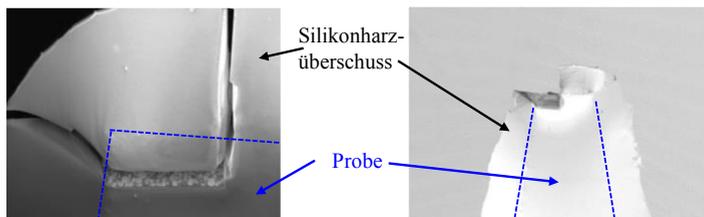
Da weder die Röntgentomographie noch die FIB/SEM-Tomographie alle Anforderungen an die Mikrostrukturanalyse in Bezug auf Volumengröße und Auflösung erfüllen, soll im Folgenden eine neue Methode, die „Korrelative Tomographie“, vorgestellt werden. Diese bezeichnet hier die Kombination von Röntgentomographie und FIB/SEM-Tomographie an einer Probe, um die Vorteile beider Verfahren, also das große Volumen der Röntgentomographie und die hohe Auflösung der FIB/SEM-Tomographie, zu kombinieren. Die Probe muss hierfür mit beiden Verfahren an identischer Probenstelle rekonstruiert werden, um die Informationen zu korrelieren. Die Lokalisierung dieser Probenstelle stellt hierbei eine große Herausforderung dar.

In der Literatur existieren bislang nur wenige Veröffentlichungen zur Kombination von Röntgentomographie und FIB/SEM-Tomographie an identischer Probenstelle. Die Gruppe von S. Thiele veröffentlichte zunächst eine Kombination aus μ -CT und FIB/SEM-Bildern, bei welcher 2D-FIB/SEM-Schnitte genutzt werden, um die feine Leitrußstruktur einer Kathode zu modellieren und so ein Modell einer LCO-Kathode über mehrere Größenordnungen zu erstellen [91].

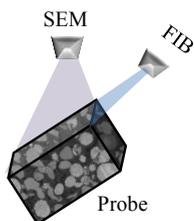
1. Röntgentomographie der Probe



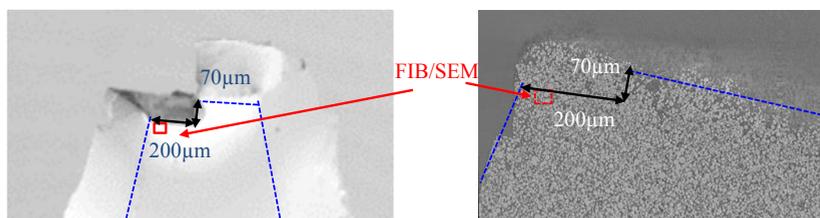
2. Infiltrieren der Probe mit Silikonharz und Freischneiden eines Bereichs mittels FIB



3. FIB/SEM-Tomographie eines kleinen Bereichs der infiltrierten Probe



4. Lokalisierung des Bereichs der FIB/SEM-Tomographie in der Röntgenaufnahmen



5. Vergleich und Korrelation der Ergebnisse von Röntgentomographie und FIB/SEM-Tomographie

Abbildung 4-34: Vorgehensweise bei der Rekonstruktion der identischen Probenstelle mit Röntgentomographie und FIB/SEM-Tomographie: Zuerst wird die Probe mittels Röntgentomographie analysiert. Anschließend wird die Probe mit Silikonharz infiltriert und mit der FIB freigeschnitten. An der freigeschnittenen Position kann nun eine Rekonstruktion mittels FIB/SEM-Tomographie erfolgen. Im REM lässt sich die Probe exakt ausmessen und das mittels FIB/SEM-Tomographie analysierte Volumen in den Röntgentomographie-Aufnahmen zu lokalisieren.

Anschließend veröffentlichte die Gruppe eine Korrelation von μ -CT und FIB/SEM-Tomographie, bei welcher die identische Probenstelle einer LMO-Kathode rekonstruiert wurde [92]. Das höher aufgelöste Volumen der FIB/SEM-Tomographie wurde hierbei herangezogen, um die Segmentierung der Röntgentomographiedaten zu verbessern. In diesem Kapitel wird ein ähnlicher Ansatz verwendet, wobei anschließend eine Korrelation der Mikrostrukturparameter stattfinden soll, um die hoch aufgelösten Informationen der FIB/SEM-Tomographie mit denen der Röntgentomographie zu kombinieren.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der korrelativen Tomographie für die bereits in den vorigen Abschnitten untersuchte Kathode von Kokam vorgestellt. Abbildung 4-34 zeigt die Herangehensweise zur Rekonstruktion der identischen Probenstelle mit beiden Verfahren. Zuerst wird ein großer Ausschnitt der Probe (Kantenlänge von einigen mm) mittels Röntgentomographie mit einer Voxelgröße von 438 nm rekonstruiert. Dieses Verfahren muss als erstes angewendet werden, da es im Gegensatz zur FIB/SEM-Tomographie zerstörungsfrei ist, die Probe also anschließend weiter verwendet werden kann. Im nächsten Schritt wird die Probe mit Silikonharz infiltriert, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Auf weitere Präparationsschritte, wie Einbetten in Epoxidharz und anschließendes Schleifen, wird hier verzichtet, um die Form der Probe nicht zu verändern und so ein Lokalisieren der Probenstelle zu erleichtern. Dieser Schritt dient üblicherweise der Stabilisierung der Probe, auf welche für kleine Proben im Millimeterbereich verzichtet werden kann. Die Abbildung unter Schritt 2 in Abbildung 4-34 zeigt die infiltrierte Probe mit einem Rand aus überschüssigem Harz. Aus dieser Probe wird nun mit dem Gallium-Ionen Strahl der FIB eine Ecke herausgeschnitten, um die Probe freizulegen. Hier wird anschließend die FIB/SEM-Tomographie eines kleinen Bereichs der Probe mit einer Voxelgröße von 33,7 nm durchgeführt. Durch exaktes Ausmessen des freigeschnittenen Bereichs im REM lässt sich die Probenstelle, welche für die FIB/SEM-Tomographie verwendet wurde, in der Röntgentomographie-Rekonstruktion wieder finden (siehe Schritt 3 in Abbildung 4-34). Anschließend können die Ergebnisse gegenübergestellt und korreliert werden.

Die Ergebnisse der Röntgentomographie und der FIB/SEM-Tomographie unterscheiden sich vor allem durch ihre unterschiedlichen Voxelgrößen (438 nm bzw. 33,7 nm). Zusätzlich entstehen Unterschiede im Kontrast der Bilder durch die unterschiedlichen Verfahren der Bilderzeugung. Um die Eigenschaften der Verfahren an sich ohne Einfluss der Voxelgröße zu vergleichen, wurden zunächst beide Datensätze so konvertiert, dass sie identisches Volumen und Voxelgröße aufweisen. Das bedeutet für die FIB/SEM-Tomographie ein Downsampling der Daten auf die Voxelgröße der Röntgentomographie. Für die Röntgentomographie bedeutet das, nur genau den Ausschnitt auszuwerten, welcher anschließend auch mit der FIB/SEM-Tomographie rekonstruiert wurde. Anschließend werden beide Datensätze segmentiert und die resultierenden Ergebnisse gegenübergestellt.

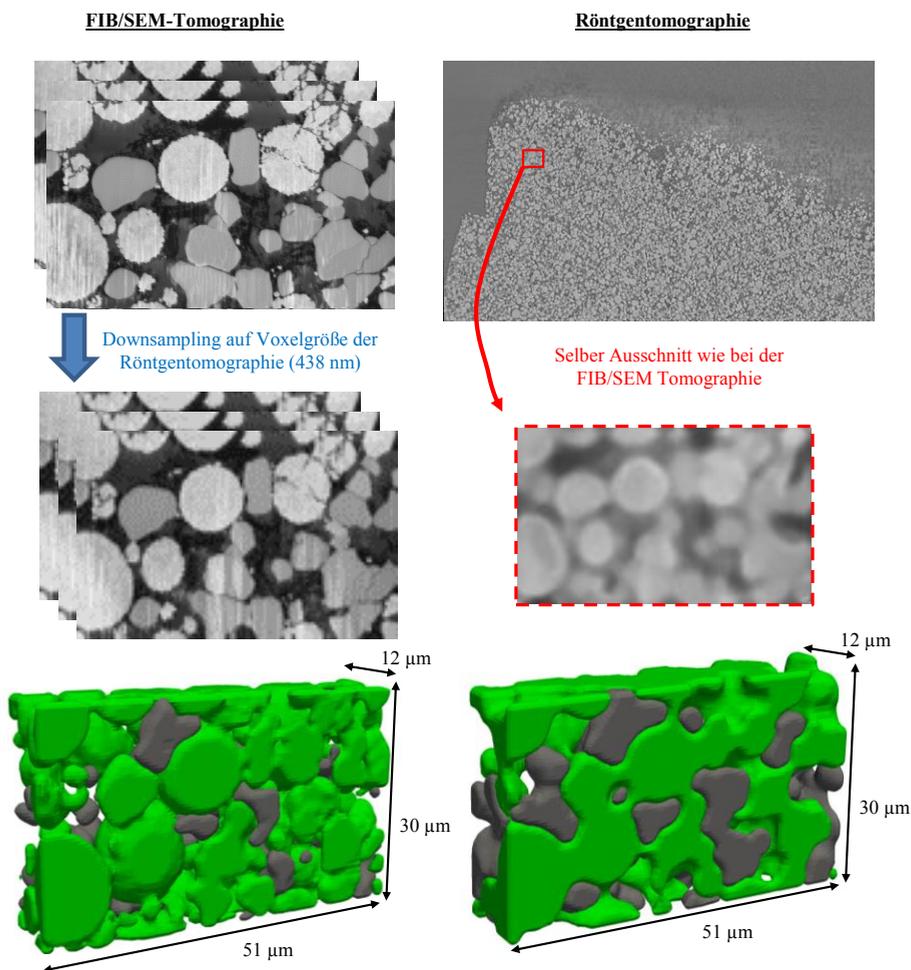


Abbildung 4-35: links: Die Daten der FIB/SEM-Tomographie werden durch Downsampling auf die Voxelgröße der Röntgentomographie gebracht. Rechts: Von der Röntgentomographie wird nur der Ausschnitt ausgewertet, der anschließend auch per FIB/SEM-Tomographie analysiert wurde. Die Aufnahmen zeigen weiterhin deutliche Unterschiede, da die FIB/SEM-Tomographie schärfere Bilder mit höherem Kontrast erzielt.

Abbildung 4-35 zeigt die Vorgehensweise und die resultierenden 3D-Rekonstruktionen beider Verfahren mit den entsprechenden Anpassungen. Der Vergleich der Bilder der FIB/SEM-Tomographie mit angepasster Voxelgröße und des Ausschnitts der Röntgentomographie zeigt weiterhin deutliche Unterschiede zwischen den beiden Verfahren. Trotz identischer Voxelgröße erscheint das Bild der Röntgentomographie unschärfer, als das Bild der FIB/SEM-Tomographie nach Downsampling der Daten. Außerdem ist der Kontrast bei der Röntgentomographie deutlich geringer, so dass sich der Leitruß nur sehr

schwach von der umgebenden Pore abhebt. Der geringere Kontrast der Röntgentomographie-Daten zeigt sich auch im Vergleich der beiden Histogramme in Abbildung 4-36. Das Histogramm des FIB/SEM-Datensatzes nach Downsampling der Daten (siehe Abbildung 4-35) ist in Abbildung 4-36 a zu sehen. Die einzelnen Phasen sind hier durch deutliche Peaks getrennt. Im Gegensatz dazu ist der Übergang zwischen Pore und Leitruß im Histogramm des Röntgentomographieausschnittes in Abbildung 4-36 b nicht erkennbar, so dass hier keine eindeutige Zuweisung stattfinden kann. Hier ist eine Segmentierung nur manuell mit Hilfe zusätzlicher Informationen, zum Beispiel aus der FIB/SEM-Tomographie möglich. Zusätzlich sind die lokalen Kontrasteigenschaften bei der Röntgentomographie auch von der Materialverteilung in der Umgebung abhängig. Außerdem weisen kleinere Partikel einen geringeren Kontrast auf als große, was für die FIB/SEM-Tomographie nicht der Fall ist. Weiterhin erscheinen die Partikelränder teilweise heller als das Innere des Partikels, was auf zusätzliche Phasenkontrast-Effekte zurückzuführen ist [126]. Dieser Vergleich zeigt, dass die beiden Verfahren sich nicht nur aufgrund ihrer Voxelgröße deutlich unterscheiden, sondern weitere Gegebenheiten, wie Kontrast und Schärfe, eine wichtige Rolle spielen.

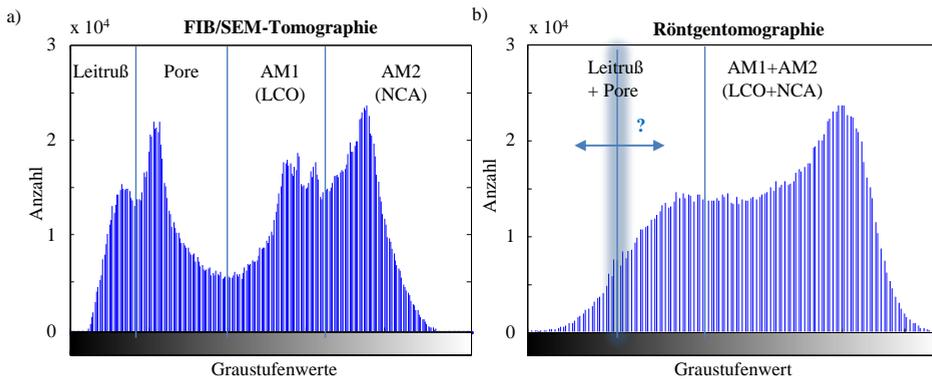


Abbildung 4-36: Histogramm der FIB/SEM-Tomographie nach Downsampling auf die Voxelgröße von 438 nm (a) und des Röntgentomographieausschnittes derselben Probenstelle (b); beide in Abbildung 4-35 gezeigt. Bei der Röntgentomographie ist eine Segmentierung von Leitruß und Pore ohne zusätzliche Informationen nicht möglich.

Im nächsten Schritt sollen durch eine Korrelation der Ergebnisse die hoch aufgelösten Informationen der FIB/SEM-Tomographie mit den Informationen über ein großes Volumen der Röntgentomographie kombiniert werden. Abbildung 4-37 zeigt die Vorgehensweise zur Korrelation der Informationen von FIB/SEM- und Röntgen-tomographie.

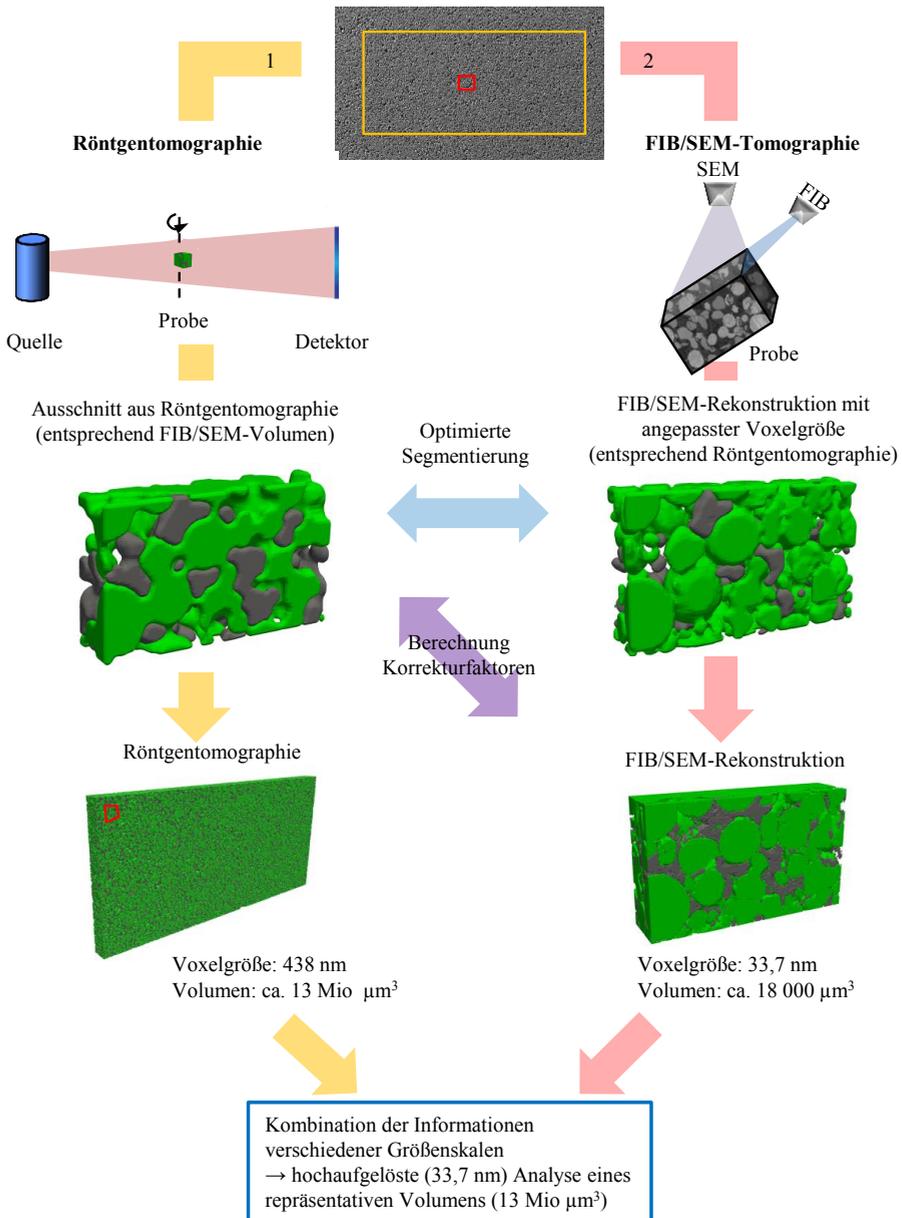


Abbildung 4-37: Vorgehensweise bei der korrelativen Tomographie: Zunächst wird die Probe mittels Röntgentomographie rekonstruiert, anschließend ein Ausschnitt mittels FIB/SEM-Tomographie. Die FIB/SEM-Tomographie wird erst genutzt, um die Segmentierung der Röntgentomographie zu optimieren. Anschließend werden die Ergebnisse korreliert, indem ein Korrekturfaktor zwischen Röntgen- und FIB/SEM-Tomographie an identischen Volumen berechnet und auf das gesamte Volumen der Röntgentomographie angewendet wird.

Zuerst wird die gesamte Probe mittels Röntgentomographie analysiert und anschließend ein kleiner Ausschnitt mittels FIB/SEM-Tomographie, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Die Daten der FIB/SEM-Tomographie, welche eine deutlich genauere Segmentierung ermöglichen, können zunächst genutzt werden, um die Segmentierung der Röntgentomographiedaten zu verbessern. Das heißt im ersten Schritt werden die Daten der FIB/SEM-Tomographie herangezogen, um die Segmentierung der Röntgentomographiedaten am identischen Volumen zu optimieren, in dem optimale Parameter für die Segmentierung von Aktivmaterial, Pore und Leitrußbereichen für die Röntgentomographie ermittelt werden. Diese Segmentierung wird anschließend auf das Gesamtvolumen der Röntgentomographie angewendet. Ein ähnlicher Ansatz wurde auch in [92] verwendet, um Röntgentomographiedaten exakter segmentieren zu können.

Anschließend sollen die Informationen beider Verfahren kombiniert werden. Die FIB/SEM-Tomographie liefert hierbei durch die hohe Auflösung (Voxelgröße: 33,7 nm) Informationen über die genaue Struktur des fein verteilten Leitrußes und kleine Poren und Risse im Nanometer-Bereich innerhalb der Aktivmaterialagglomerate. Diese Informationen fehlen bei der Röntgentomographie, da die Voxelgröße mit 438 nm zu groß ist, um diese kleinen Strukturen aufzulösen. Die Röntgentomographie liefert hingegen Informationen über die Leitruß- und Aktivmaterialverteilung in einem deutlich größeren Volumen (ca. 13 Mio μm^3) und stellt somit die Repräsentativität der Ergebnisse sicher.

Um eine Korrelation der Daten zu ermöglichen, wird zunächst aus dem Vergleich der Rekonstruktionen an identischer Probenstelle ein Korrekturfaktor für die Röntgentomographiedaten berechnet. Dieser berücksichtigt den Fehler, welcher bei den Röntgentomographiedaten durch die geringe Auflösung bzw. große Voxelgröße und den geringeren Kontrast entsteht. Hierfür wird nur der Ausschnitt der Röntgentomographie betrachtet, welcher auch mittels FIB/SEM-Tomographie rekonstruiert wurde. Aus den Mikrostrukturparametern der FIB/SEM-Tomographie, welche für dieses Volumen als korrekt angenommen werden, und den Mikrostrukturparametern der Röntgentomographie desselben Volumens, lässt sich für jeden Mikrostrukturparameter ein Korrekturfaktor berechnen (siehe Abbildung 4-38). Dieser Faktor beschreibt also die Unter- bzw. Überschätzung der Mikrostrukturparameter bei der Röntgentomographie.

Anschließend können die berechneten Korrekturfaktoren auf das gesamte Volumen der Röntgentomographie-Rekonstruktion angewendet werden. Dadurch erhält man ein großes und gleichzeitig hochaufgelöstes Volumen. Man kombiniert also die Informationen, um repräsentative Mikrostrukturparameter mit hoher Genauigkeit und Auflösung zu ermitteln, was mit einem Verfahren alleine nicht möglich ist.

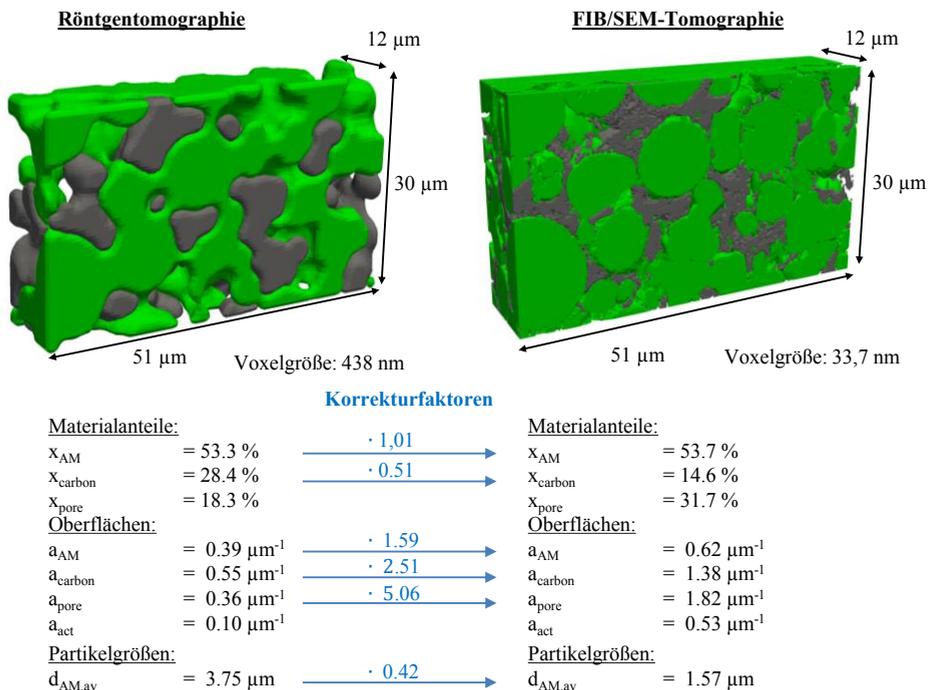


Abbildung 4-38: Aus den 3D-Rekonstruktionen der beiden Verfahren (FIB/SEM- und Röntgentomographie) werden Korrekturfaktoren berechnet, die angeben welche Abweichungen bei der Röntgentomographie durch die geringere Auflösung und den geringeren Kontrast entstehen.

Abbildung 4-39 zeigt das Ergebnis der korrelativen Tomographie für die hier untersuchte kommerzielle Probe von Kokam. Mit Hilfe dieser Vorgehensweise kann sichergestellt werden, dass die Ergebnisse sowohl repräsentativ als auch ausreichend hoch aufgelöst sind. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass selbst die hohe Auflösung der FIB/SEM-Tomographie möglicherweise nicht ausreicht, um die Partikelgrößenverteilung und die Tortuosität exakt zu bestimmen (siehe Kapitel 4.2.1). Die Tortuosität kann grundsätzlich mit der korrelativen Tomographie nicht ermittelt werden, da die Berechnung eines linearen Korrekturfaktors hier nicht sinnvoll ist. Außerdem ergibt die Auswertung der Röntgentomographiedaten keine sinnvollen Werte bei der Berechnung der Tortuosität.

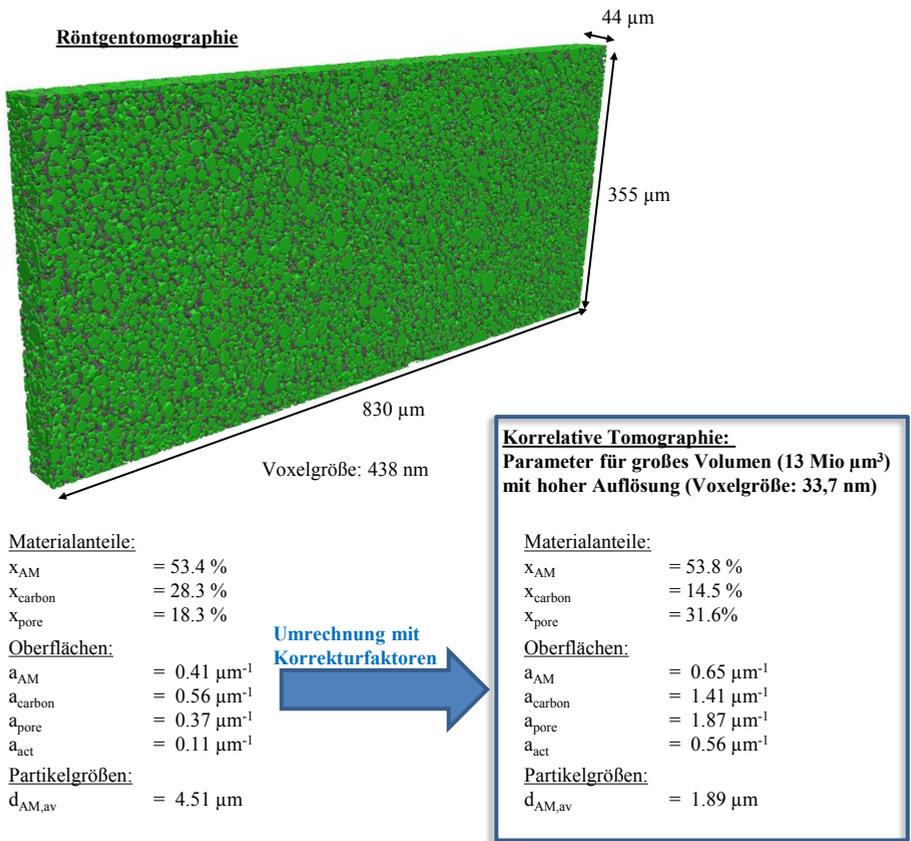


Abbildung 4-39: Ergebnis der korrelativen Tomographie. Die Mikrostrukturparameter der Röntgentomographie wurden mit Hilfe der in Abbildung 4-38 ermittelten Korrekturfaktoren auf die hohe Auflösung der FIB/SEM-Tomographie hochgerechnet.

Die Vorgehensweise der korrelativen Tomographie ist sehr zeitaufwendig und teuer, da zwei Rekonstruktionen nacheinander durchgeführt und ausgewertet werden müssen. Ein abschließender Vergleich der drei Verfahren Röntgentomographie, FIB/SEM-Tomographie und korrelative Tomographie (Kombination aus FIB/SEM- und Röntgentomographie) soll bei einer Einschätzung helfen, ob sich dieser enorme Aufwand lohnt. Die Gegenüberstellung der ermittelten Parameter ist in Abbildung 4-40 und Abbildung 4-41 zu sehen. Die Ergebnisse der korrelativen Tomographie werden hierfür als korrekte Bezugswerte angesehen. Die Ergebnisse der Röntgentomographie weichen teilweise stark von den Werten der korrelativen Tomographie ab. Dies zeigt sich besonders in den Parametern der spezifischen Oberflächen und der effektiven Partikelgrößen. Auch der Leitrußanteil wird deutlich überschätzt. Das bedeutet, dass der Einfluss der Voxelgröße auf die Ergebnisse nicht zu vernachlässigen ist und die Ergebnisse der Röntgentomographie

alleine keine ausreichende Auflösung bieten, um korrekte Mikrostrukturparameter zu bestimmen. Die Parameter der FIB/SEM-Tomographie weichen nur geringfügig von den Parametern der korrelativen Tomographie ab. Am größten sind hier die Abweichungen der Partikelgröße. Der Einfluss des begrenzten Volumens auf die Parameter ist insgesamt deutlich schwächer ausgeprägt, als der Einfluss der Voxelgröße. Für viele Anwendungen, wie zum Beispiel die Charakterisierung von Kathodenmaterialien und Bestimmung von Materialparametern, ist also die Genauigkeit der FIB/SEM-Tomographie ausreichend, so dass auf den Mehraufwand der korrelativen Tomographie verzichtet werden kann.

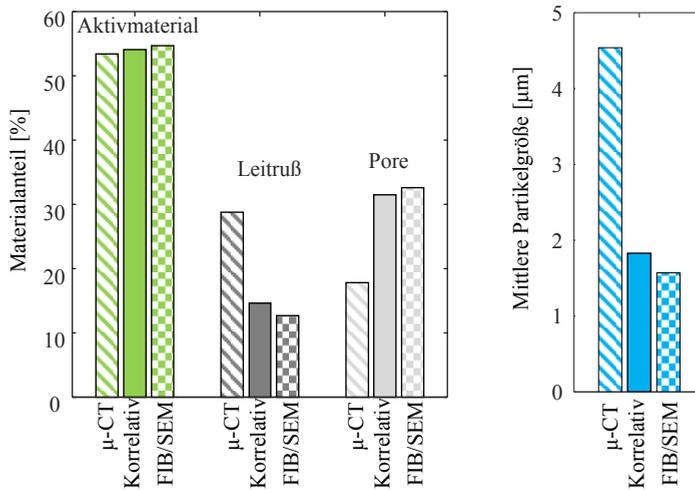


Abbildung 4-40: Vergleich der ermittelten Mikrostrukturparameter mittels korrelativer Tomographie und Röntgentomographie bzw. FIB/SEM-Tomographie: Zusammensetzung (links) und mittlere Partikelgröße des Aktivmaterials (rechts). Die Ergebnisse der Röntgentomographie weichen zum Teil deutlich von der korrelativen Tomographie ab. Für die FIB/SEM-Tomographie ergeben sich nur geringe Abweichungen.

Dieses Ergebnis gilt jedoch nur für relativ homogene Kathoden und kann nicht auf alle Mikrostrukturanalysen von Kathodenmaterialien übertragen werden. Weisen die Kathoden extrem inhomogene Strukturen auf, wie zum Beispiel einen Gradienten der Partikelgrößenverteilung oder Alterungseffekte, welche lokal zum Beispiel durch Risse im Aktivmaterial auftreten, ergeben sich höhere Anforderungen an die Mikrostrukturanalyse. Da hier sowohl ein sehr großes Volumen als auch eine sehr hohe Auflösung gefordert sind, könnte die korrelative Tomographie für solche Analysen einen entscheidenden Mehrwert bringen, indem die Röntgentomographie eines großen Volumens mit der FIB/SEM-Tomographie mehrerer, ausgewählter Probenstellen kombiniert würde.

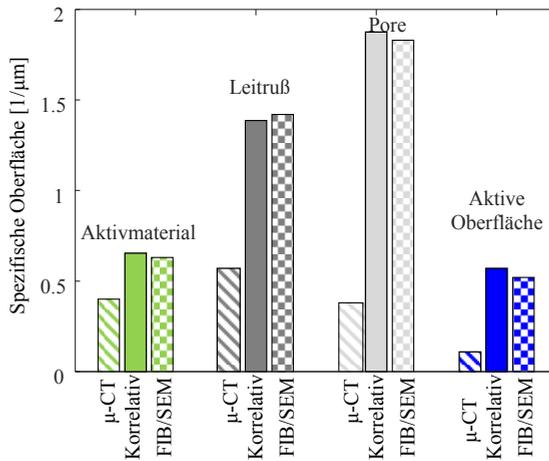


Abbildung 4-41: Vergleich der ermittelten spezifischen Oberflächen mittels korrelativer Tomographie und Röntgentomographie bzw. FIB/SEM-Tomographie. Die spezifischen Oberflächen werden mit der Röntgentomographie deutlich unterschätzt. Für die FIB/SEM-Tomographie ergeben sich nur geringe Abweichungen von der korrelativen Tomographie.

In diesem Kapitel wurden die beiden Methoden zur Mikrostrukturanalyse, die FIB/SEM-Tomographie und die Röntgentomographie, gegenübergestellt und verglichen. Der Schwerpunkt lag hierbei auf den Auswirkungen eines begrenzten Volumens und einer minimalen Voxelgröße auf die Ergebnisse. Es hat sich dabei herausgestellt, dass sich die FIB/SEM-Tomographie besser für die Mikrostrukturanalyse von Kathoden eignet, als die Röntgentomographie, da der entstehende Fehler durch das bei dieser Methode begrenzte Volumen deutlich geringer ausfällt, als der Fehler, welcher bei der Röntgentomographie durch geringere Auflösung entsteht. Die korrelative Tomographie, welche einer Kombination beider Methoden darstellt, bringt für die Zwecke dieser Arbeit nur geringe Vorteile und ist mit einem sehr hohen Aufwand verbunden. Da an diesem Beispiel gezeigt werden konnte, dass die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der FIB/SEM-Tomographie und der korrelativen Tomographie gering sind, wurde für die folgenden Analysen ausschließlich die FIB/SEM-Tomographie genutzt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die feine Leitrubstruktur sowie Nanoporen im Aktivmaterial auch mit der hohen Auflösung der FIB/SEM-Tomographie nicht exakt erfasst werden können. Speziell die Werte für die Tortuosität der Porenphase und die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials müssen daher kritisch hinterfragt werden.

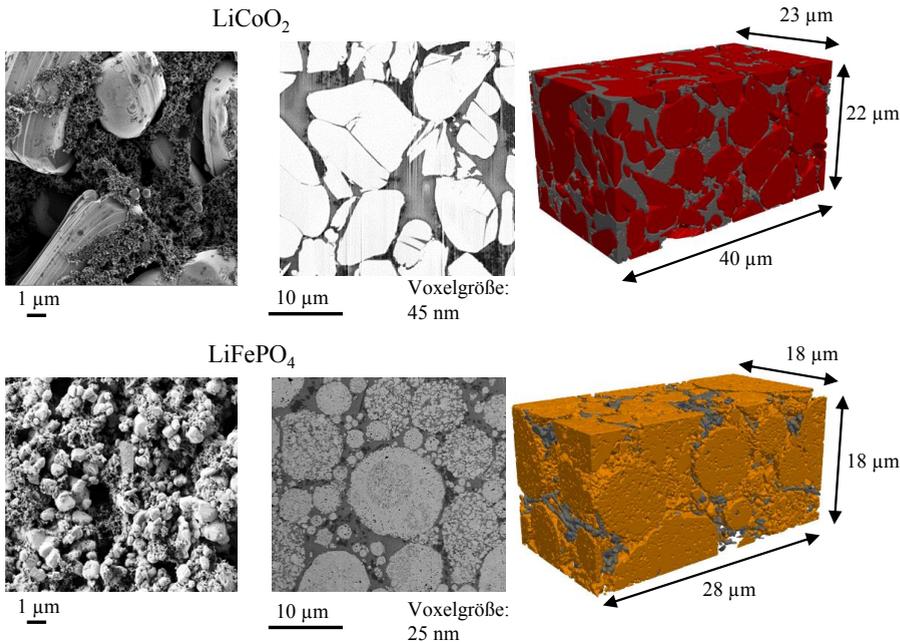
4.3 Vergleich unterschiedlicher Aktivmaterialien

Nachdem im vorigen Kapitel die FIB/SEM-Tomographie als am besten geeignete Methode für die Mikrostrukturanalyse von Kathoden ermittelt wurde, dient diese nun der Untersuchung von Mikrostrukturen verschiedener Aktivmaterialien. Abbildung 4-42 zeigt einen Vergleich der 3D-Rekonstruktionen mehrerer Kathoden mit unterschiedlichen Aktivmaterialien. Die Rekonstruktionen der LFP- sowie die LCO-Kathode wurden in der Vorgängerarbeit von Moses Ender angefertigt und dienen hier nur zum Vergleich [53], während die restlichen Rekonstruktionen sowie alle weiteren gezeigten Rekonstruktionen in den nächsten Kapiteln im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind.

Der Vergleich der Mikrostrukturparameter in Tabelle 4-5 zeigt deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Aktivmaterialien. Die Zusammensetzung der Kathode aus Leitruß, Pore und Aktivmaterial wird maßgeblich durch den Herstellungsprozess bestimmt und ist abhängig davon, für welche Anwendung die jeweilige Kathode hergestellt wurde. Für Hochleistungszellen wird ein höherer Leitrußanteil zur Bereitstellung größerer Ströme eingesetzt und für Hochenergiezellen ist das Ziel, den Aktivmaterialanteil zu maximieren. So lässt sich die Zusammensetzung der Kathode nicht direkt auf das verwendete Aktivmaterial zurückführen. Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass einige Parameter aufgrund der großen Voxelgröße und des begrenzten Volumens nicht zuverlässig bestimmt werden können. Kapitel 4.2.1 hat gezeigt, dass die hier maximal verwendete Voxelgröße von 45 nm ausreicht, um die Materialanteile sowie die aktive Oberfläche zuverlässig zu bestimmen. Die Partikelgrößenverteilung sowie die Tortuosität der Porenphase werden jedoch möglicherweise falsch bestimmt. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 sind die untersuchten Volumen ebenfalls ausreichend, um die aktive Oberfläche sowie den Aktivmaterialanteil sicher zu ermitteln. Beim Leitrußanteil ergeben sich jedoch ebenfalls möglicherweise leichte Abweichungen.

Die Werte für die spezifischen Oberflächen sowie die aktive Oberfläche zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Aktivmaterial und dessen Struktur. Zu vergleichen ist hier am besten die Oberfläche des Aktivmaterials, da die aktive Oberfläche auch von der Leitrußmenge und -verteilung und nicht ausschließlich von der Struktur des Aktivmaterials selbst abhängt. Mit Abstand die größte spezifische Oberfläche bietet das LFP mit $6,77 \text{ l}/\mu\text{m}$. Dieser spezifische Wert stellt eine Vergrößerung der Oberfläche durch die poröse Struktur dar und bedeutet, dass das LFP hier zum Beispiel in einem Volumen von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ eine Oberfläche von $6,77 \mu\text{m}^2$ besitzt. Die große Oberfläche des LFP kommt durch die extrem poröse Struktur der LFP-Agglomerate zustande, wobei diese Kathode eine besondere Kombination unterschiedlicher Agglomerate mit schwächer und stärker ausgeprägter Porosität beinhaltet [80]. Diese starke Oberflächenvergrößerung ist sehr vorteilhaft für die Performance der Kathode, da so eine große Oberfläche für den Lithiumein- und -ausbau zur Verfügung steht und die

resultierenden Überspannungen des Ladungstransferprozesses sinken. An zweiter Stelle steht die LMO-Kathode, welche mit einer spezifischen Oberfläche des Aktivmaterials von $2,1 \text{ 1}/\mu\text{m}$ ebenfalls eine große Oberfläche bietet, wenn auch über den Faktor 3 kleiner verglichen mit der LFP-Kathode. Hier wird diese Oberfläche durch viele kleine Agglomerate bzw. Partikel neben vereinzelt größeren Agglomeraten erzeugt. Die Oberfläche wird außerdem durch die oktaedrische Struktur des Spinells vergrößert (siehe auch Kapitel 2.1.2). Die beiden ähnlichen Materialien NMC und NCA verfügen beide über vergleichsweise kleine spezifische Oberflächen von $0,67$ bzw. $0,87 \text{ 1}/\mu\text{m}$. Ursache hierfür sind die recht großen, kompakten Agglomerate, welche über kaum innere Porosität verfügen, die die Oberfläche vergrößern könnte. Diese Materialien sind jedoch sehr vielfältig einsetzbar und lassen sich durch Variation der Herstellungsparameter anders strukturieren, um zum Beispiel kleinere Agglomerate zu erzeugen (siehe Kapitel 4.4). Das LCO hingegen liegt als Primärpartikel vor, die keine Agglomerate bilden. Da diese Primärpartikel recht groß und vergleichbar mit den Agglomeratgrößen in der NMC und NCA Kathode sind, fällt auch beim LCO die spezifische Oberfläche des Aktivmaterials gering aus.



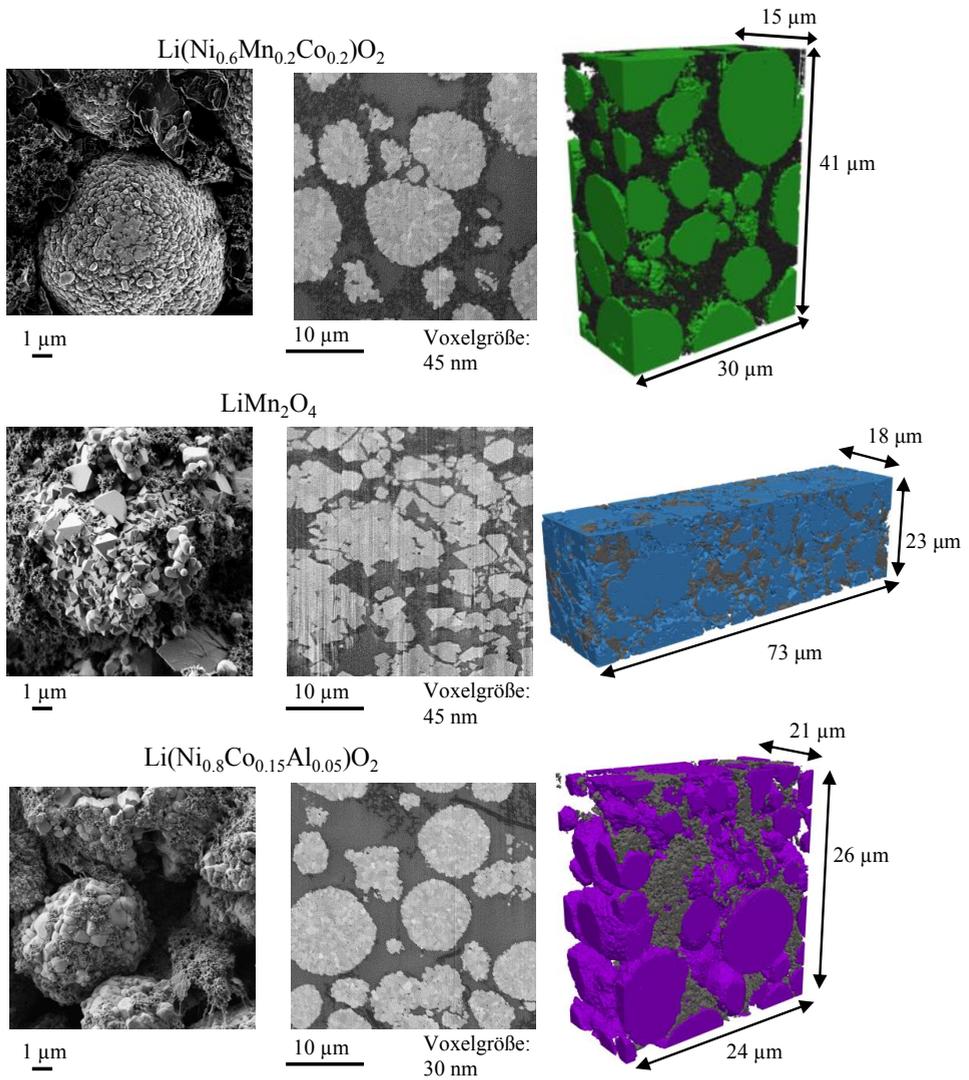


Abbildung 4-42: Übersicht über Mikrostrukturen von Kathoden mit verschiedenen Aktivmaterialien. Von links nach rechts: REM-Oberflächenaufnahme, FIB-Schnitt, 3D-Rekonstruktion. Die Rekonstruktionen der LFP- sowie die LCO-Kathode wurden in der Vorgängerarbeit von Moses Ender angefertigt [53].

Tabelle 4-5: Ermittelte Mikrostrukturparameter der in Abbildung 4-42 gezeigten Kathoden.

	$\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$	LiMn_2O_4	$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$	LiCoO_2	LiFePO_4
Materialanteile [%]					
x_{AM}	50,6	53,0	47,0	68,9	56,8
x_{CB}	12,4	12,3	11,7	11,0	5,1
x_{pore}	37,0	34,7	41,3	20,1	38,1
Spezifische Oberflächen [$1/\mu\text{m}$]					
a_{AM}	0,67	2,10	0,87	0,92	6,77
a_{CB}	2,37	1,58	0,75	0,91	2,04
a_{pore}	2,90	3,30	1,48	1,62	7,87
a_{act}	0,60	1,91	0,80	0,82	6,30
Partikelgröße [μm]					
$d_{\text{primär-av}}$	1,93	1,70	0,62	4,64	0,21
$d_{\text{agglomerate-vol-av}}$	6,96	3,23	3,82	-	4,75
Tortuosität					
τ	2,01	2,99	1,58	4,94	2,59

Ein weiterer signifikanter Unterschied besteht in den Partikel- und Agglomeratgrößen der Materialien. LCO bildet keine Agglomerate, die Primärpartikel sind hier mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 4,64 μm deutlich größer als die der anderen Materialien und liegen in derselben Größenordnung wie die Agglomerate der LFP-Kathode mit durchschnittlich 4,75 μm . LFP bietet die feinkörnigste Struktur mit kleinen Primärpartikelgrößen von durchschnittlich 0,2 μm und vergleichsweise kleinen Agglomeraten. Die größten Agglomerate der untersuchten Kathoden bildet hier das NMC mit durchschnittlichen Durchmessern von 6,96 μm . Etwas kleiner sind die durchschnittlichen Agglomeratgrößen der NCA- und der LMO-Kathode mit 3,82 μm bzw. 3,23 μm . Da die Streuung hier jedoch sehr groß ist, treten durchaus auch Agglomerate mit Durchmessern über 10 μm auf. Hierbei ist, wie bereits erwähnt, die Unsicherheit dieser Werte durch ein begrenztes Volumen zu berücksichtigen.

Ein ebenfalls wichtiger Parameter bei der Charakterisierung von Batteriekathoden ist die Tortuosität der Porenphase in Richtung des Ableiters. Auch diese Größe kann nur bedingt mit dem verwendeten Aktivmaterial in Korrelation gesetzt werden, da sie auch von Menge und Struktur des eingesetzten Leitrußes abhängt. Die mit Abstand größte Tortuosität besitzt hier die LCO-Kathode, was hauptsächlich auf den hohen Leitrußanteil und die geringe Porosität der Struktur zurückzuführen ist. Die NCA-Kathode, welche die höchste Porosität aufweist, besitzt hingegen die geringste Tortuosität. Es scheint leicht nachvollziehbar, dass eine höhere Porosität den Transport der Lithium-Ionen begünstigt und daher die Tortuosität verringert. Jedoch spielt auch die Struktur dieser Porenphase

eine wichtige Rolle, weshalb die in Kapitel 3.1 vorgestellte Bruggeman-Gleichung zur direkten Berechnung der Tortuosität aus der Porosität hier nicht zutrifft und nur eine Tendenz der Werte wiedergeben kann, wie in Abbildung 4-43 dargestellt. Für die LMO- und die LCO-Kathode wurde die Tortuosität aus der Mikrostrukturekonstruktion deutlich höher berechnet als die Abschätzung mit der Bruggeman-Gleichung ergibt. Wie bereits erwähnt, ist hierbei zu beachten, dass die Tortuosität aufgrund der zu großen Voxelgröße und des zu kleinen Volumens gegebenenfalls fehlerhaft berechnet wurde.

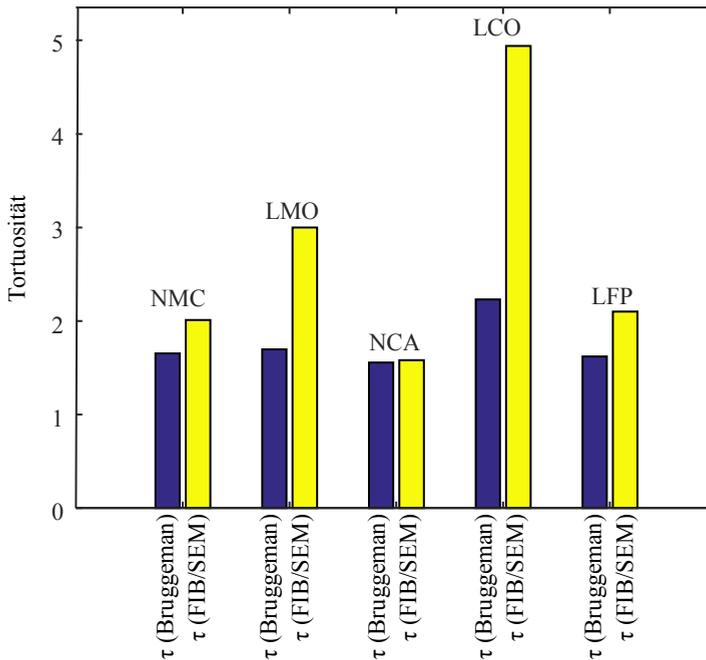


Abbildung 4-43: Werte für die Tortuosität berechnet aus der Porosität mittels Bruggeman-Gleichung und direkt aus der 3D-Rekonstruktion. Es sind zum Teil deutliche Unterschiede zu sehen, da der Bruggeman-Gleichung die Leitrußverteilung nicht berücksichtigt.

Bei dieser vergleichenden Analyse ist zu beachten, dass besonders die Partikelgrößenverteilung der Primärpartikel mit anderen Verfahren (zum Beispiel Vermessung des Aktivmaterialpulvers) vermutlich genauer bestimmt werden kann, da hier eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Partikeln recht schwierig ist. Da der Kontrast einzelner Primärpartikel innerhalb der Agglomerate zu gering ist, um eine Segmentierung vorzunehmen, wurden nur die wenigen einzeln vorliegenden Partikel ausgewertet und diejenigen, die sich durch die poröse Agglomeratstruktur trennen lassen (siehe Kapitel 4.1.2). Des Weiteren ist zu beachten, dass die Mikrostrukturparameter nicht ausschließlich

vom verwendeten Material abhängen, sondern auch von Herstellungsbedingungen zum Beispiel Kalandrierdruck, Mischverfahren, Prozessierung etc. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen bei identischem Aktivmaterial werden im nächsten Kapitel weiter untersucht.

Wie bereits erwähnt haben diese Mikrostrukturparameter direkte Auswirkungen auf die Performance und Größe der Verlustprozesse in der Elektrode. Der quantitative Zusammenhang zwischen den Mikrostrukturparametern, speziell der aktiven Oberfläche, und den Verlustprozessen wird in Kapitel 5.2 analysiert.

4.4 NMC-Kathoden variierender Mikrostruktur

Nicht nur das verwendete Aktivmaterial, sondern auch die Herstellungsparameter und die Eigenschaften des verwendeten Pulvers sowie der Leitruß- und Binderzusätze, haben einen großen Einfluss auf die Mikrostrukturparameter der Kathode. Am Beispiel des Aktivmaterials NMC sollen diese Unterschiede im Folgenden aufgezeigt werden. NMC ist ein vielseitig einsetzbares Material, welches aufgrund seiner variierbaren Stöchiometrie und der Möglichkeit, unterschiedlich große Agglomerate aus den Primärpartikeln zu erzeugen, sowohl für Hochenergie- als auch für Hochleistungszellen eingesetzt wird.

Für diese Studie wurden zum Teil Kathoden aus kommerziell verfügbaren Zellen extrahiert und präpariert (NMC_2 entnommen aus SONY-US18650VTC4) und zum Teil von Partnern gelieferte Kathodensheets verwendet (NMC_1: CustomCells, NMC_3 und NMC_4: Projektpartner), wie in Tabelle 4-1 auf Seite 68 zusammengefasst. Von den vier untersuchten Kathoden wurden FIB-Rekonstruktionen und Leitfähigkeitsmessungen (siehe Kapitel 2.5) durchgeführt. Hierbei ist wie im vorigen Kapitel zu beachten, dass einige Parameter aufgrund der großen Voxelgröße und des begrenzten Volumens nicht zuverlässig bestimmt werden können. Kapitel 4.2.1 hat gezeigt, dass die hier maximal verwendete Voxelgröße von 45 nm ausreicht, um die Materialanteile sowie die aktive Oberfläche zuverlässig zu bestimmen. Die Partikelgrößenverteilung sowie die Tortuosität der Porenphase werden jedoch möglicherweise falsch bestimmt. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 sind die untersuchten Volumen ebenfalls ausreichend, um die aktive Oberfläche sowie den Aktivmaterialanteil sicher zu ermitteln. Der Leitrußanteil ergibt jedoch ebenfalls möglicherweise leichte Abweichungen.

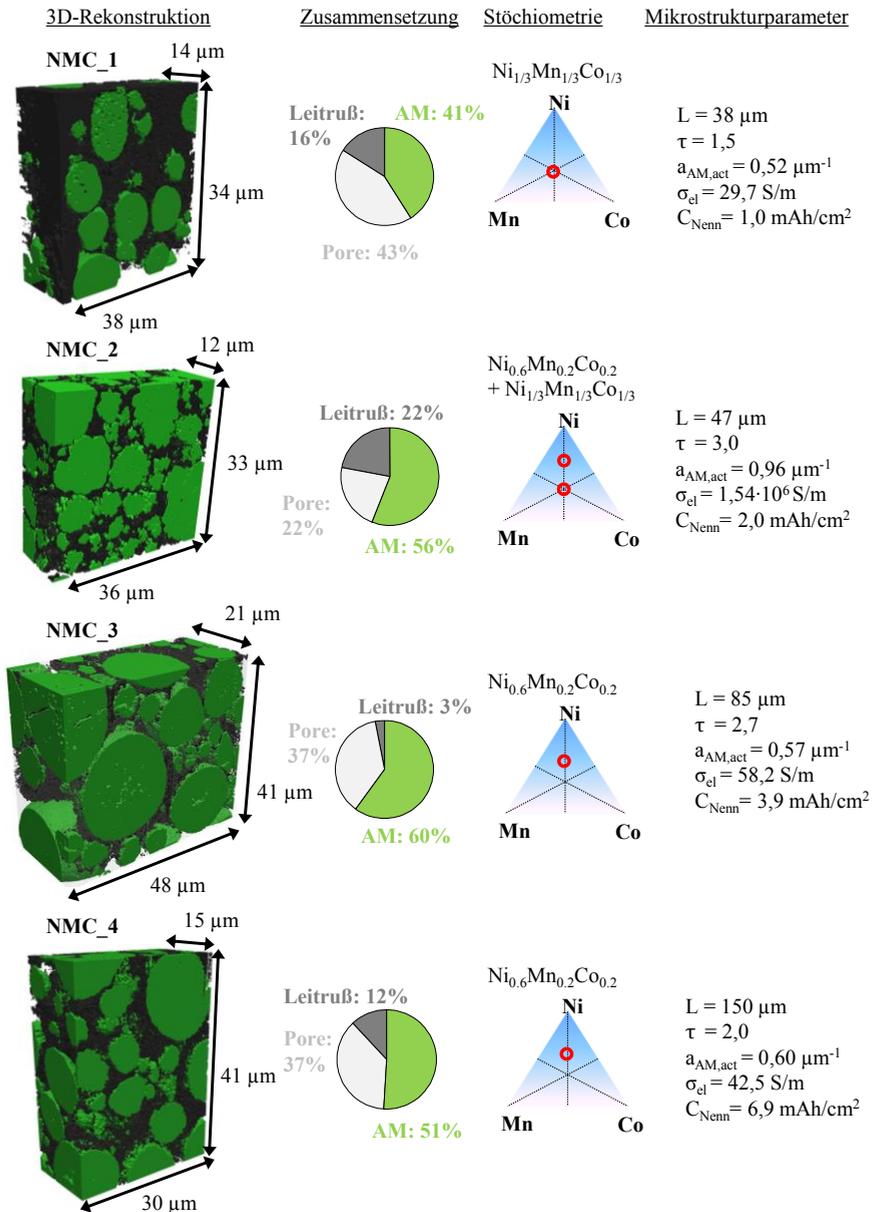


Abbildung 4-44: Vergleich der 3D-Rekonstruktionen und daraus berechneten Mikrostrukturparameter und weiterer ermittelter Daten (Stöchiometrie, elektronische Leitfähigkeit, Nennkapazität) von NMC-Kathoden mit variierender Mikrostruktur.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-44 zusammengestellt. Zunächst fällt auf, dass die Zusammensetzung der Kathoden, speziell der Leitrußanteil sehr unterschiedlich ausfällt und zwischen 3 % und 22 % schwankt. Der Leitrußanteil wird bei der Herstellung von Kathoden möglichst minimiert, da er zusätzliches inertes Gewicht und Volumen bringt, ist jedoch notwendig um hohe Ströme bereitzustellen. So unterscheiden sich auch die elektronischen Leitfähigkeiten der Kathoden deutlich. Hier sticht besonders die Kathode NMC_2 hervor, deren Leitfähigkeit extrem hoch ist. Diese besitzt auch den höchsten Leitrußanteil. Eine Steigerung der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen ist hier jedoch nur durch eine spezielle Struktur des Leitrußes möglich. Diese Kathode wurde offensichtlich auf eine hohe Leistungsdichte ausgelegt, was ihre langen Leitrußfasern zusätzlich zur feinen porösen Leitrußstruktur zeigen (siehe Abbildung 4-45), welche hohe Ströme ermöglichen [72]. Hierbei ist zu beachten, dass der gemessene Wert der elektronischen Leitfähigkeit unrealistisch hoch ist und es sich vermutlich um einen Messfehler handelt, da die Messmethode an ihre Grenzen stößt. Wie in Kapitel 2.5 diskutiert, liefert die Leitfähigkeitsmessung bei sehr hohen Leitfähigkeiten aufgrund der Offsetspannung keine sinnvollen Ergebnisse. Dieses Ergebnis lässt jedoch trotzdem auf eine außerordentlich hohe Leitfähigkeit schließen, ohne den exakten Wert dieser zu kennen.

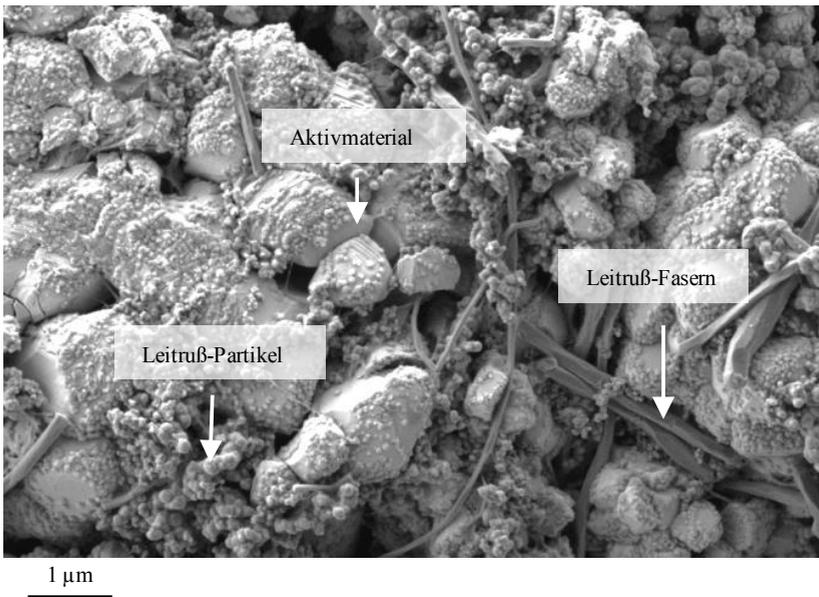


Abbildung 4-45: REM-Oberflächenaufnahme der Kathode NMC_2 (siehe Abbildung 4-44). Neben den fein verteilten Leitrußpartikeln mit wenigen Nanometer Durchmesser existieren lange Leitrußfasern zur Steigerung der elektronischen Leitfähigkeit.

Ein weiterer Hinweis auf die Auslegung der Kathode NMC_2 für Hochleistungsanwendungen ist ihre vergleichsweise große aktive Oberfläche von $0,96 \text{ l}/\mu\text{m}$, welche durch eine Kombination mittelgroßer poröser und kleiner Agglomerate erzielt wird. Auch Porosität und Tortuosität der Kathoden unterscheiden sich deutlich. Ein Vergleich von NMC_3 und NMC_4 bestätigt die Annahme aus dem vorigen Kapitel, dass die Tortuosität nicht alleine von der Porosität abhängt, sondern auch von Struktur und Verteilung des Aktivmaterials und des Leitrußes. Trotz gleicher Porosität besitzen diese beiden Kathoden unterschiedliche Tortuositäten der Porenphase.

Da die genaue Stöchiometrie in den meisten Fällen vorab nicht bekannt ist und speziell bei kommerziellen Zellen Informationen über das verwendete Aktivmaterial oft gar nicht oder falsch deklariert sind, wurden zusätzlich EDX-Analysen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) an FIB-Lamellen der Proben durchgeführt. Diese Analysen wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) am KIT durchgeführt und liefern die exakte Stöchiometrien der Kathoden, welche ebenfalls in Abbildung 4-44 angegeben sind.

Auch hier stellt die Probe NMC_2 eine Besonderheit dar. Sie kombiniert zwei unterschiedliche Stöchiometrien des Mischkristalls NMC: $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ und $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$. Diese komplexe Aktivmaterialzusammensetzung ist ein weiterer Hinweis auf eine aufwendig optimierte Kathode mit hoher Performance bei gleichzeitig hoher Energiedichte, was durch die anderen Parameter, wie die bereits erwähnte hohe elektronische Leitfähigkeit und hohe spezifische Kapazität trotz dünner Schichtdicke, bestätigt wird.

Die vier in diesem Kapitel untersuchten Kathoden eignen sich sehr gut für die systematische Analyse des quantitativen Einflusses der Mikrostrukturparameter auf die Verlustprozesse, da sie dasselbe Aktivmaterial aber unterschiedliche Mikrostrukturparameter aufweisen. Der Einfluss der leicht unterschiedlichen Stöchiometrie spielt dabei vermutlich eine untergeordnete Rolle und kann ebenfalls analysiert werden. Eine Korrelation zwischen Verlustprozessen und Mikrostrukturparametern wird in Kapitel 5 vorgestellt.

4.5 Zusammenhang zwischen den Mikrostrukturparametern

Für die Analyse und Modellierung des Einflusses der Mikrostruktur auf die Kathodenimpedanz ist der Zusammenhang zwischen den einzelnen Mikrostrukturparametern von großem Interesse. Ein in der Literatur ausgiebig analysierter Zusammenhang ist der zwischen Tortuosität und Porosität. Die bekannteste Gleichung zur Beschreibung der

Abhängigkeit der Tortuosität von der Porosität ist die Bruggeman-Gleichung [93]:

$$\tau \sim \varepsilon^{-0.5} \quad (4-1)$$

Wie in Kapitel 4.3 bereits diskutiert wurde, kann diese den tatsächlichen Zusammenhang lediglich annähern. Abbildung 4-46 links zeigt die Messdaten im Vergleich zum theoretischen Verlauf nach der Bruggeman-Gleichung. Es werden zum Teil deutliche Abweichungen sichtbar. Ursache hierfür ist die komplexe Struktur der Kathode aus Primärpartikeln und Agglomeraten sowie der Einfluss der Leitrußverteilung auf die Tortuosität, welche mit der einfachen Gleichung nicht erfasst werden.

Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials und der aktiven Oberfläche. Für eine Abschätzung dieses Zusammenhangs wird der Spezialfall runder, gleich großer Kugeln betrachtet. Unter der Annahme konstanter Kapazität bzw. konstantem Aktivmaterialanteils kann der Zusammenhang zwischen der kumulierten Kugeloberfläche und dem Kugeldurchmesser ermittelt werden. Die Kugeloberfläche verhält sich proportional zu d^2 , das Kugelvolumen ist proportional zu d^3 . Die Kugelanzahl ist damit antiproportional zur dritten Potenz des Durchmessers, um einen konstanten Materialanteil zu erhalten. Insgesamt ergibt sich dadurch eine Abhängigkeit der gesamten Oberfläche nach:

$$A_{ges} \sim N \cdot A_{Kugel} \sim d^2 \cdot \frac{1}{d^3} \sim \frac{1}{d} \quad (4-2)$$

Diese soll als Näherung für den Zusammenhang zwischen aktiver Oberfläche und mittlerem Partikeldurchmesser angesetzt werden. Abbildung 4-46 rechts zeigt, dass dieser Verlauf die Messdaten annähernd wiedergibt. Auch hier ergeben sich Abweichungen durch die Vernachlässigung des Leitrußes und der komplexen Kathodenstruktur, welche in der Realität nicht aus idealen Kugeln besteht.

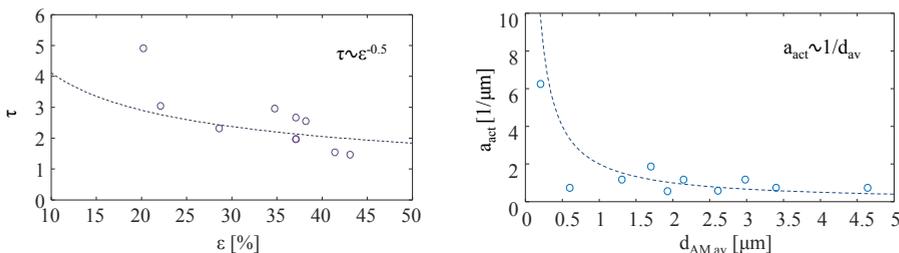


Abbildung 4-46: Links: Zusammenhang zwischen Tortuosität und Porosität. Rechts: Zusammenhang zwischen aktiver Oberfläche und mittlerem Partikeldurchmesser des Aktivmaterials. Die Kreise stellen berechnete Werte dar und die gestrichelten Linien eine Annäherung mit den gegebenen Gleichungen.

Die Partikelgrößenverteilung beeinflusst außerdem die Tortuosität der Porenphase. Hier konnte kein analytischer Zusammenhang gefunden werden, da die Struktur der Kathode und der Aufbau aus Primärpartikeln und Agglomeraten verschiedener Größenordnungen maßgeblich für die resultierende Tortuosität sind. Auch hier spielt die Leitrußverteilung eine ausschlaggebende Rolle. Der Zusammenhang wurde durch einen Fit der empirischen Daten nachgebildet, wie in Abbildung 4-47 links zu sehen. Es ergibt sich hieraus ein Anstieg der Tortuosität mit steigendem Partikelradius.

Zuletzt besteht ein Zusammenhang zwischen der Porosität der Probe und der aktiven Oberfläche. Auch dieser ist nicht analytisch zu erfassen. Die aktive Oberfläche ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Primärpartikeln und Agglomeraten verschiedener Größenordnung mit enthaltenen Nanoporen und der Benetzung des Aktivmaterials mit Leitruß. Abbildung 4-47 rechts zeigt den Versuch eine Annäherung durch eine quadratische Gleichung. Hierbei wurden bereits eine Vorauswahl der Messwerte getroffen und nur Messwerte mit vergleichbaren Strukturen und Partikelgrößen betrachtet. Im betrachteten Bereich kann der Verlauf so teilweise nachgebildet werden, wobei einige Ausreißer existieren. In den Randbereichen sehr kleiner und sehr großer Porosität ist diese Gleichung nicht zutreffend, da die aktive Oberfläche hier gegen null gehen müsste. Die ermittelten Zusammenhänge werden im Kapitel 5 bei der Modellierung berücksichtigt.

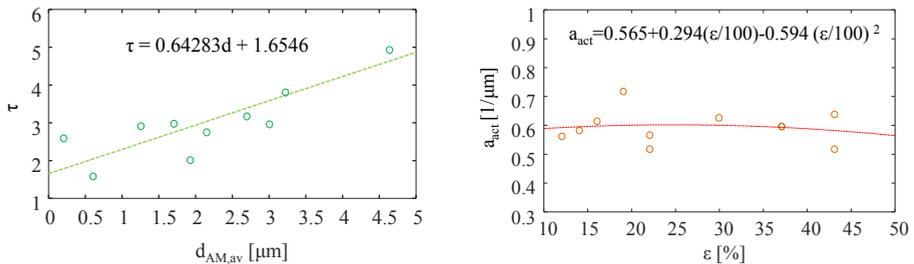


Abbildung 4-47: Links: Zusammenhang zwischen Tortuosität und mittlerem Partikeldurchmesser des Aktivmaterials. Rechts: Zusammenhang zwischen aktiver Oberfläche und Porosität. Die Kreise stellen berechnete Werte dar und die gestrichelten Linien eine Annäherung mit den gegebenen Gleichungen.

4.6 Blend-Kathoden

In der aktuellen Generation von Lithium-Ionen Batterien für automobiler Anwendungen kommen immer häufiger Blend-Kathoden zum Einsatz, um verschiedene Eigenschaften, wie Hochstromfähigkeit zum Schnellladen und Beschleunigen mit hohen Energiedichten für lange Reichweiten, zu kombinieren. Um diese Blend-Kathoden ebenfalls detailliert untersuchen zu können, ist eine Analyse der Mikrostruktur unumgänglich, wobei die einzelnen Aktivmaterialien in der Kathode getrennt voneinander untersucht werden sollten. Dies ist nach dem aktuellen Stand der Technik weder mittels FIB/SEM-Tomographie noch mittels Röntgentomographie standartmäßig möglich. In dieser Arbeit wurde daher die Vorgehensweise bei der FIB/SEM-Tomographie, welche sich in Kapitel 4.2 als am besten geeignete Methode für Batteriekathoden herausgestellt hat, dahingehend erweitert, dass die unterschiedlichen Aktivmaterialien in Blend-Kathoden getrennt analysiert werden können.

Vorgehensweise bei der Trennung verschiedener Aktivmaterialien

Üblicherweise wird die FIB/SEM-Tomographie mit nur einem Detektor ausgeführt. Hierfür stehen im verwendeten Gerät der Everhart-Thornley-Detektor (ETD) und der InLens-Detektor zu Verfügung. Beim InLens-Detektor können jedoch Artefakte durch Aufladungen entstehen, die speziell im infiltrierten Porenraum zu Problemen bei der Segmentierung führen. Der ETD führt zu deutlich weniger Artefakten und wird daher in dieser Arbeit standartmäßig verwendet, er weist jedoch einen schwächeren Kontrast zwischen Materialien ähnlicher Ordnungszahlen auf. Eine Trennung verschiedener Aktivmaterialien ist mit diesem Detektor daher nicht möglich. In einigen Geräten (nicht im hier verwendeten) existiert ein dritter Detektor, der ESB-Detektor (siehe Kapitel 2.8.1), welcher ebenfalls für die FIB/SEM-Tomographie in Frage kommt.

Abbildung 4-48 zeigt einen Vergleich dieser drei Detektoren im REM am Beispiel einer NMC/LMO Blend-Kathode. Diese Aufnahmen wurden am LEM (Laboratorium für Elektronenmikroskopie, KIT) durchgeführt. Der Partikel in der Bildmitte besteht aus LMO und der Partikel im oberen Bildbereich aus NMC. Dazwischen befinden sich der mit Silikonharz gefüllte Porenraum und die feine Leitrußstruktur. Die Grundlagen der einzelnen Detektoren sind in Kapitel 2.8.1 erläutert. Hauptunterschied der Detektoren ist die Position im REM und die Art der detektierten Signale. Der ESB-Detektor ist nur für hochenergetische Elektronen empfindlich und detektiert daher nur BSE (Rückstreuungselektronen). Der Everhart-Thornley-Detektor und der InLens-Detektor detektieren hingegen hauptsächlich SE (Sekundärelektronen). Hier liegt der Unterschied in der Position der Detektoren. Während der Everhart-Thornley-Detektor seitlich zur Probe angebracht ist und dadurch auch topographische Informationen enthält, ist der InLens-Detektor direkt über der Probe angebracht und erzielt damit eine höhere Auflösung.

Da BSE direkt von der Ordnungszahl der Materialien abhängen und SE nur indirekt, liegt die Vermutung nahe, dass ein Materialkontrast zwischen den beiden Aktivmaterialien am besten mit dem ESB-Detektor zu erzielen ist. Abbildung 4-48 bestätigt diese Vermutung jedoch nicht. Da diese Aufnahmen mit einer relativ geringen Beschleunigungsspannung von 1,3 kV aufgenommen wurden, um das Wechselwirkungsvolumen zu begrenzen, ist die Elektronenausbeute des ESB-Detektors gering und es ist kein Kontrast zwischen den beiden Aktivmaterialien zu erkennen. Der InLens-Detektor mit seiner hohen Elektronenausbeute an SE hingegen liefert einen deutlichen Kontrast zwischen den beiden Aktivmaterialien. Das NMC-Material mit den Ordnungszahlen $Z_{Ni}=28$, $Z_{Mn}=25$ und $Z_{Co}=27$ besitzt hier hellere Graustufenwerte als das LMO mit der Ordnungszahl $Z_{Mn}=25$. Zusätzlich trägt die höhere Leitfähigkeit und geringer Austrittsarbeit für Elektronen im NMC zum Materialkontrast bei. Ein Nachteil des InLens-Detektors ist jedoch, dass bei diesen Kontrast- und Helligkeitseinstellung, welche auf die Trennung der Aktivmaterialien optimiert wurden, keine Segmentierung der Leitrußphase von der Pore möglich ist. Des Weiteren hat der InLens-Detektor häufiger Probleme durch Aufladungen der Probe, welche an elektrisch schlecht leitfähigen Probenstellen zu einer Verarmung oder Ansammlung von Elektronen führen und so Bildfehler verursachen.

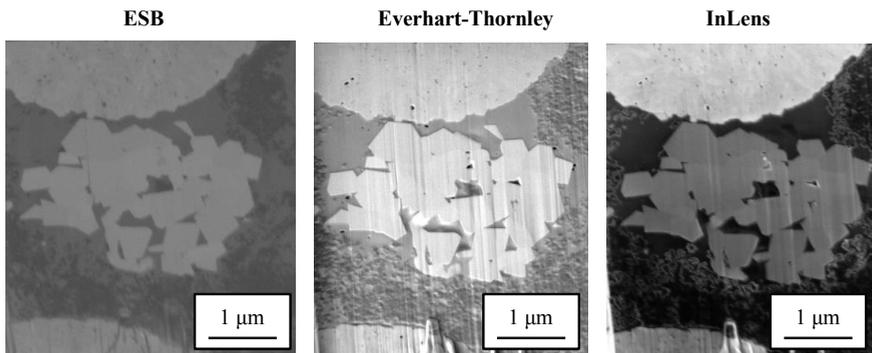


Abbildung 4-48: Aufnahme eines FIB-Schnitts mit unterschiedlichen Detektoren (WD = 5 mm, EHT = 1,3 kV). Links: ESB-Detektor; Mitte: Everhart-Thornley-Detektor; rechts: InLens-Detektor. Zu sehen ist eine Blend-Kathode aus zwei Aktivmaterialien. Im oberen Bildbereich befindet sich ein NMC-Agglomerat und im mittleren Bildbereich ein poröses LMO-Agglomerat. Dazwischen sind die feine Leitrußstruktur und der mit Silikonharz gefüllte Porenraum zu sehen. Der InLens-Detektor erzielt bei diesen Aufnahmeparametern als einziger einen Kontrast zwischen den beiden Aktivmaterialien.

Um eine Segmentierung aller Materialien, also Leitruß, Pore und der unterschiedlichen Aktivmaterialien zu erhalten, wurden in dieser Arbeit die Informationen des InLens- und des Everhart-Thornley-Detektors kombiniert, wie bereits in [132] für SOFC-Kathoden vorgeschlagen.

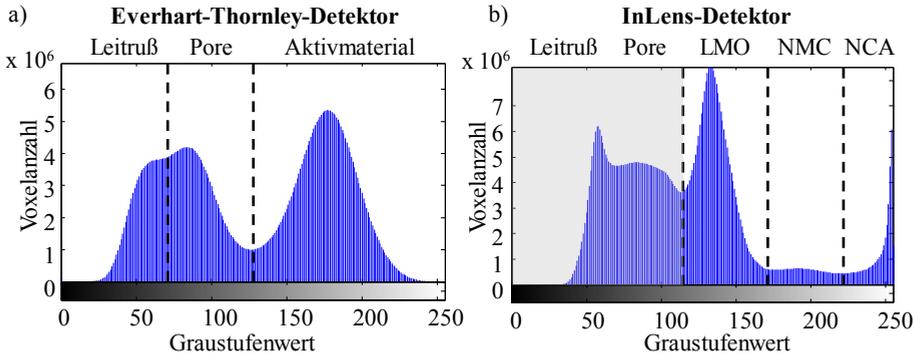


Abbildung 4-49: Histogramm der gesamten 3D-Rekonstruktion der Blend-Kathode mit dem Everhart-Thornley-Detektor (a) und dem InLens-Detektor (b). Im InLens-Detektor lassen sich die drei Aktivmaterialien (LMO, NMC, NCA) anhand ihrer Graustufenwerte trennen, da drei Peaks zu erkennen sind. Im ETD überlagern sich die Peaks zu einem breiten Peak für die gesamte Aktivmaterialphase.

Die Segmentierung ist in Abbildung 4-50 zusammengefasst. Das segmentierte Bild zeigt eine gute Übereinstimmung der einzelnen Phasen mit den Originalbildern.

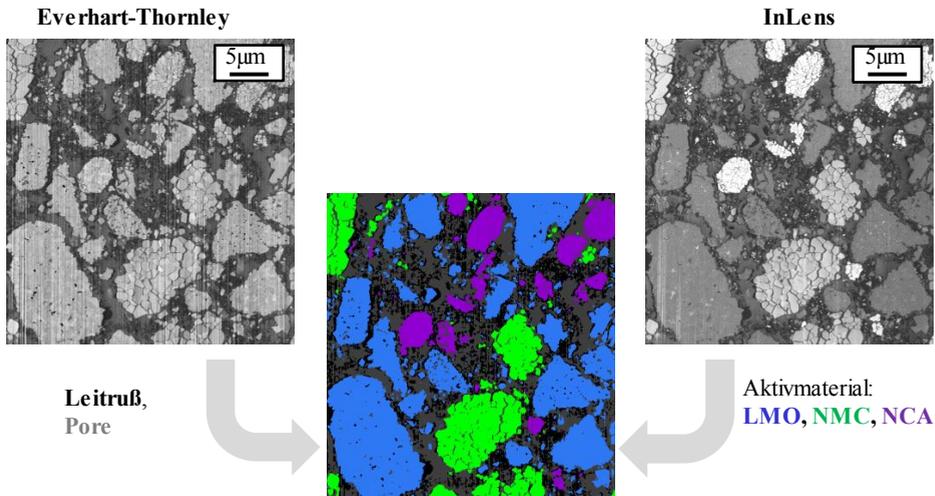


Abbildung 4-50: Vorgehensweise der Segmentierung der Blend-Kathode durch Kombination der Informationen zweier Detektoren. Pore und Leitruß werden im Bild des ETD segmentiert. Die Aktivmaterialphase wird anschließend mit den Grauwert-Informationen des InLens-Detektors in die einzelnen Materialien (LMO, NMC und NCA) unterteilt.

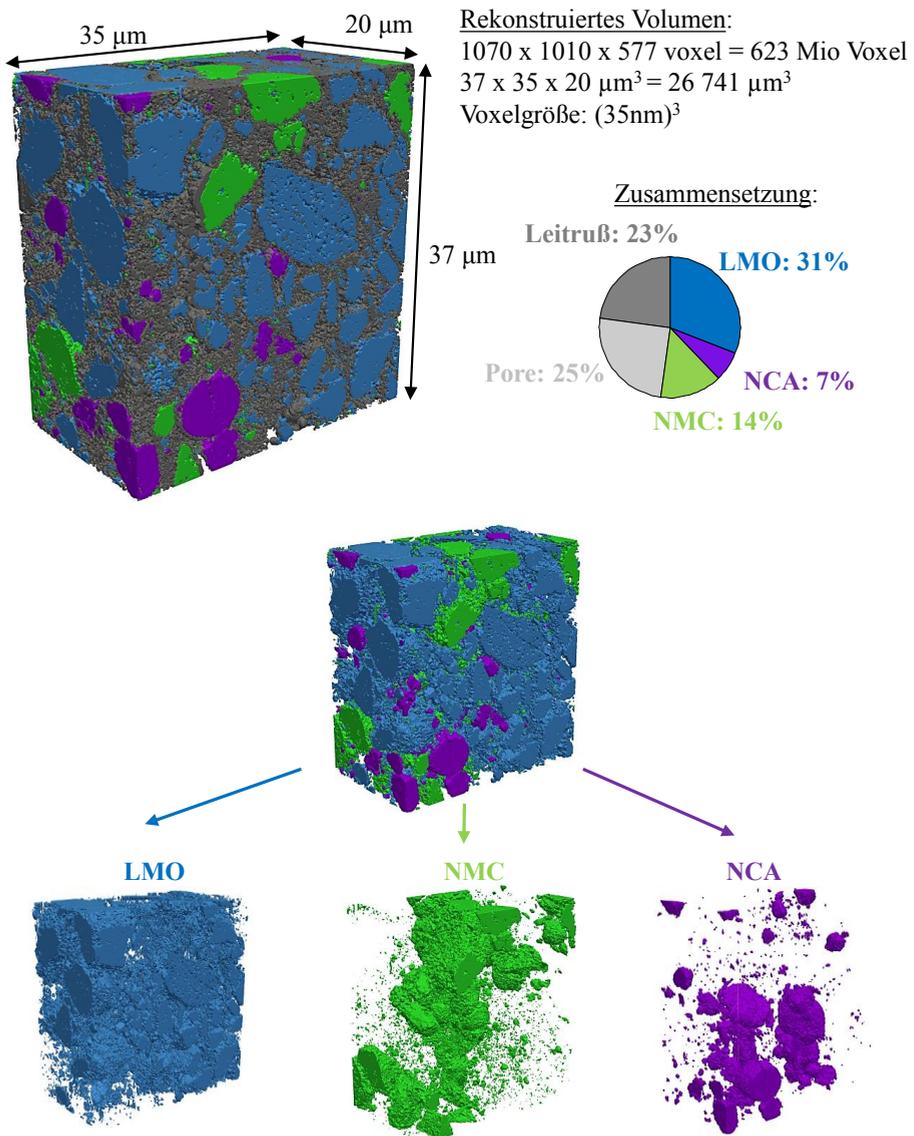


Abbildung 4-51: Ergebnis der 3D-Rekonstruktion der Blend-Kathode mittels FIB/SEM-Tomographie. Oben: 3D-Rekonstruktion mit allen enthaltenen Phasen: LMO (blau), NCA (lila), NMC (grün), Leitruß (dunkelgrau) und Pore (durchsichtig) und zugehörige Rekonstruktionsdaten sowie ermittelte Zusammensetzung. Unten: Einzeldarstellung der gesamten Aktivmaterialphase und der Einzelmaterialien. Mit diesen Ergebnissen können erstmals die Mikrostrukturparameter der einzelnen Aktivmaterialien in der Blend-Kathode ermittelt werden.

Die Vorgehensweise soll am Beispiel eines Dreifach-Blends, bestehend aus LMO, NMC und NCA, vorgestellt werden. Abbildung 4-49 zeigt die Histogramme des ETD (a) und des InLens-Detektors (b). Zunächst müssen die Bilderstapel der beiden Detektoren exakt identisch zugeschnitten und ausgerichtet werden, was mittels ImageJ in Kombination mit Matlab erzielt wurde, indem der gespeicherte Verschiebungsvektor des ersten Bilderstapels auf den zweiten Bilderstapel angewendet wurde [132]. Anschließend wird nun zuerst der Bilderstapel des ETD verwendet, um die Segmentierung von Leitruß, Pore und Aktivmaterialphase vorzunehmen. Danach kann auf Basis der Graustufenwerte des InLens-Detektors die Aktivmaterialphase weiter in die drei Aktivmaterialien LMO, NMC und NCA unterteilt werden. Das Histogramm des InLens-Detektors in Abbildung 4-49 a zeigt drei deutliche Peaks für die drei Aktivmaterialien während im Histogramm des ETD in Abbildung 4-49 b alle drei Aktivmaterialien in einem breiten Peak überlappen. Das hellste Aktivmaterial im InLens-Detektor ist NCA, das mittlere NMC und das dunkelste LMO. Ursache für die unterschiedlichen Graustufenwerte sind, wie oben bereits erläutert, die unterschiedlichen Ordnungszahlen der Materialien: LMO besitzt die niedrigste Ordnungszahl ($Z_{Mn}=25$). NCA hingegen weist mit seinem hohen Nickel-Anteil von 80 % die höchste Ordnungszahl auf ($Z_{Ni}=28$, $Z_{Co}=27$, $Z_{Al}=13$). Hinzu kommen unterschiedliche Leitfähigkeiten und Austrittsarbeiten: NCA weist sowohl die höchste Leitfähigkeit als auch die geringste Austrittsarbeit für Elektronen auf. Diese Zuordnung wurde mittels EDX-Messungen überprüft. Für die Segmentierung wurde ein Algorithmus in Matlab implementiert, welcher zuerst alle zusammenhängenden Partikel detektiert und anschließend auf Basis des Graustufen-Mittelwerts eines gesamten Partikels diesen zu einem Aktivmaterial zuordnet. Die Detektion zusammenhängender Bereiche erfolgte hierbei mit der Matlabfunktion *bwconncomp*, welche zusammenhängende Bereiche in 3D erkennt. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass durch Bildfehler, wie *curtaining*, Rauschen oder Helligkeitsgradienten, ein Partikel fälschlicherweise teilweise zu einem und teilweise zu einem anderen Aktivmaterial zugeordnet wird, was die Mikrostrukturparameter stark verfälschen würde. Nach der automatischen Segmentierung wurde eine manuelle Korrektur einzelner, falsch zugeordneter Partikel durchgeführt.

Das Ergebnis der Rekonstruktion ist in Abbildung 4-51 gezeigt. Aus dieser 3D-Rekonstruktion kann die exakte Zusammensetzung der Kathode bestimmt werden, welche für kommerzielle Kathoden üblicherweise vorab nicht bekannt ist. In einem weiteren Schritt ist es nun möglich, die Mikrostrukturparameter, wie die spezifische Oberflächen und Partikelgrößenverteilungen, für alle drei Aktivmaterialien getrennt zu bestimmen. Dies wäre bei dem Standardverfahren nur für die gesamte Aktivmaterialphase realisierbar, wodurch wichtige Informationen verloren gehen.

Die Partikelgrößenverteilungen der Einzelmaterialien sind in Abbildung 4-52 links zu sehen. Es handelt sich hier um die effektiven Partikelgrößen, welche wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, mittels der Euklid'schen Abstandstransformation ermittelt wurden.

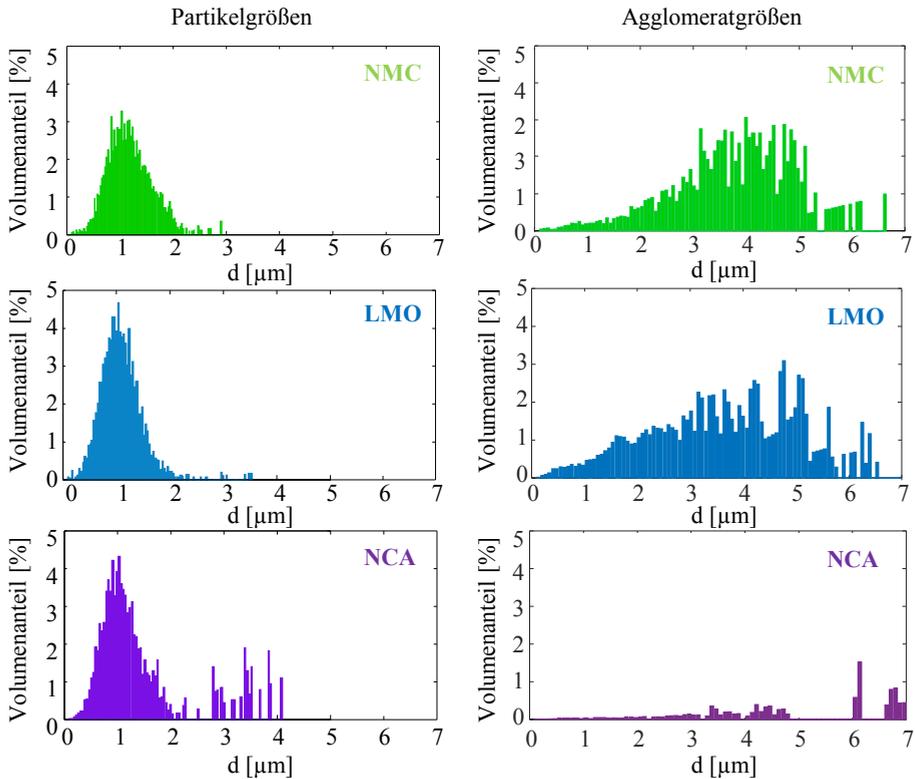


Abbildung 4-52: Aus der 3D-Rekonstruktion berechnete effektive Partikelgrößenverteilung (links) und Agglomeratgrößenverteilung (rechts) der Einzelmaterialien in der Blend-Kathode. Durch die Unterscheidung der einzelnen Aktivmaterialien lassen sich im Gegensatz zur üblichen Vorgehensweise alle drei Materialien getrennt analysieren.

Da alle drei Materialien aus Agglomeraten mit innerer Porosität bestehen, ergibt sich hierbei eine ähnliche Verteilung für die drei getrennt untersuchten Aktivmaterialien. Bei der Berechnung der Partikelgrößenverteilung mittels EDT werden Kugeln mit maximalem Radius in diese Agglomerate gelegt, wobei die Poren innerhalb der Agglomerate diese Kugeln begrenzen. Dadurch kommt es zu einer effektiven Partikelgrößenverteilung, welche sich für alle Materialien hauptsächlich zwischen 0 und 2 μm erstreckt. Für NMC existieren auch vereinzelt größere Werte für die effektive Partikelgröße, da hier auch kompakte Agglomerate ohne innere Poren vorhanden sind. Diese Partikelgrößenverteilung gibt also nicht die reale Partikelgrößenverteilung für das verwendete Pulver wieder, sondern ist ein Maß für die effektiven Transportwege der Lithium-Ionen in der Struktur. Um eine Aussage über die Agglomeratgrößen der einzelnen Materialien zu treffen, wurden anschließend die inneren Poren mittels morphologischer Operationen (*dilate* und *erode* um einen Radius von 3 Voxeln) geschlossen und anschließend erneut die

Partikelgrößenverteilung mittels EDT berechnet (siehe Kapitel 4.1.5). Das Ergebnis ist in Abbildung 4-52 rechts zu sehen. Hier bilden alle drei Materialien Agglomerate bis maximal 7 μm .

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass das hier untersuchte Volumen für eine Aussage über die Agglomeratgrößenverteilung nicht repräsentativ ist, da besonders für Blend-Kathoden noch deutlich größere Volumen untersucht werden müssten.

Die gesamte spezifische aktive Oberfläche der Kathode, also die Oberfläche des Aktivmaterials welche in Kontakt mit dem Elektrolyten ist, ergibt sich zu $a_{\text{act}}=1,87 \text{ 1}/\mu\text{m}$. Diese kann nun weiter unterteilt werden in die aktiven Oberflächen der einzelnen Aktivmaterialien zu $a_{\text{act,LMO}} = 1,21 \text{ 1}/\mu\text{m}$, $a_{\text{act,NMC}}=0,46 \text{ 1}/\mu\text{m}$ und $a_{\text{act,NCA}}=0,20 \text{ 1}/\mu\text{m}$. Das LMO stellt also den größten Anteil an der gesamten aktiven Oberfläche, da es zum einen den größten Materialanteil in der Kathode ausmacht, wie in Abbildung 4-51 gezeigt, und zum anderen durch seine Struktur eine große spezifische Oberfläche pro Volumen ausweist, wie in Kapitel 4.3 bereits festgestellt wurde.

Dieses neue Verfahren zur Ermittlung der Mikrostrukturparameter der Einzelmaterialien in Blend-Kathoden ermöglicht theoretisch eine quantitative Analyse und Modellierung von Blend-Kathoden, welche in der aktuellen Generation von Batterie-Elektroden standardmäßig eingesetzt werden und bildet somit einen wichtigen Schritt für die modellbasierte Optimierung dieser Kathoden. Begrenzend wirkt hier jedoch das rekonstruierte Volumen, welches für eine Analyse von Blend-Kathoden noch deutlich größer sein müsste, als für Reinmaterial-Kathoden. Die dadurch entstehenden Unsicherheiten müssen im Folgenden berücksichtigt werden.

NMC-LMO Blend-Kathode

Nachdem im vorigen Abschnitt eine neue Vorgehensweise zur Mikrostrukturanalyse von Blend-Kathoden vorgestellt wurde, werden hier Ergebnisse von 3D-Rekonstruktionen an Kathoden variierender Zusammensetzung der beiden Aktivmaterialien LMO und NMC ausgewertet. Hierbei standen sowohl Reinmaterial-Kathoden als auch Kathoden der definierten Mischungsverhältnisse LMO:NMC (75:25) und LMO:NMC (25:75) zur Verfügung. Diese wurden speziell für systematische Analysen von Blend-Kathoden aus identischen Ausgangspulvern und unter identischen Produktionsbedingungen hergestellt, was besonders bei der späteren Modellierung der Verlustprozesse von Bedeutung ist, welche in Kapitel 5.6 vorgestellt wird. Abbildung 4-53 zeigt die 3D-Rekonstruktionen der vier Kathoden. Die daraus ermittelten Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst. Die rekonstruierten Volumen sind hier speziell für die Blend-Kathoden zu klein, um zuverlässige absolute Werte zu liefern. Das bestätigt die Aufteilung des Aktivmaterials in den Blend-Kathoden auf NMC und LMO. Die Aufteilung ist bekannt und sollte bei LMO:NMC(75:25) bzw. LMO:NMC(25:75) liegen. Die aus den

3D-Rekonstruktionen ermittelten Aufteilungen weichen mit LMO:NMC(61,7:38,3) bzw. LMO:NMC(34,5:65,5) deutlich von diesen Sollwerten ab, was auf die zu kleinen Volumina zurückzuführen ist.

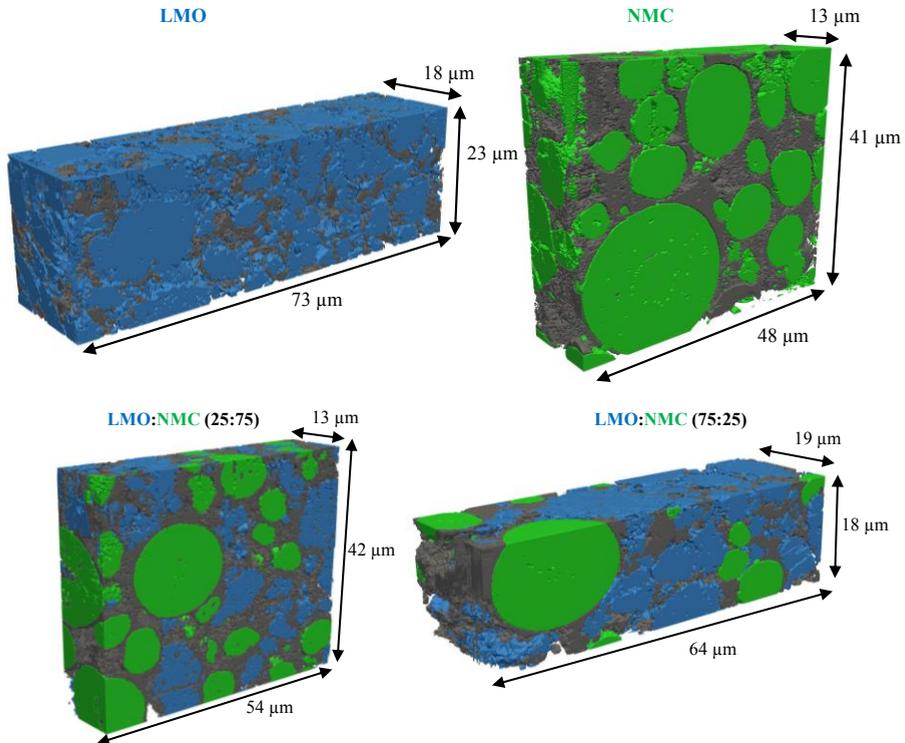


Abbildung 4-53: 3D- Rekonstruktionen von vier Kathoden mit den Aktivmaterialien LMO (links oben), NMC (rechts oben), LMO:NMC(25:75) (links unten) und LMO:NMC(75:25) (rechts unten).

Nichtsdestotrotz lässt sich mit den Rekonstruktionen untersuchen, wie bzw. ob sich die Parameter der Blend-Kathoden aus den Parametern der Reinmaterial-Kathoden ableiten lassen. Hierbei ist von besonderem Interesse, ob sich die aktive Oberfläche der Einzelmaterialien in der Blend-Kathode aus der aktiven Oberfläche in der Reinmaterial-Kathode ermitteln lässt. Ein einfaches Modell besteht in der Annahme, dass sich die aktiven Oberflächen entsprechend ihrer Materialanteile anteilmäßig auf die beiden Aktivmaterialien aufteilen. Diese Annahme soll hier überprüft werden. Für die Kathode mit 34,5 % LMO ergibt sich beispielsweise eine berechnete aktive Oberfläche des LMO von:

$$\frac{x_{\text{LMO in Blend}}}{x_{\text{LMO in Reinmaterial}}} \cdot a_{\text{LMO in Reinmaterial}} = \frac{0,345 \cdot 0,559}{0,53} \cdot 1,91 \frac{1}{\mu\text{m}} = 0,69 \frac{1}{\mu\text{m}} \quad (4-3)$$

Aus der Mikrostrukturrekonstruktion wurde die aktive Oberfläche des LMO in dieser Kathode zu $0,61 \text{ l}/\mu\text{m}$ bestimmt und weicht damit nur leicht vom berechneten Wert ab.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der Mikrostrukturrekonstruktion an NMC- und LMO-Reinmaterial-Kathoden sowie zwei Blend-Kathoden der Zusammensetzungen LMO:NMC (25:75) und LMO:NMC (75:25). In eckigen Klammern sind die erwarteten Werte aus Abschätzungen aus den Reinmaterial-Kathoden gegeben.

Parameter	LMO	LMO:NMC (25:75)	LMO:NMC (75:25)	NMC
Materialanteile [%]				
$x_{AM,ges}$	53,0	55,9	58,1	57,5
davon x_{LMO}	100	34,5 [25]	61,7 [75]	0
davon x_{NMC}	0	65,5 [75]	38,3 [25]	100
x_{CB}	12,3	17,5	16,8	13,6
x_{Pore}	34,7	27,5	27,0	28,9
Spezifische Oberflächen [$l/\mu\text{m}$]				
$a_{act,ges}$	1,91	1,02	1,49	0,70
$a_{act,LMO}$	1,91	0,61 [0,69]	1,28 [1,29]	0
$a_{act,NMC}$	0	0,41 [0,45]	0,21 [0,27]	0,70
Tortuosität				
τ	3,0	3,2	3,6	3,8
Partikelgrößen [μm]				
$d_{av,NMC}$	-	2,4 [2,6]	2,3 [2,6]	2,6
$d_{av,LMO}$	1,7	1,1 [1,7]	1,3 [1,7]	-

Die berechneten Werte sind in Tabelle 4-6 in eckigen Klammern angegeben und stimmen annähernd mit den aus der 3D-Rekonstruktion berechneten Werten überein. Die Abweichungen ergeben sich vermutlich aus Ungenauigkeiten bei der Mikrostrukturanalyse. Da bei diesen speziell angefertigten Kathoden bekannt ist, dass identische Ausgangspulver verwendet wurden, wird außerdem angenommen, dass auch die Partikelgrößenverteilungen der Einzelmaterialien identisch sind. Dies kann ebenfalls annähernd bestätigt werden, wobei die ermittelten durchschnittlichen Partikelgrößen in den Reinmaterial-Kathoden stets etwas größer ausfallen, als die der Blend-Kathoden. Ursache hierfür ist vermutlich ebenfalls das kleine Rekonstruktionsvolumen, welches besonders bei Blend-Kathoden ins Gewicht fällt. So kann die Partikelgröße des LMO in der LMO:NMC(25:75)-Kathode vermutlich nicht ausreichend genau bestimmt werden und wird unterschätzt, da sich nicht genug große LMO-Partikel in dem Volumen befinden. Auch die Werte der Tortuosität ergeben einen sinnvollen Verlauf. Die LMO-Kathode weist die niedrigste und die NMC-Kathode die höchste Tortuosität auf. Die Blend-Kathoden liegen entsprechend

ihrer Anteile dazwischen. Da für die Tortuosität die Leitrußverteilung ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, liegt hier jedoch kein linearer Zusammenhang vor. Die Tortuosität der Blend-Kathode kann also nicht aus den Tortuositäten der Reinmaterial-Kathoden abgeleitet, sondern lediglich eine obere und untere Grenze angegeben werden.

Der so hergeleitete Zusammenhang zwischen den Parametern in den Blend-Kathoden und in den Reinmaterial-Kathoden wird in Kapitel 5.6 für die Modellierung von Blend-Kathoden herangezogen.

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse unterschiedlicher Batteriekathoden vorgestellt. Zunächst wurden zwei unterschiedliche Methoden, die FIB/SEM-Tomographie und die Röntgentomographie gegenübergestellt, wobei sich die FIB/SEM-Tomographie als die besser geeignete Methode herausgestellt hat, da sie höhere Auflösungen ermöglicht. Der Einfluss der Voxelgröße und des Rekonstruktionsvolumens auf die berechneten Mikrostrukturparameter wurde systematisch analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass Auflösung und Volumen bei der FIB/SEM-Tomographie ausreichend sind, um die Materialzusammensetzung und spezifische aktive Oberfläche ausreichend genau zu ermitteln. Abweichungen ergeben sich jedoch bei der Berechnung der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials. Des Weiteren kann die feine Struktur des Leitrußes nicht exakt aufgelöst werden, wodurch auch die Tortuosität der Porenphase beeinflusst wird. Eine Kombination der beiden Methoden FIB/SEM- und Röntgentomographie (korrelative Tomographie) ist zwar möglich und bringt eine minimale Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zur FIB/SEM-Tomographie, welche jedoch den enormen Aufwand in diesem Fall nicht rechtfertigen. Für die weiteren Analysen wurde daraufhin die FIB/SEM-Tomographie verwendet. Hiermit wurden zunächst Kathoden unterschiedlicher Aktivmaterialien verglichen. Anschließend wurde ein Aktivmaterial, das NMC, genauer untersucht. Diese Analysen werden im nächsten Kapitel verwendet, um den Einfluss auf die Kathodenimpedanz systematisch zu analysieren und Materialparameter der untersuchten Aktivmaterialien zu berechnen. Abschließend wurde eine Vorgehensweise vorgestellt, um Blend-Kathoden mittels FIB/SEM-Tomographie analysieren zu können, wobei die einzelnen Aktivmaterialien getrennt detektiert werden können. Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse von Blend-Kathoden werden ebenfalls im nächsten Kapitel herangezogen, um den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung von Blend-Kathoden und deren Impedanz zu analysieren und zu modellieren.

5 Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung

Nachdem im vorigen Kapitel die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse präsentiert wurden, beinhaltet dieses Kapitel die zugehörigen Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Kathoden, welche mit Hilfe der ermittelten Mikrostrukturparameter ausgewertet werden. Die durchgeführten Analysen sind in Tabelle 4-1 auf Seite 68 aufgeführt. Die Kombination aus Mikrostrukturanalysen und elektrochemischen Messungen ermöglicht hierbei eine physikalisch sinnvolle Modellierung der Impedanz und eine Normierung der gemessenen Verlustprozesse auf die Mikrostrukturparameter, wodurch die Ergebnisse allgemein gültig und übertragbar auf andere Kathoden werden.

5.1 Experimentelles

5.1.1 Leerlaufkennlinie

Die Leerlaufkennlinie (engl. open circuit voltage, OCV) beschreibt den Verlauf der Leerlaufspannung einer Batterie oder eine Elektrode in Abhängigkeit vom Ladezustand. Statt des zeitaufwendigen Relaxationsmessverfahrens wurde hier auf eine Messung der Leerlaufkennlinie mit einem kleinen Strom von $C/100$ zurückgegriffen (Konstant-Strom-Messung), bei welchem davon ausgegangen werden kann, dass die auftretenden Überspannungen vernachlässigbar klein sind (siehe Kapitel 2.5).

5.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde in dieser Arbeit an einem Solartron 1470E mit Multistat Software (Scribner) durchgeführt. Die Experimentalzellen befanden sich dabei in einer Klimakammer (Weiss WK1180, Vötsch VT4002), welche standartmäßig auf 25 °C geregelt war. Die Impedanzspektroskopie wurde in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 10 mHz mit einer potentiostatischen Anregung mit der Spannungsamplitude von 10 mV durchgeführt. Hierfür wurde die Zelle zunächst durch fünfmaliges Zyklieren mit einem Strom von $C/3$ formiert, anschließend vollgeladen und daraufhin bis zu einer definierten Spannung entladen. Vor Durchführung der Impedanzspektroskopie wurde die Zelle dann fünf Stunden bei konstanter Spannung betrieben, um ein stabiles System im Gleichgewicht zu garantieren.

Die Definition dieser Spannung erfolgte dabei über die Leerlaufkennlinie, mit welcher der zugehörige SOC bestimmt wurde.

5.1.3 Experimentalzellen

Zur Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung wurden Experimentalzellen mit der jeweils zu untersuchenden Kathode als Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode aus metallischem Lithium aufgebaut, um ausreichend Lithium in der Zelle sicherzustellen. Als Elektrolyt würde 1 Mol/Liter LiPF_6 in EC:DMC (1:1) mit einer Zugabe von 2 vol% Vinylencarbonat (VC) verwendet, welches bei Messungen an NMC-Kathoden deutlich die Selbstentladung begrenzt, die Deckschichtbildung stabilisiert und damit die Alterung reduziert [137]. Da auch bei anderen Elektroden keine negativen Auswirkungen zu erwarten sind, wurde dieser Elektrolyt standartmäßig verwendet.

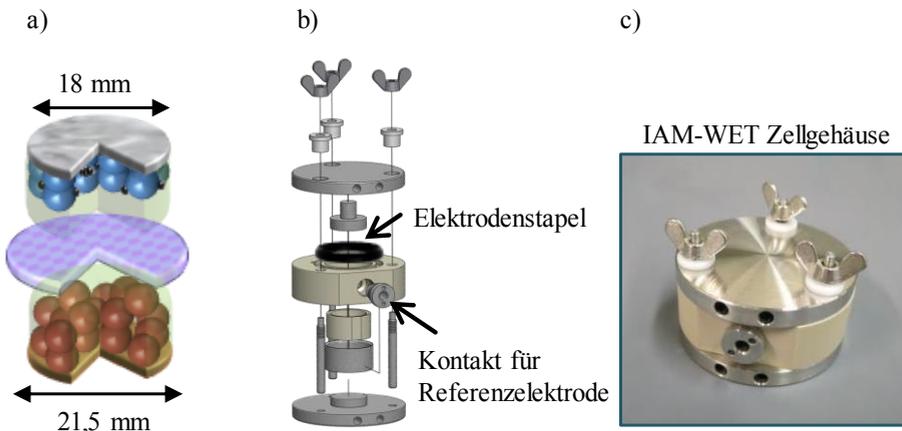


Abbildung 5-1: Drei-Elektroden-Setup mit LTO-beschichtetem Aluminium-Netz als Referenzelektrode: a) Elektrodenkonfiguration: Die Referenzelektrode ($d=21,5$ mm) ist symmetrisch zwischen zwei Separatoren zwischen Anode und Kathode ($d=18$ mm) platziert. b) Skizze aus [138] und c) Foto des institutseigenen Experimentalzellgehäuses für Messungen mit Referenzelektrode.

Abbildung 5-1 zeigt das am IAM-WET entwickelte Experimentalzellgehäuse (b+c) und die entsprechende Elektrodenkonfiguration (a). Die Referenzelektrode, ein LTO-beschichtetes Aluminium-Netz, wird zwischen vier Separatoren der Dicke $235 \mu\text{m}$ (zwei auf jeder Seite) symmetrisch zwischen Arbeits- und Gegenelektrode platziert. Arbeits- und Gegenelektrode werden über den Deckel bzw. Boden des Gehäuses aus Edelstahl kontaktiert, während die Referenzelektrode über einen Edelstahlring in Verbindung mit einem Referenzkontakt in der Mitte kontaktiert wird. Um diese Kontaktierung zu ermöglichen ohne

einen Kurzschluss zu erzeugen, ist die Referenzelektrode mit 21,5 mm Durchmesser etwas größer als Arbeits- und Gegenelektrode mit 18 mm Durchmesser und wird durch das isolierende PEEK (Polyetheretherketon)-Mittelteil bzw. die PEEK-Hülse von diesen getrennt. Dichtungsringe aus FFKM (Perfluorkautschuk) an Deckel und Boden sowie am Referenzkontakt dichten den Kathodenstapel nach außen gegen Luft ab.

Dieses Setup ermöglicht die Messung der Verlustprozesse der Arbeitselektrode ohne Einfluss der Gegenelektrode. Es wurde speziell für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie optimiert und stellt durch den symmetrischen Aufbau und die netzförmige Referenzelektrode zuverlässige Messergebnisse sicher, wie in Anhang A ausführlich dargelegt wird.

5.2 Vorgehensweise bei der Mikrostrukturanalyse-gestützten Impedanz-Modellierung

Ziel dieses Kapitels ist die Aufstellung und Parametrierung eines Kettenleitermodells, welches den Zusammenhang zwischen den Verlustprozessen und der Mikrostruktur einer Kathode korrekt wiedergibt und auf beliebige Kathodenstrukturen anwendbar ist. Dies ist nur möglich, indem die Informationen aus der Mikrostrukturanalyse in die Impedanzmodellierung mit einbezogen werden. Die Vorgehensweise hierbei wird im Folgenden als Mikrostrukturanalyse-gestützte Impedanz-Modellierung bezeichnet. Gemeint ist damit die vorab Bestimmung einzelner Modellparameter mit Hilfe der ermittelten Mikrostrukturparameter, um ein robusteres Fit-Ergebnis zu erhalten. Im nächsten Schritt lassen sich die ermittelten Parameter der Verlustprozesse auf die Mikrostrukturparameter normieren, wodurch Materialparameter der Kathoden ermittelt werden können, was die Ergebnisse auf beliebige Kathodenstrukturen übertragbar macht.

Abbildung 5-2 zeigt die Vorgehensweise: Zunächst wird die elektronische Leitfähigkeit der Kathode vermessen (siehe Kapitel 2.5) und eine Mikrostrukturanalyse mittels FIB/SEM-Tomographie durchgeführt (siehe Kapitel 5.1). Diese Messungen liefern unter anderem die Parameter Tortuosität τ , Porosität ϵ und effektive, elektronische Leitfähigkeit σ_{el} . Zusätzlich wird die Dicke der Aktivmaterialschicht L im REM ausgemessen. Anschließend werden die Verlustprozesse in der Kathode mittels EIS vermessen. Für eine quantitative Auswertung der Verlustprozesse werden die Impedanzspektren mit Hilfe des Kettenleitermodells angefitet. Dabei werden die Parameter aus der Leitfähigkeitsmessung und Mikrostrukturanalyse genutzt, um den elektronischen und ionischen Pfad des Kettenleitermodells zu parametrieren, wie in Abbildung 2-23 in Kapitel 2.7.1 gezeigt.

Diese werden also beim Fit vorab berechnet und nicht mit angefitet, was die Anzahl variabler Modell-Parameter reduziert.

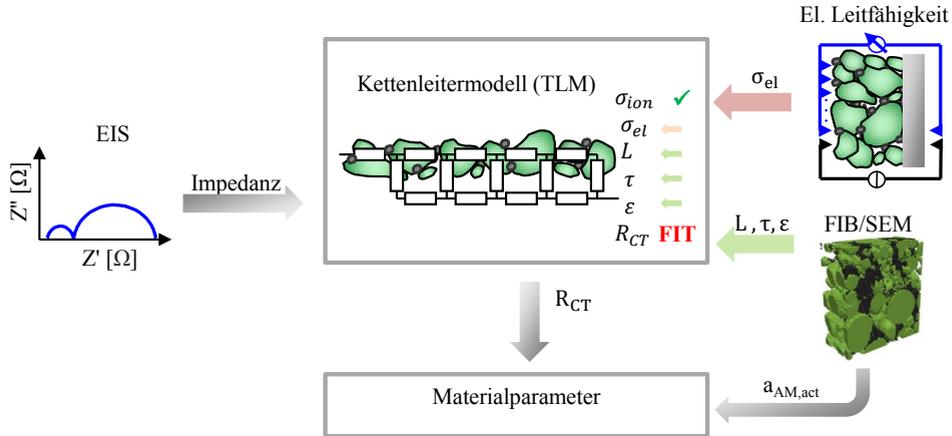


Abbildung 5-2: Vorgehensweise bei der Mikrostrukturanalyse-gestützten Impedanzmodellierung: Die Verlustprozesse in der Kathode werden mittels EIS gemessen und mit Hilfe des Kettenleitermodells modelliert. Für die Parametrierung werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung und der Mikrostrukturanalyse verwendet. Aus den Parametern der Verlustprozesse, welche sich aus dem Modell-Fit ergeben, lassen sich zusammen mit den Mikrostrukturparametern relevante Materialparameter des Kathodenmaterials ermitteln.

Als Ergebnis des Fits erhält man den Ladungstransferwiderstand der Kathode. Durch Normierung dieses absoluten Ladungstransferwiderstandes R_{CT} auf die aktive Oberfläche a_{act} , welche ebenfalls bei der Mikrostrukturanalyse bestimmt wurde, lässt sich der flächenspezifische Ladungstransferwiderstand r_{CT} berechnen.

Diese Vorgehensweise ist notwendig, um zuverlässige Werte für die Verlustprozesse zu erhalten. Wie bereits in [15] für SOFC-Anoden gezeigt wurde, ergibt der CNLS-Fit mittels Kettenleitermodell ohne Berechnung fester Parameter keine zuverlässigen Ergebnisse, da die Verlustprozesse stark überlappen und sich somit gegenseitig kompensieren können. Die Vorgehensweise ermöglicht außerdem eine Quantifizierung und Normierung der erhaltenen Parameter. Dadurch lassen sich materialspezifische Eigenschaften sowie der Einfluss der Mikrostruktur auf die Zellperformance analysieren, wobei erstmals auch Blend-Kathoden berücksichtigt werden können (siehe Kapitel 5.6). Außerdem werden die Ergebnisse übertragbar und vergleichbar mit Studien anderer Gruppen.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise beispielhaft an einer NMC-Kathode gezeigt (NMC_1 aus Kapitel 4.4). Abbildung 5-3 a zeigt das Impedanzspektrum, gemessen im Drei-Elektroden-Setup mit LTO-Netz-Referenzelektrode (siehe Kapitel 5.1). Es werden

dabei ausschließlich die Verlustprozesse in der Kathode gemessen, ohne Einfluss der Gegenelektrode. Um eine bessere Trennung der Verlustprozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten zu erhalten, bietet die DRT in Abbildung 5-3 b eine andere Darstellungsform der Verlustprozesse. Die Zuordnung der Verlustprozesse im Impedanzspektrum beziehungsweise der DRT ist bereits aus früheren Arbeiten am IAM-WET bekannt [61,139] und ebenfalls in Abbildung 5-3 zu sehen: Der Kontaktwiderstand zwischen Ableiter und Aktivmaterial ist in diesem Beispiel sehr klein und findet bei hohen Frequenzen zwischen 10^4 und 10^5 Hz statt. Die Transportvorgänge der Lithium-Ionen im Elektrolyten und der Elektronen im Aktivmaterial besitzen beide mittlere Zeitkonstanten mit charakteristischen Frequenzen von 10^2 bis 10^4 Hz. Der Ladungstransfer beim Ein- bzw. Ausbau von Lithium-Ionen in bzw. aus dem Aktivmaterial findet im Frequenzbereich von 10^0 bis 10^2 Hz statt und bildet in diesem Beispiel den größten Verlustprozess. Ab ca. 1 Hz steigt der Imaginärteil des Spektrums stark an, wodurch es zu einem „Abknicken“ kommt. Ab dieser Frequenz dominiert das kapazitive Verhalten der Kathode. Das bedeutet, durch die differentielle Kapazität der Kathode und Diffusionsprozesse steigt der Imaginärteil. Die Messmethode der EIS eignet sich nicht für die Analyse niedriger Frequenzen, da durch lange Messzeiten die Bedingungen der Zeitinvarianz und Linearität nicht erfüllt sind. Für die Analyse der Verlustprozesse im niederfrequenten Bereich, welche hauptsächlich Diffusionsprozesse darstellen, werden andere Messmethoden und Modellierungsansätze benötigt, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden. In der DRT ist dieser Bereich daher grau hinterlegt, da er nicht ausgewertet wird.

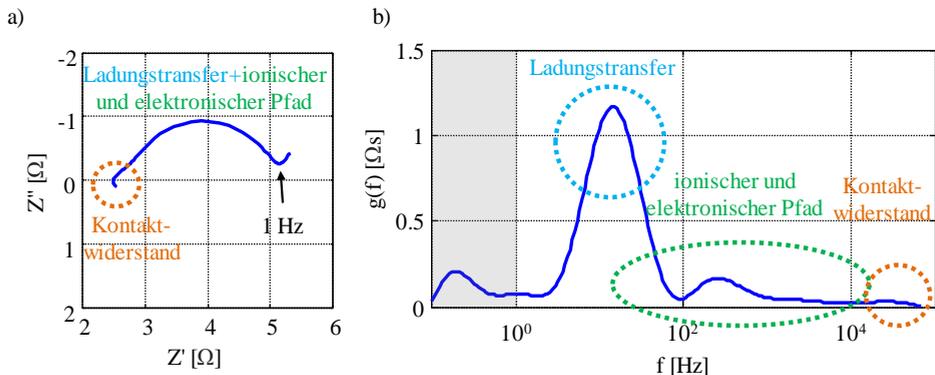


Abbildung 5-3: a) Nyquist-Plot und b) zugehörige DRT (rechts) der Impedanz einer NMC-Kathode für Lithium-Ionen Batterien gemessen im Drei-Elektroden-Setup mit Referenzelektrode und Zuordnung der Verlustprozesse.

Die gemessene Impedanz soll nun mit dem Kettenleitermodell (siehe Abbildung 2-23 in Kapitel 2.7.1) angefitzt werden, wobei wie erläutert die Mikrostrukturparameter genutzt

werden, um einen physikalisch sinnvollen Fit zu ermöglichen. Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse wurden in Kapitel 4.4 bereits vorgestellt. Die relevanten Parameter sind in Abbildung 5-4 nochmal aufgeführt. Aus der elektronischen Leitfähigkeit der Kathode, welche am Leitfähigkeitsmessstand bestimmt wurde, ergibt sich der Widerstand des elektronischen Pfades von $R_{el} = 0,005 \Omega$. Der ionische Pfad berechnet sich aus Tortuosität, Porosität und ionischer Leitfähigkeit zu $R_{ion} = 0,69 \Omega$. Diese Werte werden beim Fit festgehalten. Der resultierende Fit in Abbildung 5-4 zeigt gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Impedanzspektrum, was für die Gültigkeit der ermittelten Mikrostrukturparameter sowie des Modellansatzes spricht. Ergebnis des Fits ist der Widerstand des Ladungstransferprozesses. Dieser ist von besonderem Interesse in Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Kathode und den Vergleich verschiedener Aktivmaterialien.

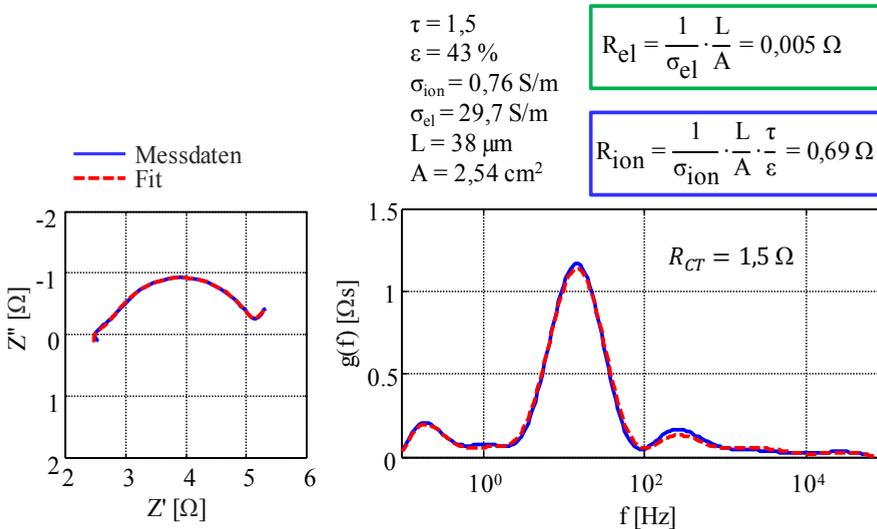


Abbildung 5-4: Fit des Impedanzspektrums in Nyquist-Plot und DRT mit den Parametern für den Widerstand des elektronischen (R_{el}) und ionischen Pfades (R_{ion}) als feste Modellparameter, welche aus den Mikrostrukturdaten berechnet wurde. Messung und Fit stimmen gut überein. Der Parameter für den Ladungstransferwiderstand kann durch den Fit zu $1,5 \Omega$ bestimmt werden.

Fehlerabschätzung

Wie in Kapitel 4.2 ausführlich behandelt, kann es bei der Berechnung der Mikrostrukturparameter zu Abweichungen durch ein zu kleines rekonstruiertes Volumen oder eine zu geringe Auflösung kommen. Auch die Leitfähigkeitsmessung ist in ihrer Genauigkeit beschränkt. Die Auswirkungen von Abweichungen der Mikrostrukturparameter auf die Fit-Ergebnisse der Impedanzspektren sollen im Folgenden diskutiert werden.

Zunächst wurden die Parameter der Tortuosität τ und der Porosität ε geändert. Dabei wurde von dem „worst case“ ausgegangen, bei welchem die Tortuosität zu hoch berechnet wird und die Porosität zu niedrig. Die Werte wurden zu $\tau = 3$ statt 1,5 und $\varepsilon = 50\%$ statt 43% geändert. Dadurch ergibt sich ein ionischer Widerstand von $R_{\text{ion}} = 1,18 \Omega$ statt $0,69 \Omega$. Das resultierende Fit-Ergebnis mit geänderten Werten ist in Abbildung 5-5 zu sehen. Es ergeben sich starke Abweichungen zwischen Fit und Messung. Eine hinreichend gute Anpassung des Modells an die Messwerte ist alleine durch eine Änderung der freien Modellparameter (Parameter des Ladungstransferwiderstandes) nicht mehr möglich. Außerdem erhält man durch den CNLS-Fit einen anderen Wert für den Ladungstransferwiderstand. Da der ionische Pfad nun bei einem größeren Wert festgehalten wird, ergibt der Fit einen kleineren Wert für den Ladungstransferwiderstand von $1,2 \Omega$ statt $1,5 \Omega$. Diese verhalten sich also gegenläufig, da ein Teil des Ladungstransferwiderstandes fälschlicherweise zum ionischen Pfad dazugezählt wird.

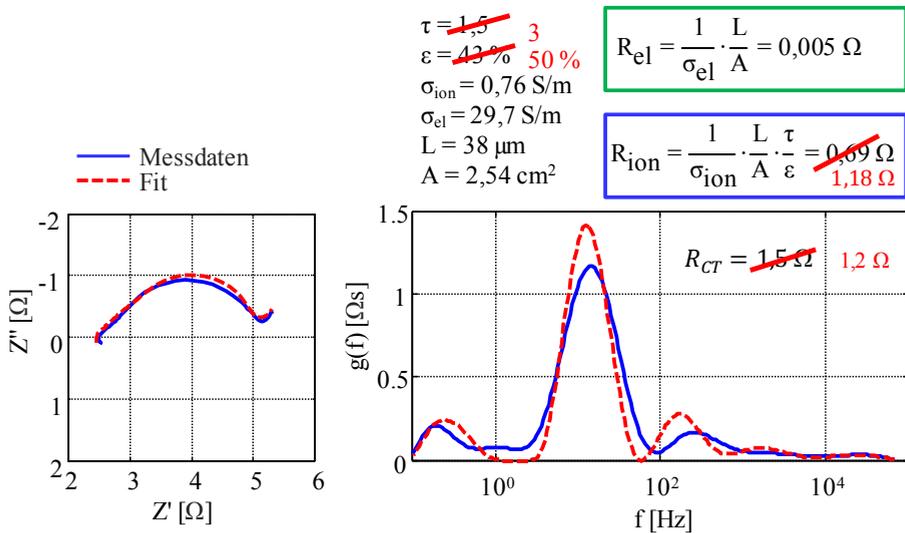


Abbildung 5-5: Fit des Impedanzspektrums in Nyquist-Plot und DRT mit geänderten Parametern für den Widerstand des elektronischen (R_{el}) und ionischen Pfades (R_{ion}). Durch Änderung der Parameter wird der Fit deutlich schlechter und ein anderer Ladungstransferwiderstand wird ermittelt.

Dieses Experiment zeigt den großen Einfluss der Mikrostrukturparameter auf das Fit-Ergebnis. Durch die vorgestellte Vorgehensweise der Mikrostruktur-gestützten Impedanzanalyse lassen sich also zum einen die Mikrostrukturparameter validieren und zum anderen ein robusteres Fit-Ergebnis erzielen. Die Sensibilität des relevanten Parameters R_{CT} ist nichtsdestotrotz vergleichsweise gering. Obwohl die Parameter τ und ε extrem

verändert wurden (vergleiche Kapitel 4.2.1 und 4.2.2), ergibt sich hier nur eine Abweichung von $0,3 \Omega$. Auch bei der vorgestellten Methode der Leitfähigkeitsmessung kann es zu Abweichungen kommen, wie in Kapitel 2.5 diskutiert. Diese treten besonders für Kathoden mit sehr hohen Leitfähigkeiten auf. Da der elektronische Widerstand in diesem Fall jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner ist, als der ionische Widerstand, wirken sich diese Abweichungen kaum auf das Fit-Ergebnis aus. Insgesamt kann also von einer Abweichung des ermittelten R_{CT} von maximal 20 % ausgegangen werden.

In den folgenden Kapiteln soll der Einfluss der Mikrostrukturparameter auf die Zellimpedanz und –performance systematisch analysiert werden. Hierzu ist es sinnvoll zunächst nur einzelne Parameter zu variieren und die anderen konstant zu halten. In Frage kommen hier die Schichtdicke der Aktivmaterialschicht, die Partikelgröße des Aktivmaterials, die Zusammensetzung, sprich Porosität, Leitruß- und Aktivmaterialanteil, sowie das Aktivmaterial selbst, wie in Abbildung 5-6 zusammengefasst.

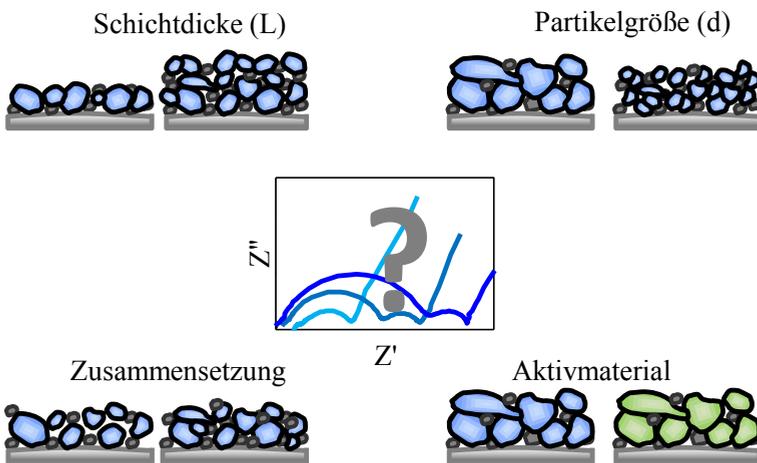


Abbildung 5-6: Übersicht über Mikrostrukturparameter einer Kathode: Schichtdicke, Partikelgröße, Zusammensetzung aus Leitruß, Aktivmaterial und Pore sowie des Aktivmaterials selbst unterscheiden sich von Kathode zu Kathode und beeinflussen deren Performance.

Da bei kommerziell erhältlichen Zellen keine Informationen zu genauer Zusammensetzung, Schichtdicke und Partikelgröße der Elektroden vorliegen, wurden in dieser Arbeit zunächst Analysen an speziell hierfür hergestellten NMC-Elektroden mit variierender Schichtdicke und sonst konstanten Mikrostrukturparametern durchgeführt (Kapitel 5.3). Anschließend wurden Kathoden aus kommerziell erhältlichen Batterien extrahiert und mittels Mikrostrukturanalyse und Impedanzmessungen untersucht, wodurch umfangreiche Mikrostrukturvariationen analysiert werden konnten (Kapitel 5.4). Hierbei wurden

zunächst ebenfalls nur Kathoden des Aktivmaterials NMC analysiert. Diese Messungen dienen der Validierung des Modells und der Bestimmung von Materialparametern für das untersuchte NMC. Anschließend wurden die Untersuchungen auf weitere Aktivmaterialien ausgeweitet (Kapitel 5.5) und abschließend eine Modellerweiterung zur Berücksichtigung von Blend-Kathoden durchgeführt (Kapitel 5.6).

5.3 NMC-Kathoden identischer Mikrostruktur mit variierender Schichtdicke

Dieser Abschnitt zeigt die Ergebnisse von speziell für diese Arbeit hergestellten NMC-Kathoden mit der nickelreichen Stöchiometrie $\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$, welche identische Mikrostrukturparameter mit variierender Schichtdicke aufweisen.

Die Mikrostrukturparameter der Kathoden waren zum Teil aus der Herstellung bekannt und wurden anhand zweier Schichtdicken mittels FIB/SEM-Tomographie überprüft (siehe Kapitel 4.4: NMC_3 und NMC_4). Tortuosität und aktive Oberfläche, welche nicht ohne Mikrostrukturanalyse zugänglich sind, wurden ebenfalls mittels FIB/SEM-Tomographie bestimmt und für alle Proben als konstant angenommen, da die beiden Stichproben hier gute Übereinstimmung zeigten.

Für die in diesem Kapitel untersuchten Kathoden des Aktivmaterials NMC wurden somit folgende Parameter als konstant angenommen:

$$\tau = 2$$

$$\varepsilon = 37 \%$$

$$a_{\text{act}} = 0,6 \text{ l}/\mu\text{m}$$

$$L = 50 \mu\text{m} / 100 \mu\text{m} / 150 \mu\text{m}$$

Für die folgenden Untersuchungen wurden alle Messungen bei einem SOC von 50 % durchgeführt. Der SOC 50 bezieht sich hier auf die gesamte Leerlaufkennlinie einer NMC-Kathode, welche sich über den Spannungsbereich von 3 V bis 4,6 V erstreckt. Dieser weite Spannungsbereich wird im Betrieb nicht genutzt, da hohe Spannungen von über 4,3 V zu starker Alterung führen. Für eine Bestimmung des Ladezustandes ist es aber in diesem Fall notwendig sich an der gesamten Kennlinie zu orientieren und so einen absoluten Wert für den SOC 50 zu erhalten, welcher für NMC einer Spannung von 3,92 V entspricht (siehe Abbildung 5-7). Dieser SOC entspricht demnach einer Lithiumkonzentration im Aktivmaterialgitter von 50 %. In diesem Arbeitspunkt ändern sich die Größen der Verlustprozesse des Ladungstransferprozesses am geringsten bei kleinen Auslenkungen um den Arbeitspunkt, weshalb er am besten für die folgenden Untersu-

chungen geeignet ist (siehe Abbildung 2-14 a in Kapitel 2.4). In den Randbereichen der Kennlinie, also bei annähernd voll besetztem bzw. leerem Gitter, steigen die Verlustprozesse des Ladungstransfers hingegen stark an.

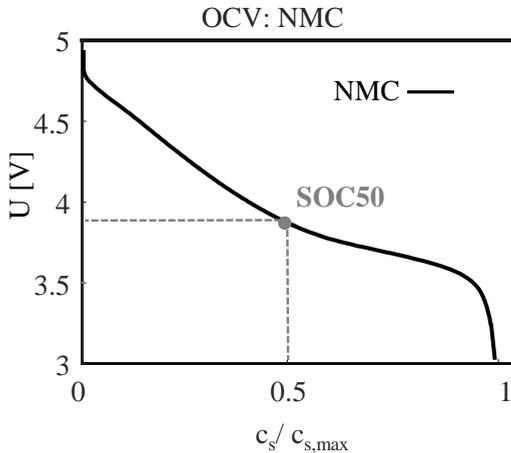


Abbildung 5-7: Definition des absoluten SOC 50. Unabhängig vom Spannungsfenster für den Betrieb der Kathode wird diese zur Definition des absoluten SOC einmal komplett entladen und geladen, also bis die Spannungskurve in eine Sättigung (steile Flanke) läuft.

Abbildung 5-8 zeigt das Ergebnis der EIS (a) der drei Kathoden unterschiedlicher Schichtdicke bei SOC 50 und 25 °C und die zugehörige DRT (b). Zunächst fällt auf, dass der Kontaktwiderstand zwischen 10^4 und 10^5 Hz mit steigender Schichtdicke deutlich ansteigt, was nicht vermutet wird, da dieser unabhängig von der Schichtdicke sein sollte. Der Einfluss der Schichtdicke auf die Verlustprozesse des Ladungstransferprozesses und des Ionentransports in der porösen Kathode ist nur schwer zu erkennen. Auf den ersten Blick ist im Nyquist-Plot und auch in der DRT in Abbildung 5-8 im Frequenzbereich von 10^0 Hz bis 10^4 Hz kein eindeutiger Unterschied zwischen den drei Kathoden mit deutlich unterschiedlicher Schichtdicke zu erkennen. Bei genauer Betrachtung ist jedoch zu erkennen, dass die kleineren Nebenpeaks bei ca. 10^3 Hz für dickere Aktivmaterialschichten etwas größer sind, als für dünne Schichtdicken. Wie im vorigen Kapitel gezeigt, überlappen die Peaks für Ionentransport und Ladungstransfer in der DRT zum Teil. In diesem Beispiel führt eine höhere Schichtdicke zu einem größeren Widerstand des ionischen Pfades, da der Transportweg entlang der Schichtdicke der Kathode länger wird. Gleichzeitig steigt die aktive Oberfläche der Kathode mit steigender Schichtdicke. Dadurch sinkt wiederum der Widerstand des Ladungstransferprozesses. Da gleichzeitig der Widerstand des ionischen Pfades steigt und der Widerstand des Ladungstransfers sinkt, welche ähnliche Zeitkonstanten haben, sind die Änderungen in der DRT nur schwer zu sehen.

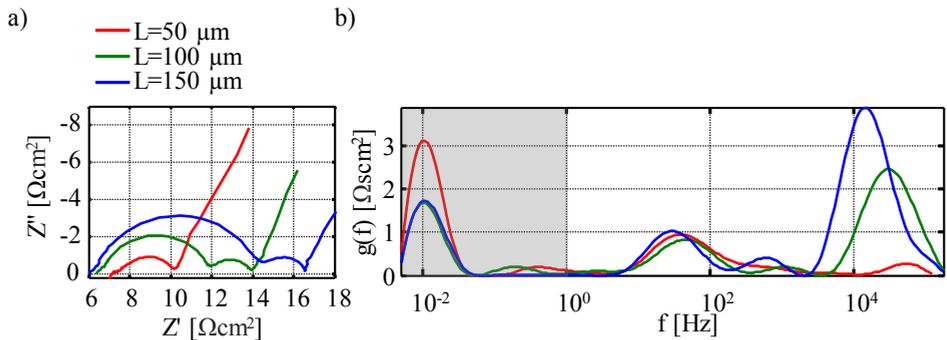


Abbildung 5-8: a) Impedanzspektrum und b) DRT (SOC 50, 25 °C) dreier NMC-Kathoden mit identischen Mikrostrukturparametern abgesehen von der variierenden Schichtdicke.

Um eine quantitative Auswertung der Verlustprozesse zu ermöglichen, wurden die gemessenen Spektren, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, unter Einbeziehung der Mikrostrukturparameter mit dem Kettenleitermodell und einem seriellen RQ-Element angefitet. Als Ergebnis erhält man die Widerstände der einzelnen Verlustprozesse in Abhängigkeit von der Schichtdicke, welche in Abbildung 5-9 gezeigt sind. Hier wurden jeweils vier Kathoden identischer Schichtdicke vermessen und der Mittelwert der Parameter ausgewertet um leichte Schwankungen im Herstellungsprozess auszugleichen. Abbildung 5-9 zeigt die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Widerstände in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

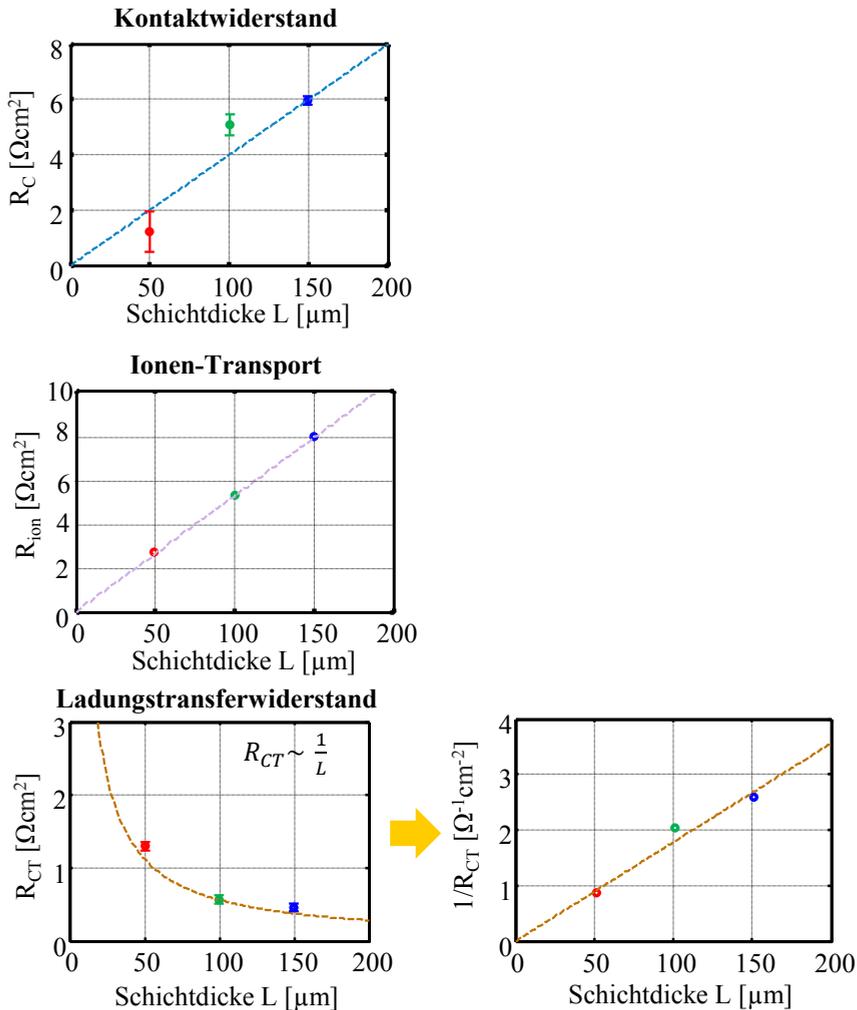


Abbildung 5-9: Abhängigkeit der Verlustprozesse Kontaktwiderstand R_C (oben), ionischer Widerstand R_{ion} (Mitte) und Ladungstransferwiderstand R_{CT} (unten) von der Schichtdicke ermittelt über einen Fit mit dem Kettenleitermodell (Mittelwert und Standardabweichung aus vier Zellen). Alle Parameter sind auf die geometrische Zellfläche normiert.

Der Kontaktwiderstand (Abbildung 5-9 oben) steigt annähernd linear mit der Schichtdicke. Der Kontakt zwischen Aktivmaterial und Ableiter sollte jedoch theoretisch unabhängig von der Schichtdicke sein. Um die Ergebnisse zu überprüfen, werden sie mit den Ergebnissen des Leitfähigkeitsmessstandes (siehe Kapitel 2.5) verglichen. Dabei ergeben sich die in Tabelle 5-1 zusammengefassten Ergebnisse.

Tabelle 5-1: Kontaktwiderstände aus dem Fit der Impedanzmessung und aus der Leitfähigkeitsmessung der Kathoden.

Schichtdicke [μm]	50	100	150
R_C aus EIS [Ωcm^2]	1,31	4,90	5,96
R_C aus Leitfähigkeitsmessung [Ωcm^2]	0,61	0,64	0,83
Differenz [Ωcm^2]	0,70	4,26	5,13

Die am Leitfähigkeitsmessstand ermittelten Kontaktwiderstände sind für alle Schichtdicken deutlich geringer, als die aus dem Fit der Impedanzmessung erhaltenen Werte. Eine mögliche Ursache hierfür ist der Einfluss des Elektrolyten, da der Kontaktwiderstand am Leitfähigkeitsmessstand im trockenen Zustand und bei der Impedanzmessung inklusive Elektrolyt gemessen wird. Die Ursache des linearen Anstiegs des Kontaktwiderstandes aus den EIS-Messungen kann hierdurch nicht geklärt werden. Als mögliche Ursache kommt hier der Einfluss unterschiedlicher Kalandrierdrücke in Frage. Somit müsste sich jedoch auch die Tortuosität und Porosität der Kathoden unterscheiden, was hier nicht der Fall ist. Einen weiteren Einfluss haben eventuell Kontaktwiderstände zwischen zwei Aktivmaterialpartikeln, welche bisher nicht im Modell berücksichtigt wurden. Diese würden sich allerdings auf den elektronischen Pfad im Kettenleiter auswirken. Der lineare Anstieg des in der DRT beobachteten hochfrequenten Prozesses ist damit nicht zu erklären. Als mögliche Ursache kommt auch ein erhöhter Widerstand zwischen Kontaktstempel und Ableiter im Experimentalzellgehäuse in Frage. Dafür spricht auch die relativ hohe Standardabweichung des Kontaktwiderstandes besonders bei der dünnsten Schicht, welche durch Schwankungen der Experimentalzellgehäuse zu erklären wäre. Für eine abschließende Klärung der Ursache, wären hier weitere Messungen an Kathoden unterschiedlicher Schichtdicke mit bekannten Herstellungsparametern notwendig. Da der Kontaktwiderstand jedoch nicht direkt von den Material-eigenschaften und der Mikrostruktur der Kathode abhängt, sondern hauptsächlich von den Herstellungsparametern, spielt er in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle und soll hier nicht weiter untersucht werden.

Der Widerstand des Ionentransports in der porösen Struktur (Abbildung 5-9 Mitte) wurde aus den Mikrostrukturparametern τ und ϵ , welche für alle Kathoden identisch sind, und der Schichtdicke L berechnet und verhält sich daher exakt linear zur Schichtdicke des Aktivmaterials und weist keine Standardabweichung auf. Der Ladungstransferwiderstand (Abbildung 5-9 unten) ergibt sich als Ergebnis des Impedanzfits und weist eine geringe Standardabweichung auf. Er verhält sich antiproportional zur Schichtdicke, was die Auftragung des inversen Widerstandes über der Schichtdicke bestätigt. Ursache hierfür ist der lineare Anstieg der aktiven Oberfläche mit der Schichtdicke.

Mit Hilfe der ermittelten Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke und den jeweiligen Verlustprozessen lässt sich frequenzabhängig die Aufteilung der Verlustprozesse bestimmen. Hierbei ist zu beachten, dass diese Betrachtung nur für Frequenzen über 1 Hz gültig sind, da bei niedrigen Frequenzen zusätzlich Diffusionsverluste im Festkörper und Elektrolyten berücksichtigt werden müssen, welche im Modell nicht enthalten sind.

Abbildung 5-10 zeigt beispielhaft den Verlauf des Realteils der Impedanz über der Schichtdicke für eine Frequenz von 1 Hz. Zusätzlich ist die Aufteilung auf die einzelnen Verlustprozesse gezeigt.

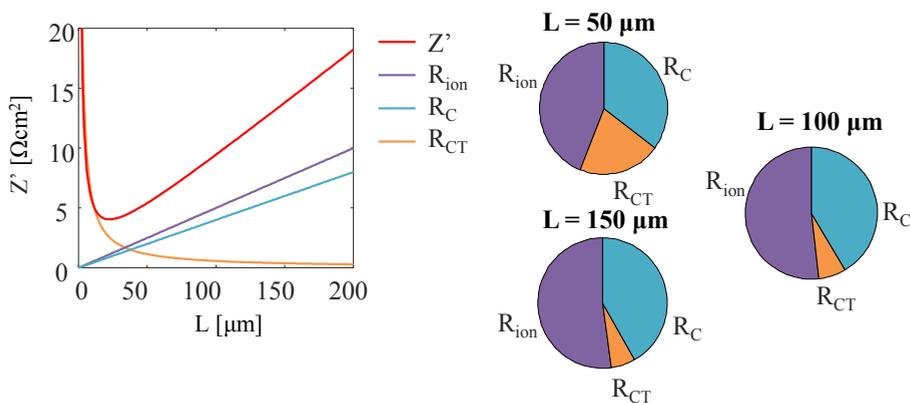


Abbildung 5-10: Aufteilung der Gesamtverluste der Kathoden auf die Verlustprozesse in Abhängigkeit der Schichtdicke bei 1 Hz. Es ergibt sich ein Minimum der Gesamtimpedanz bei ca. 30 μm .

Es ist deutlich zu sehen, dass die Aufteilung der Verlustprozesse stark von der Schichtdicke beeinflusst wird. Der Anteil des Ladungstransferprozesses nimmt mit steigender Schichtdicke ab, da die aktive Oberfläche bei dünnen Schichten klein und der entstehende Widerstand beim Ein- und Ausbau der Lithium-Ionen entsprechend groß ist. Für dickere Aktivmaterialschichten dominieren der ionische Widerstand durch lange Transportwege der Lithium-Ionen durch die Porenstruktur, sowie der Kontaktwiderstand.

Die Ergebnisse ermöglichen die Ermittlung einer optimalen Schichtdicke, bei welcher der Realteil der Impedanz minimal wird. Da die Impedanz frequenzabhängig ist, muss auch ihr Minimum in Abhängigkeit der Frequenz angegeben werden. Abbildung 5-11 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Frequenzen. Das Frequenzminimum liegt für eine Frequenz von 1 Hz, welche einem Entladepuls der Dauer 1 s entspricht, bei einer Schichtdicke von ca. 30 μm . Mit steigender Frequenz wandert das Frequenzminimum zu dünneren Schichten, da der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes geringer wird. Bei niedrigeren

Frequenzen kommen zusätzlich Diffusionsverluste zum Tragen, welche bisher nicht berücksichtigt wurden.

Je nach Anwendung der Batterie kann so eine optimale Schichtdicke der Kathode ermittelt werden. Sind Entladephasen über einen langen Zeitraum mit möglichst geringen Verlusten gewünscht, sollten dicke Schichten gewählt werden. Stellt die Anwendung jedoch die Anforderung an kurze Entladepulse oder Belastungsprofile mit schnellen Lastwechseln, wie zum Beispiel in der automobilen Anwendung, sind dünne Schichten geeignet. Qualitativ wird dieser Aspekt bereits beim Design von Hochleistungszellen mit dünnen und Hochenergiezellen mit dicken Elektroden berücksichtigt, wobei durch die vorgestellten Ergebnisse eine modellgestützte, quantitative Aussage möglich wird.

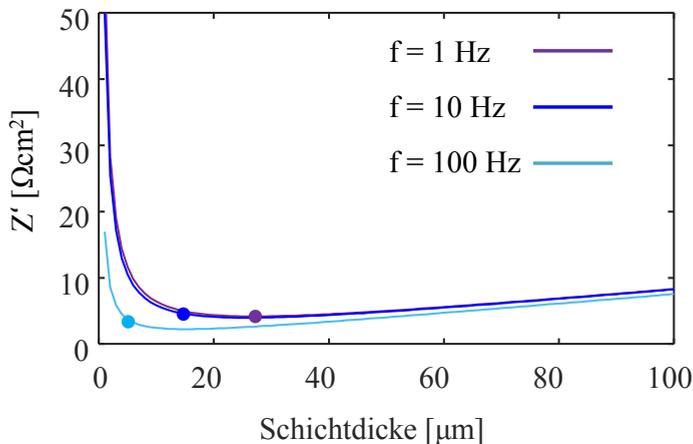


Abbildung 5-11: Verlauf des Realteils der Impedanz einer NMC-Kathode in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Frequenz. Das Minimum ist jeweils durch einen Punkt markiert und wandert mit steigender Frequenz zu dünneren Schichten.

In diesem Abschnitt wurden ausführlich die Ergebnisse von Impedanzmessungen an NMC-Kathoden variierender Schichtdicke analysiert. Um das Modell zu validieren, sollen im folgenden Abschnitt weitere NMC-Kathoden mit vollständig variierender Mikrostruktur analysiert werden. Dies ermöglicht außerdem die Bestimmung von Materialparameter, welche das Aktivmaterial unabhängig von der vorliegenden Mikrostruktur charakterisieren, wodurch die Ergebnisse allgemein gültig und übertragbar werden.

5.4 NMC-Kathoden variierender Mikrostruktur

Im vorigen Kapitel wurde gezielt nur ein Mikrostrukturparameter, die Schichtdicke, variiert. Hiermit konnte der Einfluss dieses Parameters auf die Impedanz analysiert werden. Im Folgenden sollen die Untersuchungen auf Kathoden komplett variierender Mikrostruktur erweitert werden, wobei zunächst weiterhin das Aktivmaterial NMC betrachtet wird.

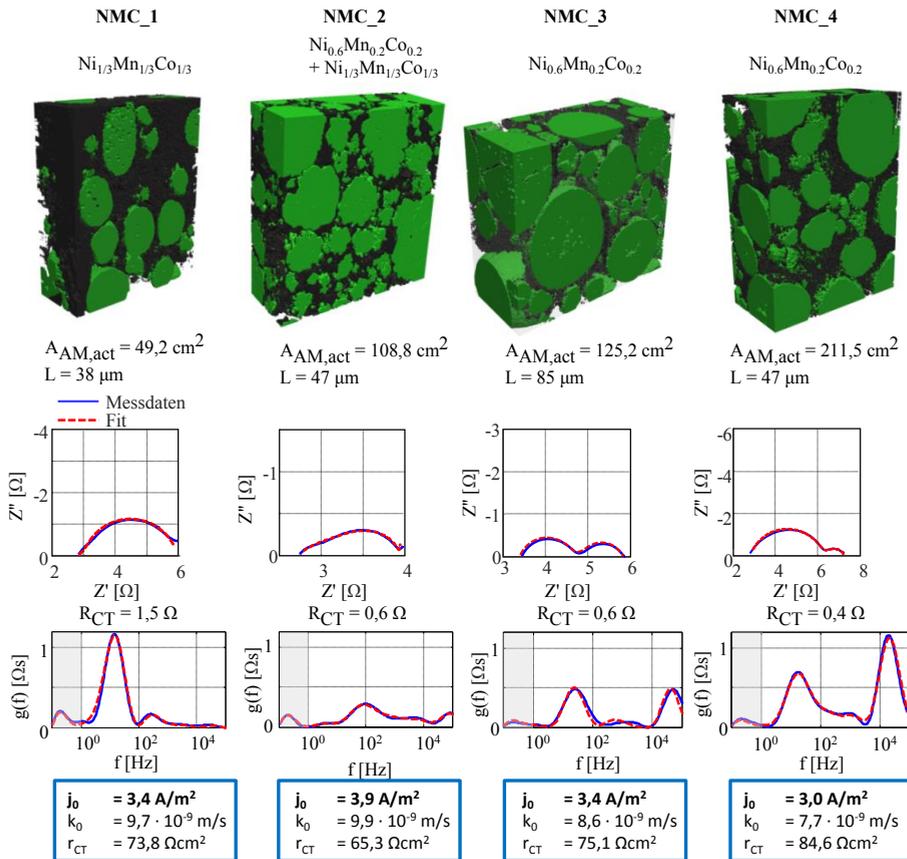


Abbildung 5-12: 3D-Rekonstruktion und daraus berechnete aktive Oberfläche und Schichtdicke (oben) von vier NMC-Kathoden variierender Mikrostruktur; zugehörige Impedanzspektren und DRT (Mitte) inklusive Fit mittels Kettenleitermodell und daraus resultierender Ladungstransferwiderstand R_{CT} ; ermittelte Ladungstransferparameter j_0 , k_0 und r_{CT} (unten).

Die Modellierung erfolgt dabei wie im vorigen Kapitel durch eine Kombination aus Mikrostrukturanalyse und Impedanzmessungen. Zunächst werden die Mikrostrukturparameter genutzt um einige Parameter des Kettenleitermodells (ionischer und elektronischer Pfad) vorab zu bestimmen und so einen robusteren Fit zu erhalten. Mit Hilfe des Kettenleitermodells werden anschließend die Impedanzspektren angefitet, welche mittels EIS bestimmt wurden. Hieraus ergibt sich der Ladungstransferwiderstand. Zusammen mit der aktiven Oberfläche der Kathode lässt sich daraus der flächenspezifische Ladungstransferwiderstand r_{CT} sowie die Austauschstromdichte j_0 und der Austauschkoeffizient k_0 bestimmen (siehe Kapitel 2.4). Diese Parameter sind charakteristisch für das verwendete Kathodenmaterial und unabhängig von der Mikrostruktur, sollten also für alle NMC-Kathoden übereinstimmen.

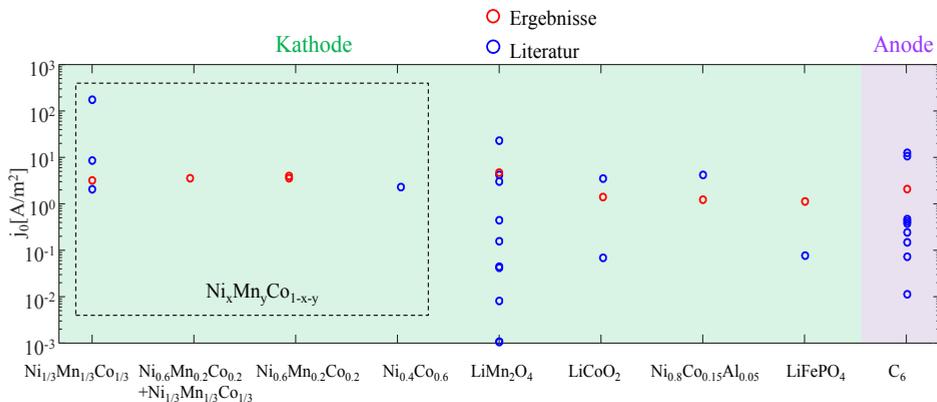


Abbildung 5-13: Übersicht über Parameter für die Austauschstromdichte j_0 , die in dieser Arbeit ermittelt wurden (rot) und Literaturwerte für die Materialien $Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}$ [140,141], $Ni_{0.4}Co_{0.6}$ [11], $LiMn_2O_4$ [142–147], $LiCoO_2$ [142, 143], $Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}$ [146], $LiFePO_4$ [146] und C_6 [145,147,148].

Abbildung 5-12 zeigt die Ergebnisse für die untersuchten NMC-Kathoden, welche in Kapitel 4.4 bereits vorgestellt wurden. Eine Übersicht über alle Parameter der Impedanzmessungen und Fit-Ergebnisse ist in Anhang C zu finden. Die Ergebnisse für die vier Kathoden sind nicht exakt identisch. Obwohl die Austauschstromdichte der Theorie nach nur von dem Aktivmaterial abhängig sein sollte, unterscheidet sie sich hier für die vier Kathoden und im speziellen auch für die beiden Kathoden mit exakt identischer Stöchiometrie des Aktivmaterials, NMC_3 und NMC_4. Mögliche Ursachen für diese Abweichungen sind unterschiedliche Ausgangspulver des Aktivmaterials mit unterschiedlichen Vorbehandlungen, unterschiedliche Temperaturbehandlungen bei der Herstellung sowie eventuelle Oberflächen-Coatings oder Dotierungen. Vergleicht man die ermittelten Werte jedoch mit Werten aus der Literatur, so fällt auf, dass hier deutlich weitere Streuungen

vorliegen. Aus Mangel an Werten für die Austauschstromdichte der untersuchten Stöchiometrien wurden auch andere Elektrodenmaterialien in die Übersicht in Abbildung 5-13 mit aufgenommen, wie LiMn_2O_4 und Graphit C_6 , welche Schwankungen über mehrere Dekaden aufweisen. Der Vergleich in Abbildung 5-13 macht deutlich, dass die Bestimmung der materialspezifischen Ladungstransferparameter viele potentielle Fehlerquellen birgt und eine Kombination mehrerer Messmethoden und sorgfältige Auswertung voraussetzt. Die Schwankungen der erzielten Messergebnisse in dieser Arbeit liegen im Rahmen der Messungenauigkeiten, die besonders bei der Mikrostrukturanalyse zu Stande kommen können, und sind verglichen mit Literaturwerten sehr gering. Eine Steigerung der Genauigkeit wäre dennoch wünschenswert und kann vermutlich durch eine Optimierung der Mikrostrukturanalyse erreicht werden (siehe Kapitel 4.2).

5.5 Ergebnisse weiterer Aktivmaterialien

Nachdem die Methode zur Ermittlung der Ladungstransferparameter vorgestellt wurde, werden in Tabelle 5-2 Ergebnisse für weitere Aktivmaterialien zusammengefasst, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden. Für die LFP- und LCO-Kathoden sowie die Graphit-Anoden wurde hierbei auf Ergebnisse der Vorgängerarbeit von Moses Ender [53] zurückgegriffen.

Tabelle 5-2: Übersicht über ermittelte Materialparameter gängiger Aktivmaterialien.

Aktivmaterial	Austauschstromdichte bei SOC 50 % j_0 [A/m^2]	Austauschkoeffizient k_0 [m/s]
$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$	3,4	$9,7 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$	3 - 3,4	$7,7 - 8,6 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$	1,5	$4,6 \cdot 10^{-9}$
LiMn_2O_4	3,6	$9,9 \cdot 10^{-9}$
LiFePO_4	1,4	$5,2 \cdot 10^{-9}$
LiCoO_2	1,6	$4,3 \cdot 10^{-9}$
C_6	2,2	$8,3 \cdot 10^{-9}$

5.6 Blend-Kathoden

Nachdem in den vorigen Kapiteln Materialparameter für verschiedene Aktivmaterialien ermittelt wurden, welche der Modellierung und Charakterisierung dieser Materialien dienen, sollen in diesem Kapitel Blend-Kathoden analysiert werden, welche aus mehreren Aktivmaterialien zusammengesetzt sind. Hierfür ist eine Erweiterung des vorgestellten Impedanzmodells notwendig. Zusätzlich wird ein Modell für das Leerlaufverhalten benötigt, um die unbekannte Leerlaufkennlinie der Kathode zu ermitteln.

Die Fähigkeit das Verhalten einer Blend-Kathode aus Messungen der einzelnen Aktivmaterialien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vorauszusagen bietet einen entscheidenden Vorteil im Entwicklungsprozess leistungsfähiger Kathode. Ein iteratives Verfahren aus aufwendiger Prototyp-Herstellung und Vermessung verschiedener Zusammensetzungen ist sehr teuer und zeitaufwendig und kann durch eine Simulation der Eigenschaften, wie Leerlaufkennlinie und Verlustprozesse, teilweise ersetzt werden. Die Vorgehensweise hierbei soll im Folgenden an dem Beispiel der bereits in Kapitel 4.6 vorgestellten Blend-Kathoden aus NMC und LMO gezeigt werden. Die Kathoden wurden speziell für diese Zwecke im Labor aus identischen Ausgangspulvern und unter identischen Bedingungen angefertigt, so dass Partikelgröße und Mikrostruktur der Reinformaterialien in allen Kathoden identisch sind, und lagen in den Mischungsverhältnissen LMO:NMC 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 und 0:100 vor.

Zunächst soll hier die Leerlaufkennlinie der Blend-Kathode in Abhängigkeit von der Zusammensetzung betrachtet werden. Die Leerlaufkennlinie einer Kathode ist charakteristisch für das enthaltene Aktivmaterial und abhängig von der Materialchemie. Da sie zum einen Informationen über die Leerlaufspannung in Abhängigkeit vom Ladezustand und zum anderen Informationen über die Kapazität bzw. die entnehmbare Ladungsmenge der untersuchten Kathode beinhaltet, ist sie ein wichtiges Charakterisierungsmerkmal einer Elektrode. Die Leerlaufkennlinien der gängigen Aktivmaterialien sind weitestgehend bekannt sowie auch deren spezifische Kapazitäten. Wird jedoch eine Blend-Kathode aus mehreren Aktivmaterialien zusammengesetzt, stellt sich die Frage nach der resultierenden Gesamtkennlinie.

Zur Ermittlung der Leerlaufkennlinie einer Blend-Kathode wurde hier ein Modell aus der Arbeit von Jan Philipp Schmidt [149] angenommen, welches in Abbildung 5-14 zu sehen ist. Dieses beschreibt zunächst die Ermittlung der differentiellen Kapazität einer Blend-Kathode aus den differentiellen Kapazitäten der Reinformaterial-Kathoden. Diese werden wie in Kapitel 2.5 beschrieben direkt aus den Leerlaufkennlinien der Reinformaterial-Kathoden durch Ableiten der Ladung nach der Spannung bestimmt. Die differentielle Kapazität der Blend-Kathode ergibt sich daraus im Modell durch Parallelschaltung der einzelnen differentiellen Kapazitäten, was einer Addition der Einzelkapazitäten zur

Gesamtkapazität entspricht. Aus der resultierenden differentiellen Kapazität der Blend-Kathode kann durch Integration wiederum deren Leerlaufkennlinie berechnet werden.

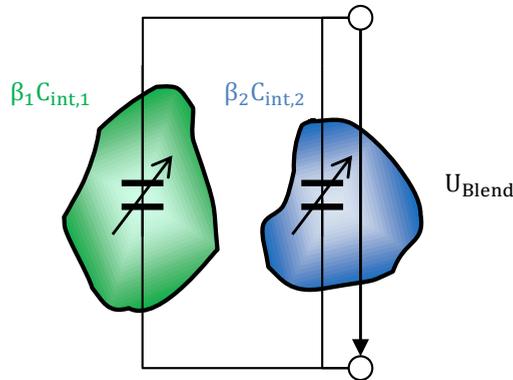


Abbildung 5-14: Modellvorstellung für das Verhalten einer Blend-Kathode aus zwei Aktivmaterialien im Leerlauf nach [149]. Durch Parallelschaltung der differentiellen Kapazitäten lässt sich die differentielle Kapazität der Blend-Kathode ermitteln.

Ein Beispiel dieser Vorgehensweise zeigt Abbildung 5-15. Hier werden zunächst die beiden Reinmaterial-Kathoden NMC und LMO vermessen. Aus den gemessenen Leerlaufkennlinien können die differentiellen Kapazitäten berechnet werden (blau: LMO, grün: NMC). Anschließend wird die differentielle Kapazität der Blend-Kathode als gewichtete Summe der differentiellen Kapazitäten der Reinmaterialien berechnet (schwarze gestrichelte Linie) und daraus die Leerlaufkennlinie der Blend-Kathode. Das Beispiel zeigt die Blend-Kathode mit 25 % Masseanteil LMO und 75 % Masseanteil NMC. Zur Validierung wurde die Leerlaufkennlinie der Blend-Kathode vermessen (rote Linie) und die differentielle Kapazität aus der gemessenen Leerlaufkennlinie berechnet. Sowohl Leerlaufkennlinie als auch differentielle Kapazität von Messung (rot) und Simulation (schwarz gestrichelt) stimmen gut überein.

Mit Hilfe dieses Modells ist eine Simulation der Leerlaufkennlinien von Blend-Kathoden beliebiger Zusammensetzungen möglich. Diese bietet erste wichtige Informationen über das Verhalten und die Energiedichte der Kathode. Außerdem können Rückschlüsse darauf gezogen werden, welches der beiden Aktivmaterialien in welchem Spannungsbereich hauptsächlich aktiv ist. LMO ist in diesem Beispiel zwischen 3,9 V und 4,2 V aktiv, was an den Peaks in der ICA abgelesen werden kann. Das Material NMC ist hingegen bei niedrigeren Spannungen aktiv. Diese Kenntnisse lassen sich auch für die Analyse und Hervorsage von Alterungseffekten nutzen, die abhängig von der Beanspruchung verschiedener Spannungsbereiche sind und sich daher auf Alterungserscheinungen einzelner Materialien zurückführen lassen. In umgekehrter Herangehensweise ist die Methode auch

geeignet, um die unbekannte Zusammensetzung einer Blend-Kathode zu bestimmen, indem alle Leerlaufkennlinien (die der Reinmaterialien und der Blend-Kathode) gemessen werden und so aus dem Modell die Materialanteile der Reinmaterialien bestimmt werden.

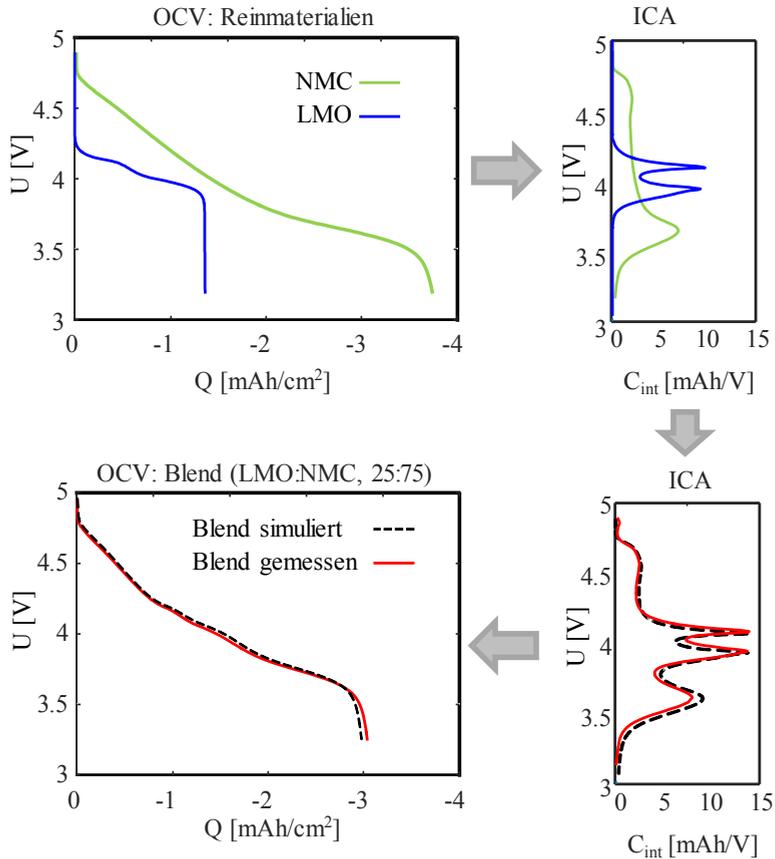


Abbildung 5-15: Ermittlung der Leerlaufkennlinie einer Blend-Kathode mit der Zusammensetzung LMO:NMC (25:75) aus den Leerlaufkennlinien der Reinmaterialien. Oben links: Leerlaufkennlinie der Reinmaterialien; oben rechts: ICA der Reinmaterialien; unten rechts: ICA der gewichteten Parallelschaltung der Reinmaterialien gemäß Abbildung 5-14 (schwarz gestrichelt) und ICA der Blend-Kathode (rot); unten links: simulierte (schwarz gestrichelt) und gemessene (rot) Leerlaufkennlinie der Blend-Kathode.

In dieser Arbeit soll jedoch schwerpunktmäßig der Ansatz des modellgestützten Designs von Blend-Kathoden verfolgt werden. Abbildung 5-16 zeigt den simulierten und gemessenen Verlauf der Leerlaufkennlinie (OCV) und der ICA der drei Blend-Kathoden aus

LMO und NMC in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Kapazität und mittlere Spannung der Kathode steigen hier mit steigendem NMC-Anteil. Die gute Übereinstimmung von Messung und Simulation lassen auf Gültigkeit des Leerlauf-Modells schließen.

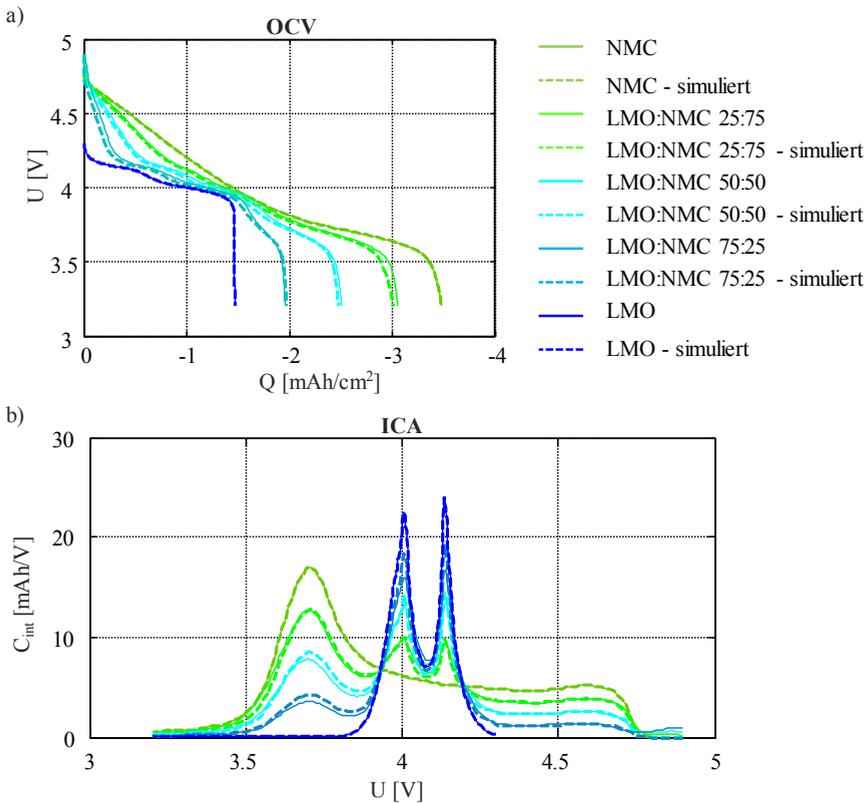


Abbildung 5-16: Simulierte und gemessene Leerlaufkennlinien (a) und ICA (b) einer Blend-Kathode aus LMO und NMC für verschiedene Zusammensetzungen.

Nachdem das Leerlaufverhalten der Blend-Kathoden erfolgreich aus den Einzelmaterien modelliert wurde, soll nun die Impedanz betrachtet werden. Hierfür kommt wieder das bereits vorgestellte Kettenleitermodell (siehe Abbildung 2-23 in Kapitel 2.7.1) zum Einsatz. Da das Kettenleitermodell ursprünglich aus mehreren Sprossen in Parallelschaltung besteht, welche alle identisch parametrisiert sind, gibt es nur einen freien Parameter für den Ladungstransferwiderstand. Dieser ist abhängig vom verwendeten Aktivmaterial. Sollen mehr als ein Aktivmaterial in einer Probe modelliert werden, muss das Modell entsprechend erweitert werden.

Hierbei werden die beiden Aktivmaterialien durch zwei parallel geschaltete Pfade mit unterschiedlichen Parametern dargestellt. Abbildung 5-17 zeigt das erweiterte Modell und die Vorgehensweise bei der Parametrierung aus den Messungen der Reinmaterial-Kathoden.

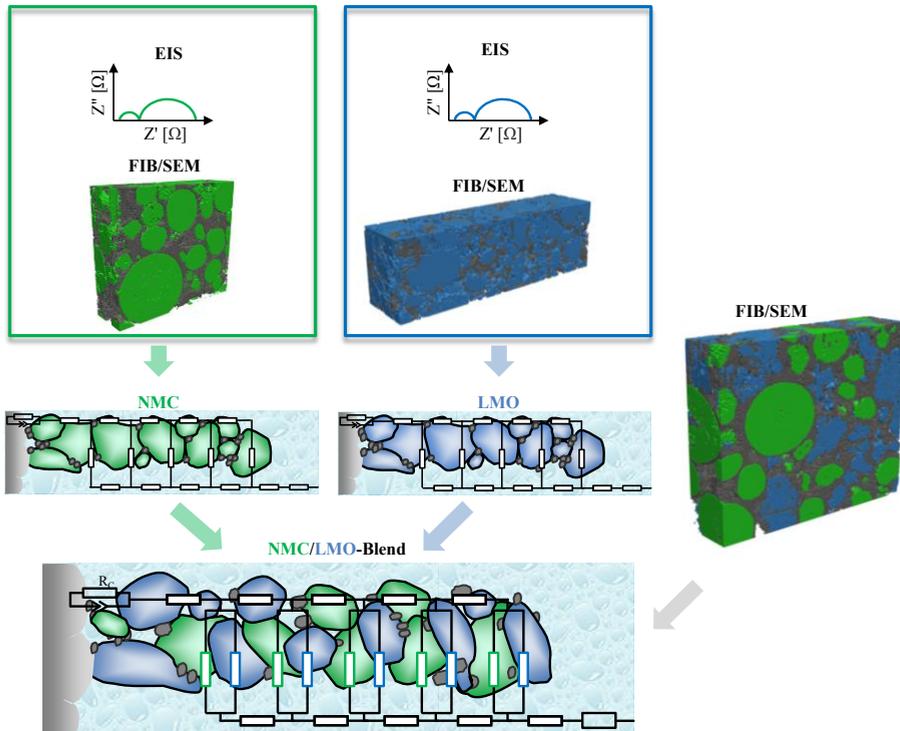


Abbildung 5-17: Vorgehensweise zur Parametrierung des Impedanzmodells für Blend-Kathoden am Beispiel einer LMO/NMC-Blend-Kathode: Mit Hilfe der Mikrostrukturparameter aus der FIB/SEM-Tomographie in Kombination mit den Impedanzspektren werden die Kettenleitermodelle der Reinmaterialien angefitet. Die daraus bestimmten Parameter werden anschließend für die Parametrierung des Blend-Modells verwendet. Hierbei werden die Ladungstransferimpedanzen parallel geschaltet.

Zunächst werden die Reinmaterial-Kathoden (hier LMO und NMC) charakterisiert: Mittels FIB/SEM-Tomographie werden die Mikrostrukturparameter bestimmt. Die Verlustprozesse werden mittels EIS gemessen. Die quantitative Auswertung der Daten erfolgt durch einen Fit der gemessenen Impedanzen mit dem Kettenleitermodell für Reinmaterial-Kathoden. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, werden bei diesem Fit die Mikrostrukturparameter genutzt um die Anzahl freier Modellparameter zu beschränken. Durch eine Kombination der Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse und des

Kettenleiter-Impedanzfits können die materialspezifischen Parameter des Ladungstransferprozesses beider Materialien bestimmt werden. Diese Parameter sind für die Parametrierung des Impedanzmodells der Blend-Kathode notwendig. Außerdem werden die Mikrostrukturparameter der Blend-Kathode, also die Verteilung der Einzelmaterialien in der Kathode und deren aktive Oberflächen benötigt. Diese werden ebenfalls mittels FIB/SEM-Tomographie bestimmt, wobei die Vorgehensweise wie in Kapitel 4.6 beschrieben erweitert wurde, um die Einzelmaterialien getrennt untersuchen zu können. Durch Kombination der Informationen über die materialspezifischen Parameter (k_0) und die Mikrostrukturparameter der Einzelmaterialien in der Blend-Kathode ($a_{act,i}$) kann die Impedanz der Blend-Kathode modelliert werden.

Die Ergebnisse dieser Vorgehensweise werden im Folgenden für die NMC-LMO Blend-Kathoden gezeigt. In Abbildung 5-18 sind die Fit-Ergebnisse der beiden Reinmaterial-Kathoden, NMC und LMO, in der DRT zu sehen. Die gute Übereinstimmung spricht für korrekte Mikrostrukturparameter. Somit lassen sich die benötigten Materialparameter für den Ladungstransferwiderstand (r_{CT} bzw. k_0) aus dem Fit bestimmen.

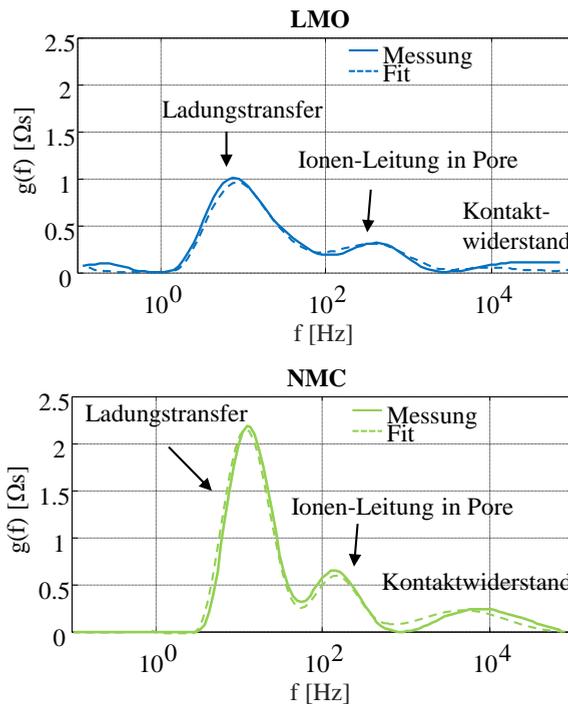


Abbildung 5-18: Fitergebnis der Reinmaterial-Kathoden mittels Kettenleitermodell zur Bestimmung der Ladungstransferparameter. Oben: LMO, Unten: NMC. Ionischer und Elektronischer Pfad werden beim Fit fest vorgegeben.

Anschließend kann das erweiterte Modell (siehe Abbildung 5-17 unten) genutzt werden, um die Impedanz der Blend-Kathode beliebiger Zusammensetzung zu simulieren. Hierfür werden die Parameter der Reinmaterial-Kathoden sowie die Mikrostruktur der Blend-Kathode benötigt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 5-19 zu sehen. Die gestrichelten Linien zeigen den simulierten Verlauf der DRT zweier Zusammensetzungen. Zur Validierung wurden die Blend-Kathoden vermessen. Die gemessenen Verläufe der Blend-Kathoden (durchgezogene Linien) stimmen gut mit den aus den Reinmaterialien simulierten Verläufen (gestrichelte Linien) überein.

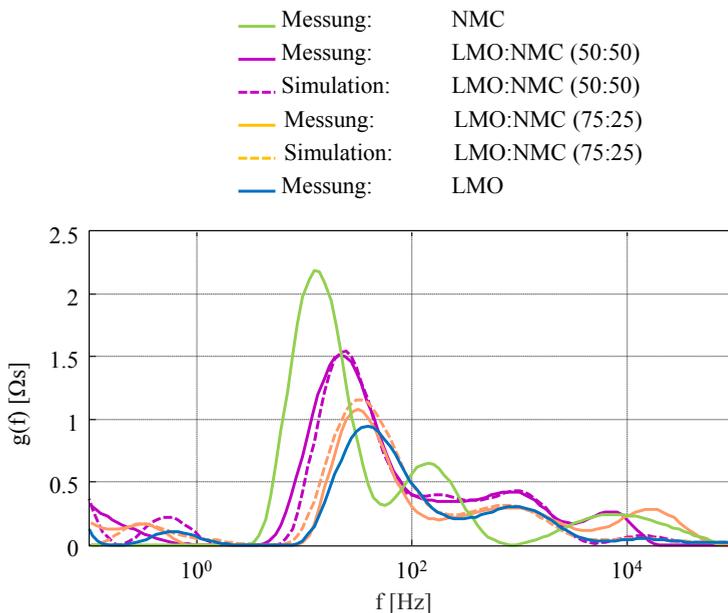


Abbildung 5-19: DRT der Reinmaterialkathoden LMO und NMC sowie daraus simulierte und anschließend gemessene DRT zweier LMO-NMC Blend-Kathoden unterschiedlicher Zusammensetzungen. Der Verlauf der DRT der Blend-Kathode kann mit dem vorgestellten, erweiterten Kettenleitermodell gut präzisiert werden.

Da das Modell die Mikrostrukturparameter der Blend-Kathode benötigt, ist bei dieser Vorgehensweise eine Mikrostrukturanalyse der Blend-Kathode notwendig, wofür diese zur Verfügung stehen muss. Da dies durch das Modell vermieden werden soll, ist ein zusätzliches Mikrostrukturmodell notwendig, welches die Mikrostrukturparameter der Blend-Kathode aus den Reinmaterial-Kathoden präzisiert. Auch dieses wurde in Kapitel 4.6 bereits vorgestellt und ermöglicht eine Bestimmung von aktiver Oberfläche und

Partikelgrößenverteilung der einzelnen Aktivmaterialien in der Blend-Kathode bei bekannter Mikrostruktur der Reinmaterial-Kathoden. Lediglich die Tortuosität der Blend-Kathode folgt keiner eindeutigen Gesetzmäßigkeit und ist stark von der individuellen Leitrußstruktur und Aktivmaterialverteilung abhängig. Der Einfluss einzelner Parameter auf das vorgestellte Modell wird im folgenden Kapitel analysiert. Hier kann bereits vorausgreifend erwähnt werden, dass der Einfluss der Tortuosität vernachlässigbar gering ist.

In diesem Abschnitt wurde ein Modell vorgestellt und validiert, welches es ermöglicht, sowohl Leerlaufkennlinie als auch Impedanz einer Blend-Kathode zu ermitteln, ohne diese herstellen und vermessen zu müssen. Lediglich die Reinmaterial-Kathoden der verwendeten Aktivmaterialien müssen hierfür vorliegen. Dieses Modell kann auf beliebig viele Aktivmaterialien angewendet werden. Entsprechende Parameter weiterer Aktivmaterialien sind in Kapitel 5.5 aufgeführt. Dadurch kann die aufwendige Prozedur aus Herstellung und Vermessung variierender Materialzusammensetzungen teilweise ersetzen kann.

In den nächsten beiden Kapiteln sollen die Ergebnisse im Hinblick auf die Sensibilität des Modells auf einzelne Parameter diskutiert und Anwendungsbeispiele gezeigt werden.

6 Anwendung und Diskussion der Ergebnisse

6.1 Einfluss von Mikrostruktur und Materialeigenschaften auf die Kathodenimpedanz

In den vorigen Kapiteln wurde eine Modell vorgestellt und parametrisiert, welches in der Lage ist die Impedanz einer Kathode in Abhängigkeit der eingesetzten Aktivmaterialien sowie der Mikrostrukturparameter zu bestimmen.

Um abzuschätzen, wie die einzelnen Parameter die Impedanz beeinflussen und welcher Parameter das größte Optimierungspotential bietet, werden im Folgenden Parametervariationen durchgeführt. Hierbei werden die Parameter mit Hilfe der Ergebnisse der vorigen Kapitel in realistischen Wertebereichen variiert.

Materialeigenschaften

Eine Möglichkeit der Optimierung von Batteriekathoden besteht in der Auswahl geeigneter Materialien mit bestimmten Eigenschaften. Neben der spezifischen Kapazität und Leistungsdichte dieser Materialien spielen auch ihre Materialeigenschaften, wie der Austauschkoefizienten für Lithium-Ionen, eine wichtige Rolle. Abbildung 6-1 zeigt den Einfluss des Austauschkoefizienten auf die komplexe Impedanz im Nyquistplot (rechts) und der DRT (links). Der Austauschkoefizient beeinflusst ausschließlich den Ladungstransferwiderstand. In der DRT sinkt demzufolge der Peak zwischen 10 und 100 Hz mit steigendem Austauschkoefizienten und wandert zu höheren Frequenzen. Im Nyquistplot schrumpft entsprechend die Impedanz. Der Austauschkoefizient wird hier in realistischen Größenordnungen variiert, die im Bereich der Unterschiede zwischen den einzelnen Aktivmaterialien liegen, die in dieser Arbeit ermittelt wurden (siehe Tabelle 5-2). Der Einfluss auf die Impedanz ist bei dieser Variation des Austauschkoefizienten deutlich zu sehen, sodass dieser bei der Auswahl des Kathodenmaterials eine wichtige Rolle spielen sollte. Die Streuung der Literaturwerte für den Austauschkoefizienten ist noch deutlich größer (siehe Abbildung 5-13). Dies verdeutlicht nochmals, dass die zuverlässige Bestimmung des Austauschkoefizienten essentiell für eine Modellierung und Charakterisierung von Kathodenmaterialien ist.

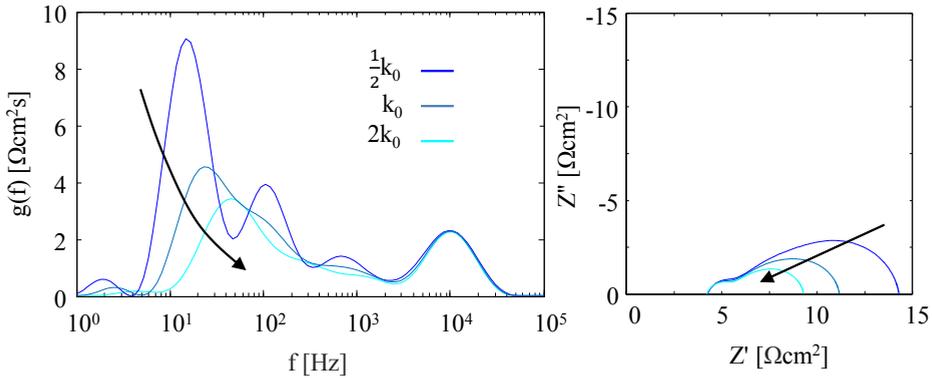


Abbildung 6-1: DRT (links) und Nyquistplot (rechts) der komplexen Impedanz einer Batterie-Kathode mit variierendem Austauschkoefizient k_0 (SOC = 50 %, T = 25 °C). Der Ladungstransferwiderstand sinkt mit steigendem Austauschkoefizienten.

Mikrostrukturparameter

Eine weitere Möglichkeit zur Minimierung der Verlustprozesse stellt die Optimierung der Mikrostruktur dar. Der Einfluss einzelner Mikrostrukturparameter auf die Kathodenimpedanz soll im Folgenden quantitativ analysiert werden.

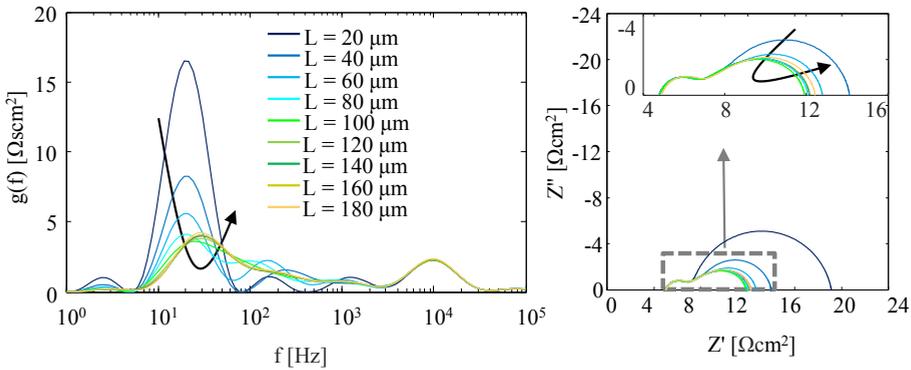


Abbildung 6-2: DRT (links) und Nyquistplot (rechts) der komplexen Impedanz einer Batterie-Kathode mit variierender Schichtdicke L (SOC = 50 %, T = 25 °C). Ladungstransferwiderstand und ionischer und elektronischer Pfad zeigen gegenläufige Abhängigkeiten von der Schichtdicke, so dass sich ein Minimum bei ca. 100 μm ergibt.

Ein Parameter, welcher bei der Herstellung von Kathoden sehr leicht variiert werden kann, ist die Schichtdicke. Der Einfluss der Schichtdicke auf die Kathodenimpedanz ist in

Abbildung 6-2 visualisiert. Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Kathodenimpedanz ist nicht monoton, da die Schichtdicke mehrere Verlustprozesse gleichzeitig beeinflusst, wie in Kapitel 5.3 bereits ausführlich diskutiert wurde. Der Ladungstransferwiderstand sinkt antiproportional zur Schichtdicke, während der elektronische und der ionische Widerstand zunehmen. Dadurch sinkt die Gesamtimpedanz zunächst durch den Einfluss des Ladungstransferwiderstandes. Ab einer gewissen Dicke (hier $100\ \mu\text{m}$) steigt die Impedanz jedoch wieder an, da der Einfluss von ionischem und elektronischem Pfad dominant werden. Dieses Minimum ist abhängig von den Mikrostrukturparametern Porosität, Tortuosität und aktive Oberfläche sowie vom Austauschkoefizienten und der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Ein weiterer Mikrostrukturparameter, welcher zur Optimierung herangezogen werden kann, ist die Tortuosität der Porenphase in Richtung des Ableiters, welche die Verlustprozesse beim Ionentransport in der porösen Elektrode beeinflusst. Die Tortuosität lässt sich jedoch im Gegensatz zur Schichtdicke nicht direkt beim Herstellungsprozess einstellen, sondern kann lediglich durch Optimierung der Aktivmaterial- und Leitrußverteilung beeinflusst und im Nachhinein bestimmt werden. Die Auswirkungen der Tortuosität auf die Kathodenimpedanz sind in Abbildung 6-3 zu sehen. Mit steigender Tortuosität steigen die Verluste beim Ionentransport an, da die Transportwege verwundener und die effektiven Wege länger werden. In der DRT ist dies an einem Anstieg der Peaks im Bereich $10^2\ \text{Hz} - 10^4\ \text{Hz}$ zu erkennen. Im Impedanzspektrum ist dieser Effekte ebenfalls an einem Anstieg des Realteils ab dieser Frequenz zu sehen. Der Effekt ist jedoch trotz starkem Anstieg der Tortuosität vergleichsweise gering. Das heißt, die Tortuosität der Porenphase spielt bei der Betrachtung der Kathodenimpedanz eine untergeordnete Rolle.

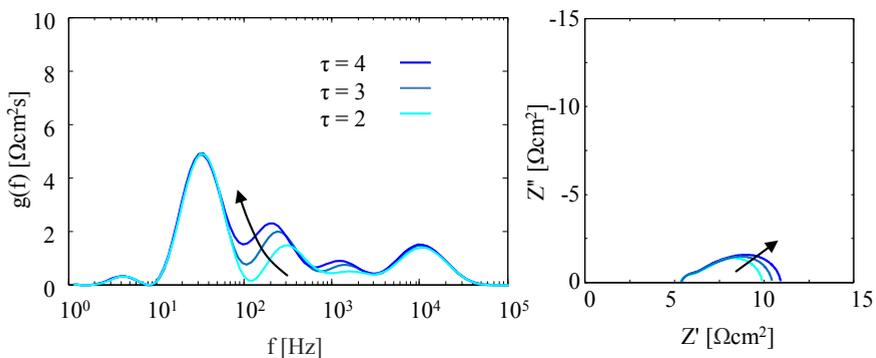


Abbildung 6-3: DRT (links) und Nyquistplot (rechts) der komplexen Impedanz einer Batterie-Kathode mit variierender Tortuosität τ (SOC = 50 %, T = 25 °C). Mit steigender Tortuosität steigen die Verluste im ionischen Pfad.

Denselben Effekt hat eine Variation der Porosität, wobei die Impedanz hier mit sinkender Porosität ansteigt. Auch hier ist der Einfluss trotz starker Änderung der Porosität gering. Die Auswirkungen einer Änderung der Porosität sind also identisch zu denen einer Tortuositätsänderung. Dies ist allerdings nur gültig, da in beiden Fällen lediglich der betrachtete Parameter alleine variiert wurde. Die Auswirkungen auf die anderen Parameter wurden dabei vernachlässigt. Eine Änderung der Porosität wirkt sich jedoch auch auf die Parameter der aktiven Oberfläche und Tortuosität aus, wie später in diesem Kapitel diskutiert wird.

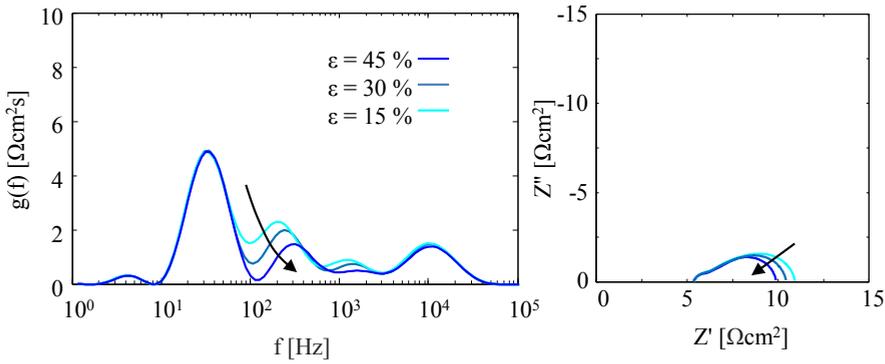


Abbildung 6-4: DRT (links) und Nyquistplot (rechts) der komplexen Impedanz einer Batterie-Kathode mit variierender Porosität ϵ (SOC = 50 %, T = 25 °C). Mit sinkender Porosität steigen die Verluste im ionischen Pfad.

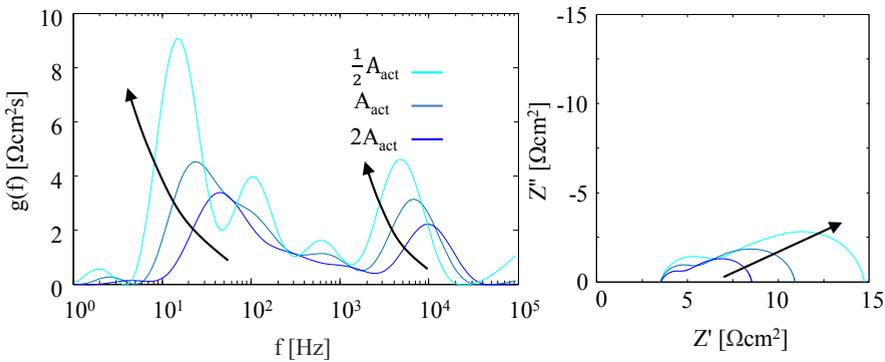


Abbildung 6-5: DRT (links) und Nyquistplot (rechts) der komplexen Impedanz einer Batterie-Kathode mit variierender aktiver Oberfläche A_{act} (SOC = 50 %, T = 25 °C). Der Ladungstransferwiderstand und der Kontaktwiderstand steigen mit sinkender aktiver Oberfläche an.

Der Einfluss der aktiven Oberfläche auf die Impedanz ist in Abbildung 6-5 zu sehen. Der Ladungstransferwiderstand nimmt mit sinkender aktiver Oberfläche zu und wandert zu niedrigeren Frequenzen. Auch der Kontaktwiderstand steigt an, da die Kontaktfläche zwischen Ableiter und Aktivmaterial abnimmt.

Der Einfluss der aktiven Oberfläche auf den Ladungstransferwiderstand ist identisch zu dem Einfluss des Austauschkoefizienten. Sowohl die aktive Oberfläche als auch der Austauschkoefizient verhalten sich antiproportional zum Ladungstransferwiderstand. Dies zeigt im Umkehrschluss, dass die Kenntnis der Mikrostrukturparameter Voraussetzung für die zuverlässige Ermittlung von Materialparametern, wie dem Austauschkoefizienten, ist.

Die Ergebnisse der Parametervariation zeigen, dass der Einfluss der einzelnen Parameter auf die Impedanz sehr unterschiedlich ausfällt. Eine Senkung des Polarisationswiderstandes um 10 % lässt sich zum Beispiel durch eine Verdopplung der Porosität oder Halbierung der Tortuosität erreichen. Die aktive Oberfläche müsste für denselben Effekt lediglich um 20 % erhöht oder der Austauschkoefizient um 20 % gesteigert werden.

Bei den im Vorigen vorgestellten theoretischen Analysen ist jedoch zu beachten, dass die Mikrostrukturparameter nicht beliebig und unabhängig voneinander variiert werden können, sondern sich gegenseitig beeinflussen. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Mikrostrukturparametern wurde in Kapitel 4.5 anhand experimenteller Daten analysiert. Eine Änderung der Porosität bewirkt hierbei eine Änderung der aktiven Oberfläche sowie der Tortuosität. Eine Änderung der Partikelgröße führt ebenfalls zu einer Änderung der aktiven Oberfläche und beeinflusst weiterhin die Tortuosität der Porenphase. Für diese Zusammenhänge kann kein einfacher, analytischer Ausdruck gefunden werden, da die Kathode eine komplexe Struktur aus Primärpartikeln und Agglomeraten in verschiedenen Größenordnungen aufweist und die Parameter zusätzlich durch die Leitrußverteilung beeinflusst werden. In Kapitel 4.5 werden daher Näherungen für die Zusammenhänge ermittelt und im Modell hinterlegt.

Durch Verknüpfung der einzelnen Parameter im Modell kann der reale Einfluss der Parameter auf die Impedanz analysiert werden. Werden nun mehrerer Parameter gleichzeitig variiert, ergibt sich ein Kennfeld der Impedanz, aus welchem ideale Wertekombinationen der Parameter ermittelt werden können. Hierbei lassen sich beliebig viele Parameter gleichzeitig variieren. Aus Gründen der Anschaulichkeit werden im Folgenden jeweils zwei Parameter variiert, während die anderen konstant bleiben. Des Weiteren wird nur der Realteil der Impedanz betrachtet. Dieser kann zur Abschätzung des Spannungseinbruches bei Belastung der Zelle herangezogen werden. Die Ergebnisse gelten jeweils für einen SOC von 50 % und eine Temperatur von 25 °C.

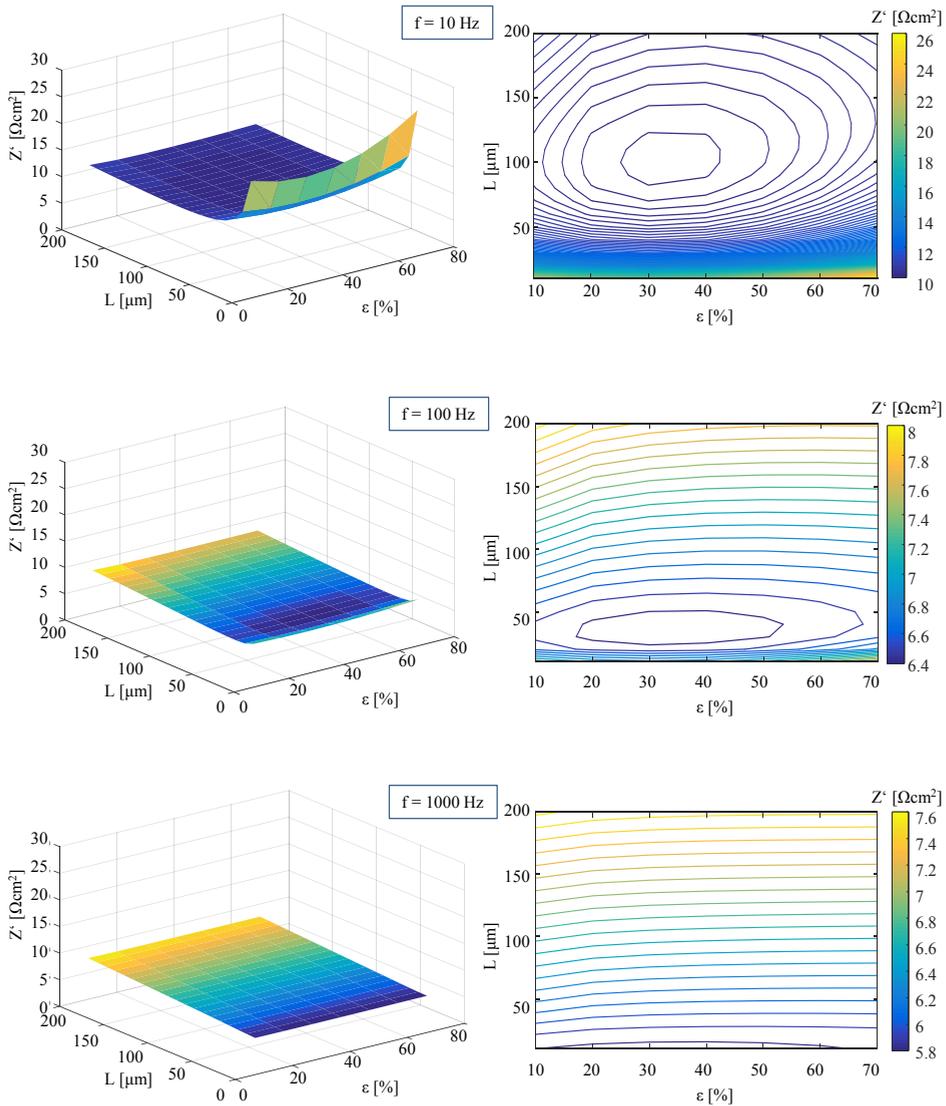


Abbildung 6-6: Verlauf den Realteils der Impedanz einer $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ -Kathode mit variierender Schichtdicke und Porosität für verschiedene Frequenzen (10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz). Das Impedanzminimum wandert mit steigender Frequenz zu dünneren Schichten.

Abbildung 6-6 zeigt eine Variation der Parameter Schichtdicke und Porosität für das Aktivmaterial $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$. Hierbei wird der Verlauf des Realteils der Impedanz bei drei unterschiedlichen Frequenzen betrachtet: bei 10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz.

Bei einer Frequenz von 10 Hz (Abbildung 6-6 oben links) ist eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke zu erkennen. Hierbei überlagern sich die gegenläufigen Abhängigkeiten des Ladungstransferwiderstandes und des elektronischen und ionischen Pfades von der Schichtdicke. Während der Ladungstransferwiderstand mit steigender Schichtdicke sinkt, steigen die Widerstände der beiden Transportpfade. Dieser Schichtdicken-Abhängigkeit ist eine etwas schwächere Abhängigkeit von der Porosität überlagert. Im Konturdiagramm (Abbildung 6-6 oben rechts) lässt sich ein Bereich mit minimalem Realteil der Impedanz identifizieren. Dieser liegt bei einer Porosität von ca. 37 % und einer Schichtdicke von ca. 100 μm .

Bei höheren Frequenzen von 100 Hz nimmt der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes ab. Dadurch rückt das Impedanzminimum zu kleineren Schichtdicken. Bei 1000 Hz ist der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes vernachlässigbar, so dass das Minimum bei der dünnsten modellierten Schichtdicke von 20 μm liegt. Hier spielt lediglich der Ionen- und Elektronentransport sowie der Kontaktwiderstand zwischen Aktivmaterial und Ableiter eine Rolle.

Abbildung 6-7 zeigt zum Vergleich die Abhängigkeit der Impedanz einer $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ -Kathode von Schichtdicke und Porosität in 3D und im Konturdiagramm. Die Mikrostrukturparameter wurden hier als identisch angenommen, um die Verläufe mit denen der NCA-Kathode vergleichen zu können. Für die beiden Materialien NMC und NCA ist dies nicht unrealistisch, da beide sehr wandelbar in ihrer Mikrostruktur sind und Agglomerate in ähnlichen Größenordnungen bilden. Durch den höheren Austauschkoefizienten von NMC (siehe Tabelle 5-2) ist die Gesamtimpedanz deutlich geringer. Die grundsätzliche Parameterabhängigkeit bleibt jedoch erhalten. Das Impedanzminimum rückt dadurch zu niedrigeren Schichtdicken, da der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes abnimmt.

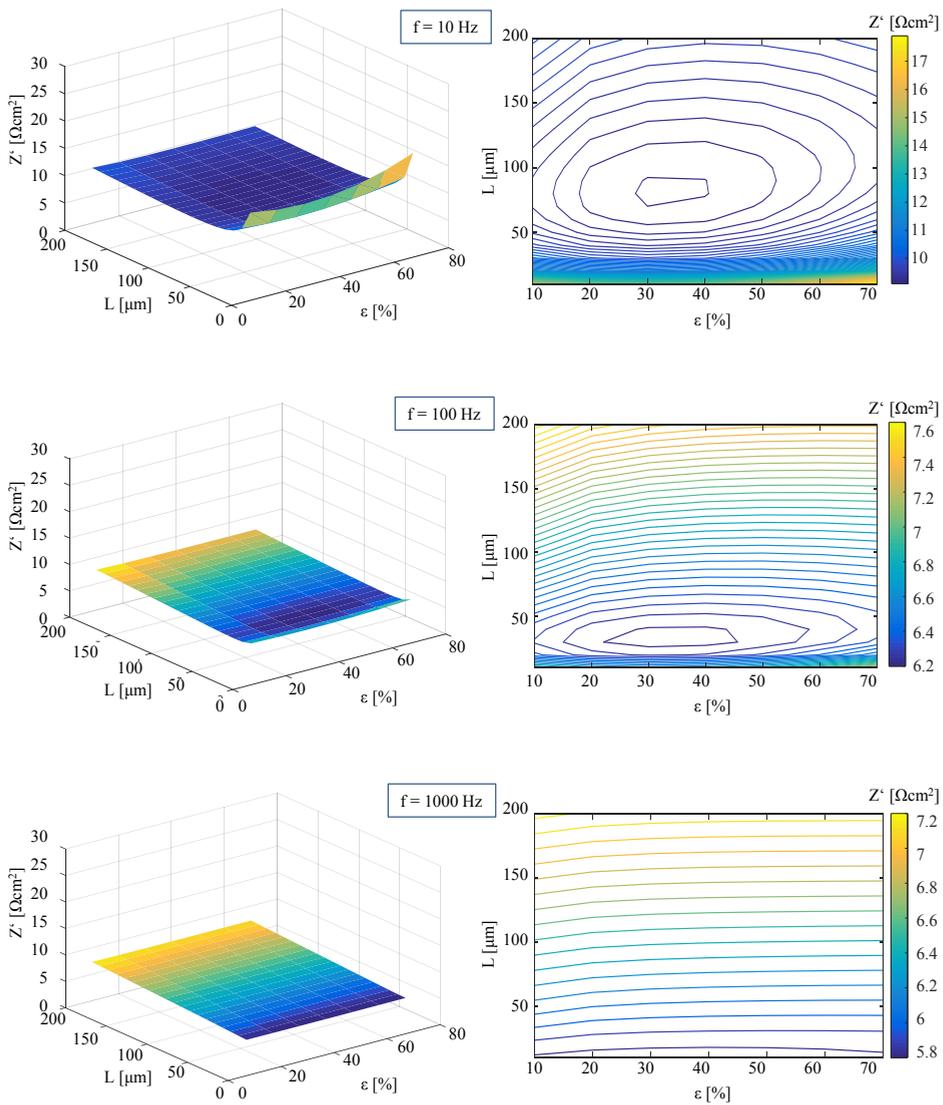


Abbildung 6-7: Verlauf den Realteils der Impedanz einer $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ -Kathode mit variierender Schichtdicke und Porosität für verschiedene Frequenzen (10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz). Das Impedanzminimum wandert mit steigender Frequenz zu dünneren Schichten. Im Vergleich zur $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ -Kathode aus Abbildung 6-6 ist die Impedanz geringer.

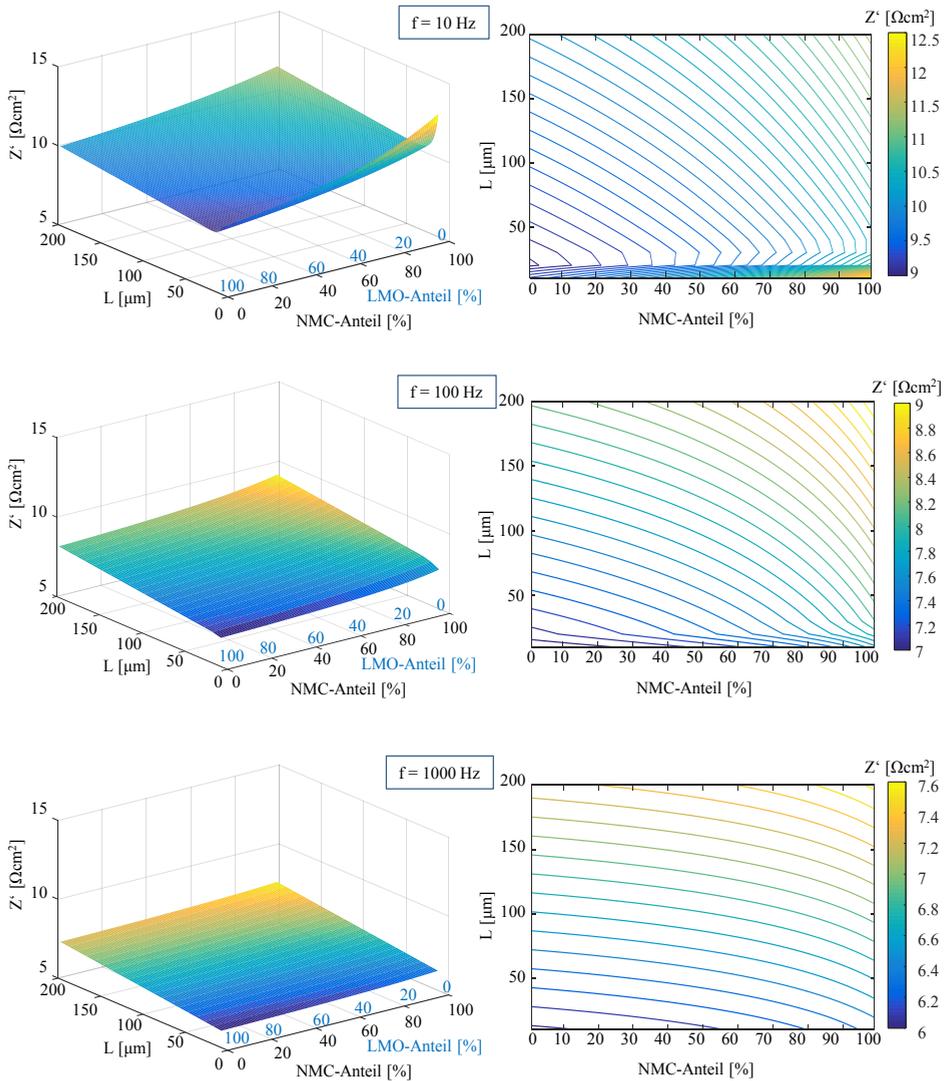


Abbildung 6-8: Verlauf den Realteils der Impedanz einer $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ —Blend-Kathode mit variierender Schichtdicke und variierender Zusammensetzung aus den beiden Aktivmaterialien $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ (NMC) und LiMn_2O_4 (LMO) für verschiedene Frequenzen (10 Hz, 100 Hz und 1000 HZ).

Ein weiterer interessanter Fall ist die Kombination mehrerer Aktivmaterialien in einer Blend-Kathode. Abbildung 6-8 zeigt die Impedanz einer $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (NMC/LMO)-Blend-Kathode mit variierender Zusammensetzung aus den beiden Materialien. Zusätzlich wird die Schichtdicke variiert. Bei 10 Hz (Abbildung 6-8 oben) ist die Abhängigkeit von der Zusammensetzung sehr ausgeprägt. Diese kommt durch die Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstandes von der Zusammensetzung zustande. Dieser berechnet sich, wie in Kapitel 5.6 hergeleitet, aus einer Parallelschaltung der Ladungstransferwiderstände der Einzelmaterialien gewichtet mit deren aktiver Oberfläche. Mit steigendem LMO-Anteil sinken der Ladungstransferwiderstand und damit die Gesamtimpedanz, da LMO einen höheren Austauschkoeffizienten (siehe Kapitel 5.5) und gleichzeitig eine höhere spezifische Oberfläche (siehe Kapitel 4.3) aufweist als NMC. Dieser Abhängigkeit ist die bereits im Vorigen diskutierte Abhängigkeit von der Schichtdicke überlagert.

Mit steigender Frequenz nimmt der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes ab, so dass der Einfluss der Zusammensetzung auf die Impedanz abnimmt. In diesem Beispiel liegt das Minimum der Impedanz bei einem LMO-Anteil von 100 % und frequenzabhängig variierender Schichtdicke (10 Hz: 30 μm , 100 Hz/1000 Hz: kleinste modellierte Schichtdicke von 20 μm).

Eine weitere Optimierungsmöglichkeit der Performance einer Kathode stellt die Variation der Partikelgröße dar. Die Partikelgröße wirkt sich sowohl auf die aktive Oberfläche und damit den Ladungstransferwiderstand als auch auf die Tortuosität der Porenphase und dadurch den Widerstand des ionischen Pfades aus.

Die Abhängigkeit des Realteils der Impedanz von Partikelgröße und Schichtdicke ist in Abbildung 6-9 am Beispiel der bereits vorgestellten NCA-Kathode bei drei verschiedenen Frequenzen (10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz) gezeigt. Bei 10 Hz ist eine deutliche Abhängigkeit von der Partikelgröße zu sehen. Diese wird hauptsächlich durch den Ladungstransferwiderstand verursacht. Da die aktive Oberfläche annähernd antiproportional mit wachsendem Partikeldurchmesser abnimmt, steigt der Ladungstransferwiderstand. Für höhere Frequenzen nimmt der Einfluss des Ladungstransferwiderstandes ab. Dadurch ist auch der Einfluss der Partikelgröße auf die Impedanz geringer. Durch einen Anstieg der Tortuosität mit steigender Partikelgröße wächst die Impedanz weiterhin mit zunehmender Partikelgröße an. Der Einfluss der Partikelgröße nimmt mit steigender Frequenz jedoch deutlich ab.

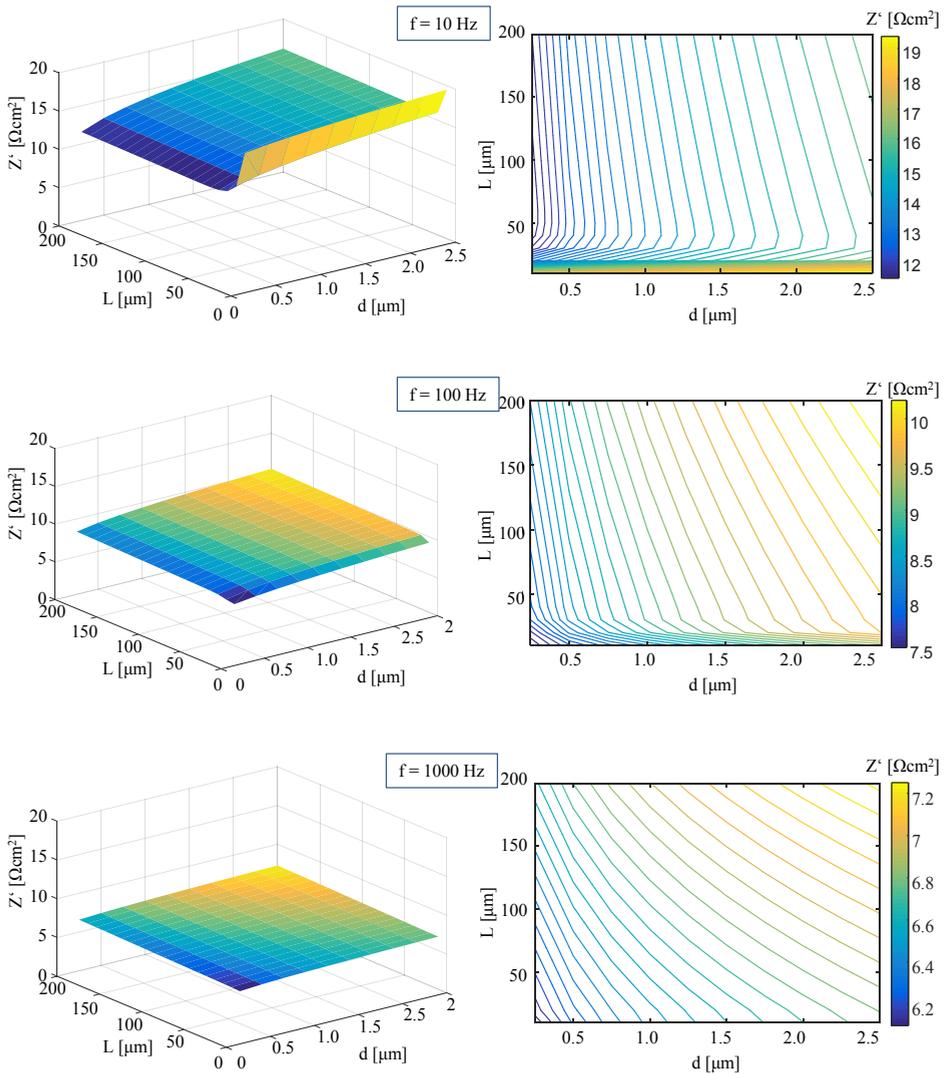


Abbildung 6-9: Verlauf den Realteils der Impedanz einer $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ -Kathode mit variierender Schichtdicke und variierendem Partikeldurchmesser d für verschiedene Frequenzen (10 Hz, 100 Hz und 1000 Hz).

Die vorgestellten Analysen können für ein modellgestütztes Kathodendesign herangezogen werden. Dieses soll im folgenden Kapitel an drei Beispielen veranschaulicht werden.

6.2 Modellgestütztes Kathodendesign

Das in dieser Arbeit parametrisierte Modell ist in der Lage die komplexe Impedanz einer Kathode in Abhängigkeit der eingesetzten Aktivmaterialien und deren Mikrostruktur zu bestimmen. Zusammen mit dem in Kapitel 5.6 vorgestellten OCV-Modell nach [149] kann das Modell für ein modellgestütztes Kathodendesign verwendet werden. Hierbei wird eine Kathode für eine spezielle Anwendung designed. Designziele können hierbei je nach Anwendung zum Beispiel eine minimale Impedanz bei gegebener Energiedichte oder eine Maximierung der Leistungsdichte bei gegebenem maximalem Volumen sein. Als Ergebnis erhält man eine Auswahl an Aktivmaterialien und optimierte Mikrostrukturparameter in realistischen Größenordnungen. Die Einstellung dieser Mikrostrukturparameter beim Herstellungsprozess ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit und stellt eine weitere große Herausforderung dar. Das Modell soll helfen, den aufwendigen Prozess der Kathodenoptimierung durch iterative Prototyp-Herstellung und Vermessung deutlich zu verringern.

Folgender Parameter können hierbei variiert werden:

- Aktivmaterial bzw. Kombination mehrerer Aktivmaterialien in Blend-Kathoden
- Zusammensetzung: Aktivmaterialanteil, Porosität, Leitrußanteil
- Tortuosität (nur geringer Einfluss)
- Aktive Oberfläche
- Schichtdicke

Da sich einige Parameter im Modell gegenseitig beeinflussen, sind diese miteinander verknüpft, wie im vorigen Kapitel beschrieben wurde.

Beispiel 1

Im ersten Beispiel wird die im vorigen Kapitel analysierte NCA-Kathode betrachtet. Je nach Anwendung sind unterschiedliche Frequenzbereiche relevant. Hier soll eine mittlere Frequenz von 10 Hz betrachtet werden. Der mittlere Frequenzbereich spielt in der Elektromobilität eine große Rolle, wie zum Beispiel aus dem neuen Testzyklus für Neuzulassungen WLTP (*Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure*) ersichtlich wird [157]. Abbildung 6-10 zeigt den Verlauf des Realteils der Impedanz für 10 Hz bei einem SOC von 50 % und einer Temperatur von 25 °C in Abhängigkeit von Schichtdicke und Porosität in 3D (oben) und im Konturdiagramm (unten). Zusätzlich sind im Konturdiagramm Kurven konstanter Nennkapazität eingezeichnet. Für jede vorgegebene Zielkapazität kann hierdurch eine optimale Schichtdicke und eine optimale Porosität ermittelt werden. Für die in grün eingezeichnete Beispielkapazität von 10 mAh/cm² liegen diese Werte bei $L = 130 \mu\text{m}$ und $\varepsilon = 28 \%$. Zusätzlich kann der Realteil der

Impedanz für diese Parameter zu $11 \Omega\text{cm}^2$ bestimmt werden. Dieser liegt etwas über dem globalen Minimum der Impedanz mit $10 \Omega\text{cm}^2$. Eine andere Möglichkeit wäre die Vorgabe eines maximalen Materialpreises, dessen Kurven identisch zu denen konstanter Kapazität verlaufen.

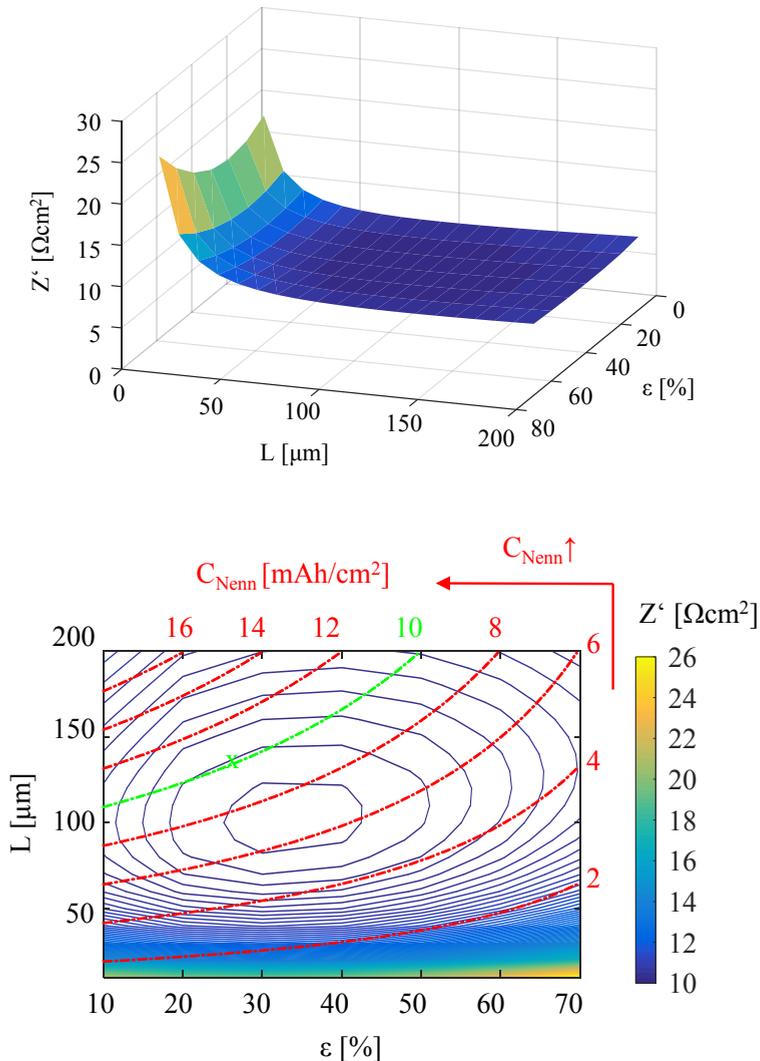


Abbildung 6-10: Verlauf den Realteils der Impedanz einer $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ -Kathode mit variierender Schichtdicke und Porosität bei einer Frequenz von 10 Hz in 3D (oben) und im Konturdiagramm (unten) mit eingezeichneten Linien konstanter Kapazität in rot. Bei ca. $100 \mu\text{m}$ und 38 % Porosität wird die Impedanz minimal.

Beispiel 2

Im zweiten Beispiel wird die bereits vorgestellte $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Blend-Kathode bei einer Frequenz von 10 Hz (SOC=50 %, $T=25^\circ\text{C}$) betrachtet. Abbildung 6-11 zeigt den Verlauf des Realteils der Impedanz über Zusammensetzung und Schichtdicke. Hier soll nun eine konstante Schichtdicke von $L = 30\ \mu\text{m}$ betrachtet werden. Diese ist in Abbildung 6-11 als grüne Linie markiert.

Mit Hilfe des Modells lassen sich die Impedanz und die Kapazität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ermitteln. Zusätzlich kann mit Hilfe der Werte in Tabelle 6-1 der Verlauf des Preises berechnet werden. Die drei Verläufe sind in Abbildung 6-12 zu sehen.

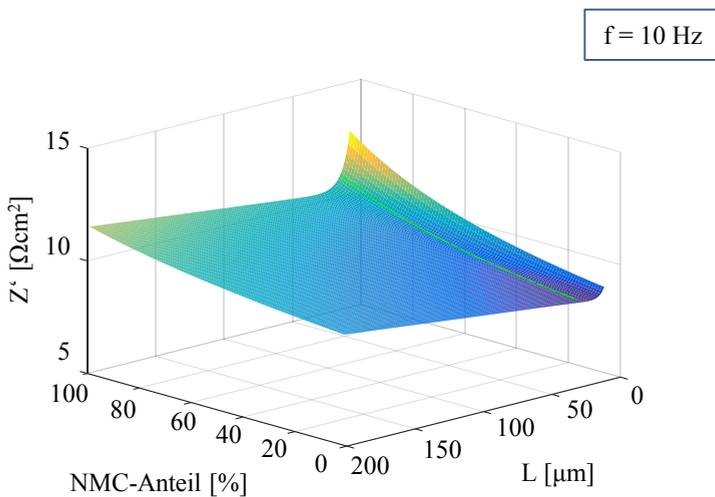


Abbildung 6-11: Verlauf den Realteils der Impedanz einer $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode mit variierender Schichtdicke L und variierender Zusammensetzung aus dem beiden Aktivmaterialien $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ (NMC) und LiMn_2O_4 (LMO) bei einer Frequenz von 10 Hz. Der Verlauf für $L=30\ \mu\text{m}$ ist grün markiert.

Tabelle 6-1: Materialpreise der enthaltenen Übergangsmetalle in LiMn_2O_4 und $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ [152]

Material	Preis [\$/t]
Co	32,5
Ni	10,225
Mn	1,818
$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$	14,85

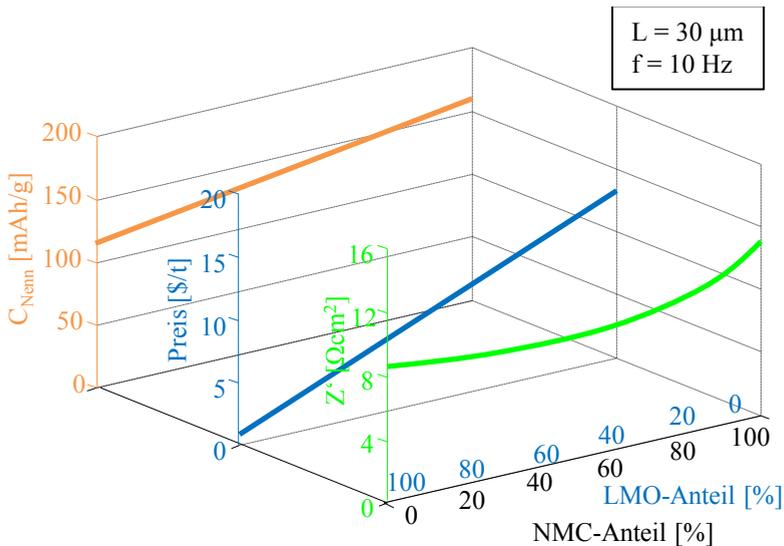


Abbildung 6-12: Verlauf von Nennkapazität, Preis und Impedanz einer $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode mit einer Schichtdicke von $30 \mu\text{m}$ bei $f=10 \text{ Hz}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aus den beiden Aktivmaterialien $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ (NMC) und LiMn_2O_4 (LMO). Mit steigendem LMO-Anteil sinkt die Kapazität zu Gunsten eines sinkenden Preises und einer sinkenden Impedanz.

Mit zunehmendem LMO-Anteil sinkt die Kapazität zu Gunsten eines sinkenden Preises und einer sinkenden Impedanz. Je nach Anwendung lässt sich somit eine ideale Zusammensetzung ermitteln. Für eine Hochleistungszelle würde sich zum Beispiel eine Zusammensetzung von LMO:NMC 75:25 anbieten. Diese ist durch ihre geringe Impedanz hochstromfähig und weist einen günstigen Preis bei akzeptabler Kapazität auf. Für Hochenergiezellen würde eher die Zusammensetzung LMO:NMC 25:75 gewählt werden. Diese stellt eine deutlich höhere Kapazität bereit und weist gleichzeitig eine geringere Alterung auf. Dafür müssen eine höhere Impedanz und ein höherer Preis in Kauf genommen werden.

Beispiel 3

Als drittes Beispiel wird eine LiMn_2O_4 -Kathode betrachtet. Zur Abschätzung des Spannungseinbruchs bei konstanter C-Rate wird das Produkt aus Kapazität und Realteil der Impedanz berechnet. Dieses entspricht näherungsweise dem Spannungseinbruch bei Entladung mit 1C. In Abbildung 6-13 ist zusätzlich zu dem Verlauf der Impedanz in Abhängigkeit von Schichtdicke und Porosität (orange) dieses Produkt in blau gezeigt. Es wird eine Frequenz von 10 Hz bei SOC=50 % und $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ betrachtet.

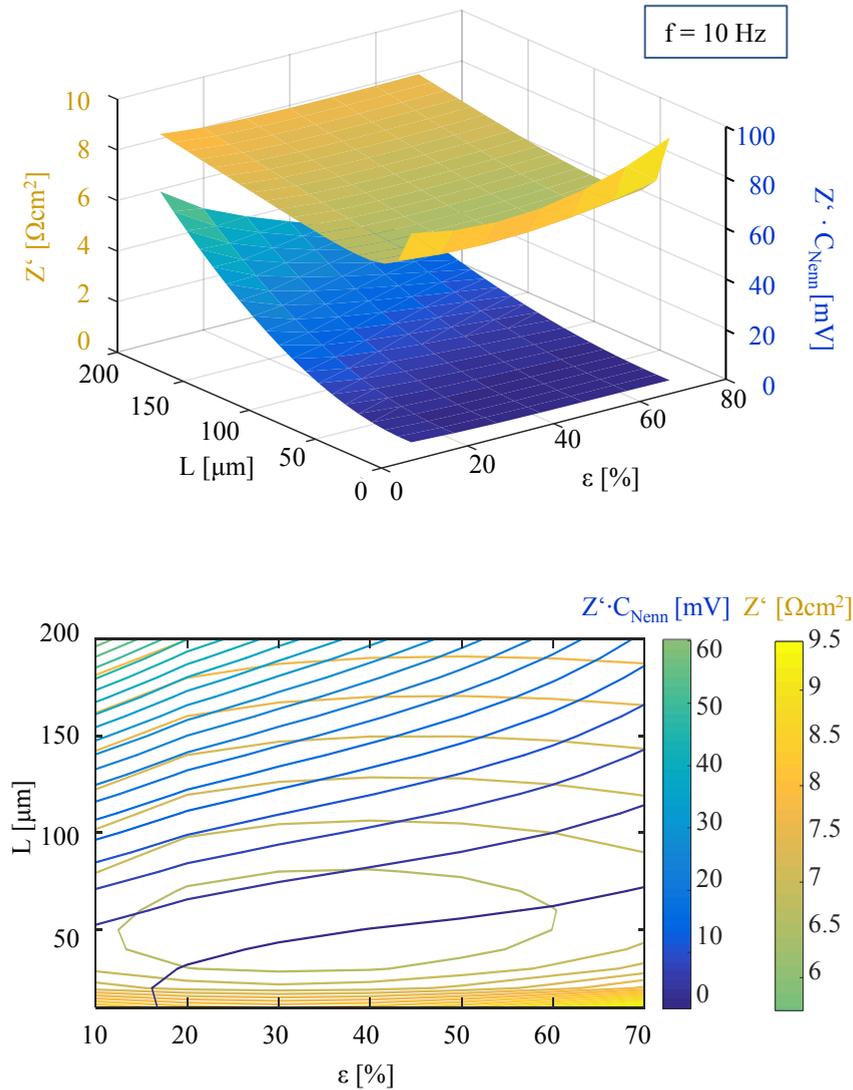


Abbildung 6-13: Verlauf des Realteils der Impedanz (orange) und des Produkts aus Kapazität und Impedanz zur Abschätzung des Spannungseinbruchs bei Entladung mit 1C (blau) einer LiMn_2O_4 -Kathode bei $f=10 \text{ Hz}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Porosität. Oben: 3D-Grafik; unten: Konturdiagramm. Das Impedanzminimum liegt bei ca. $49 \mu\text{m}$ und 32% Porosität. Der Spannungseinbruch ist hier ebenfalls gering.

Die Impedanz weist in diesem Beispiel ein Minimum bei einer Porosität von 32% und einer Schichtdicke von $49 \mu\text{m}$ auf. Der Spannungseinbruch ist hingegen bei dicken

Aktivmaterialschichten und geringer Porosität besonders hoch. Für dünne Schichtdicken und hohe Porosität fällt der Spannungseinbruch besonders gering aus. Das Minimum des Spannungseinbruchs liegt bei der dünnsten modellierten Schicht von 20 μm und der höchsten modellierten Porosität von 70 %. Dies ist auf die sehr geringe Kapazität in diesem Arbeitspunkt zurückzuführen. Eine Kathode mit diesen Parametern wäre aufgrund ihrer geringen Kapazität nicht sinnvoll.

Eine Senkung der Porosität führt zu einer Zunahme der Kapazität. Der Spannungseinbruch steigt dabei nur leicht an. Hier überlagert sich die Abhängigkeit der Impedanz und der Kapazität von den beiden Parametern Schichtdicke und Porosität, weshalb der Spannungseinbruch keinen linearen Verlauf zeigt. Im Arbeitspunkt des Impedanzminimums ($L=49 \mu\text{m}$ und $\varepsilon=32 \%$) liegt der Spannungseinbruch nur leicht über dessen Minimum. Gleichzeitig kann hier eine akzeptable Kapazität erreicht werden. Diese Abschätzung des Spannungseinbruchs bei konstanter C-Rate ist jedoch nur für geringe Stromstärken zulässig, wie im nächsten Kapitel diskutiert wird.

Die drei Beispiele zeigen Möglichkeiten, um mit Hilfe des Modells ideale Parameter für bestimmte Anwendungen zu ermitteln. Da dies nur für gewisse Voraussetzungen zulässig ist, werden im Folgenden die Grenzen des Modells diskutiert.

6.3 Grenzen des Modells

Niederfrequenzverhalten

Das vorgestellte Impedanzmodell ist nur für Frequenzen über 1 Hz gültig, da bisher keine Diffusionsverluste berücksichtigt werden. Der Grund hierfür liegt zum einen in den besonderen Anforderungen an die Messungen der niederfrequenten Verlustprozesse und zum anderen an der schwierigen Umsetzung der Diffusionsvorgänge in ein Impedanzmodell. Die Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens wird ausführlich in der Dissertation von Michael Schönleber behandelt [17]. Hierbei wird deutlich, dass die Qualität von Niederfrequenzmessungen, von einer Vielzahl von Faktoren abhängt. Die für niedrige Frequenzen steigende Messdauer bei der Durchführung der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie führt dazu, dass die Voraussetzung der Zeitinvarianz nicht mehr erfüllt werden kann, da die Selbstentladung der Zelle zu einer Verschiebung des Arbeitspunktes führt. Außerdem entspricht die während der Messung zugeführte bzw. entnommene Ladungsmenge dem Integral des Anregungsstromes über die Anregungsperiode, welche bei niedrigen Frequenzen stetig ansteigt und zu einer Verletzung der Bedingung der Linearität führt. Für niedrige Frequenzen müssen daher andere Messmethoden verwendet werden. Hierfür bieten sich die sogenannten Zeitbereichsmessungen an. Hierbei kann die Impedanz aus dem Antwortsignal auf ein beliebiges

Anregungssignal (Strom oder Spannung) berechnet werden, ohne Beschränkung auf einen sinusförmigen Signalverlauf, wie bei der EIS. Dadurch kann das Anregungssignal mehrere Frequenzen simultan anregen, wodurch sich die Messdauer deutlich verringert, jedoch gleichzeitig ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur EIS entsteht, weil die Signalenergie auf alle Frequenzen verteilt wird. Hierbei haben sowohl die Anregungsform als auch die Auswertemethode und das verwendete Setup einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Messergebnisse.

Die Wahl eines geeigneten Experimentalzell-Setups wird in Anhang A ausführlich diskutiert. Bei Durchführung der Messung lässt sich zwischen potentiostatischer und galvanostatischer Anregung unterscheiden. Eine galvanostatische Anregung ist in der Praxis jedoch meist vorzuziehen, da die Batterie auf minimale Stromschwankungen weniger sensibel reagiert, als auf minimale Spannungsschwankungen und damit geringere Anforderungen an die stromstellende Messtechnik zu stellen ist. Eine entscheidende Rolle für die Messdatenqualität spielt außerdem das Anregungssignal. In der Dissertation von Michael Schönleber [17] wurden unterschiedliche Anregungssignale mit ihren Vor- und Nachteile diskutiert sowie geeignete Parameter herausgearbeitet. Hierbei wird zwischen einer Sprunganregung, einer Sprungabschaltmessung und einer Puls-anregung unterschieden. Die Güte der Ergebnisse hängt dabei von Höhe und Dauer der Anregung ab. Zusätzlich hat die Selbstentladung der Zelle während der Messung einen Einfluss auf die Ergebnisse. In [17] wird daher eine Methode vorgestellt, diese zuverlässig zu kompensieren, indem das Signal einer negativen und einer positiven Anregung gemittelt werden.

Neben der Wahl des Anregungssignals spielt die Auswertung der Daten eine große Rolle für die Messdatenqualität und Aussagekraft. Es existieren zwei gängige Auswertemethoden: Die Fourier-basierte Auswertung [153] und die Puls-Fitting-Methode [154]. Bei der Fourier-basierten Auswertung wird die komplexe Impedanz aus den Fourier-transformierten Spannungs- und Stromsignalen berechnet. Nachteil dieser Auswertemethode ist die starke Auswirkung von Messrauschen auf die Datenqualität, welches besonders bei hohen Frequenzen auftritt. Der Vorteil liegt darin, dass keine Modellannahmen für die Auswertung getroffen werden und die Frequenzpunkte unabhängig voneinander berechnet werden. So werden Messfehler direkt sichtbar und die Messdatenqualität lässt sich zusätzlich zum Beispiel mit Hilfe des Kramers-Kronig Testes überprüfen. Dies ist nicht der Fall für die Auswertung mit der Puls-Fitting-Methode. Hier wird die Tatsache genutzt, dass sich jedes gültige Impedanzspektrum durch eine Reihenschaltung mehrerer RC-Glieder darstellen lässt. Dieses allgemeingültige Ersatzschaltbildmodell wird an den Spannungsverlauf angefitet und daraus die komplexe Impedanz berechnet. Dadurch sind die Kramers-Kronig Bedingungen immer erfüllt und der Test ist nicht anwendbar. Die Messdaten bilden außerdem auch bei fehlerhaften Messungen einen glatten Verlauf, so dass Fehler nicht erkannt werden können. Bei korrekten Messdaten bietet diese

Auswertemethode jedoch den Vorteil, dass die Ergebnisse nicht von Messrauschen überlagert sind. Außerdem ist hier bei korrekter Erfassung des niederfrequentesten Prozesses eine Erweiterung des Frequenzbereichs mit Hilfe des Modells möglich, so dass auch Frequenzen unterhalb des Messbereichs darstellbar sind. In der Praxis hat sich eine Kombination beider Methoden bewährt, bei welcher die Fourier-basierte Auswertung der Kontrolle der Messdatenqualität dient und die Puls-Fitting-Methode für die finale Analyse und Auswertung der Impedanzspektren herangezogen wird.

Nach erfolgreicher Messung der niederfrequenten Impedanz stellt sich die Frage nach der Modellierung dieser im Ersatzschaltbild. In [17] wird ein fundamentales Ersatzschaltbild für eine Elektrode hergeleitet, in welchem alle Verlustprozesse enthalten sind. Hierbei wird im Niederfrequenzbereich sowohl die Diffusion von Lithium-Ionen im Festkörper als auch im Elektrolyten berücksichtigt. Die Diffusion im Elektrolyten wird hier durch eine Finite-Length-Warburg-Element modelliert und die Diffusion im Festkörper durch eine Finite-Space-Warburg-Element (siehe Kapitel 2.4). Die Anpassung dieses Modells an eine gemessene Kathodenimpedanz gelingt hier nur durch eine zusätzliche neue Auswertemethode, die analog zur DRT entwickelte DDC (Distribution Function of differential Capacity [155]), und die Annahme einer Partikelgrößenverteilung, welche jedoch bisher nicht mit einer gemessenen Partikelgrößenverteilung korreliert werden konnte.

Zusammenfassend ist die Messung niederfrequenter Verlustprozesse sehr aufwendig und fehleranfällig und deren Modellierung noch nicht etabliert, so dass die in [17] durchgeführte Zuordnung der Verlustprozesse noch durch weitere Untersuchungen validiert werden muss. Insbesondere eine Korrelation mit ermittelten Mikrostrukturparametern aus FIB/SEM-Messungen wurde bislang nicht durchgeführt.

Weitere Einschränkungen des Modells

Einen weiteren Effekt, welcher im Modell nicht berücksichtigt wird, stellt das dynamische Zellverhalten dar, also zum Beispiel die Stromabhängigkeit der Impedanz sowie Leitsalzverarmung im Elektrolyten bei hohen Stromstärken, da es sich hier um ein reines Impedanzmodell handelt. Für die Modellierung von Entladevorgängen existieren andere Modellansätze, wie das bekannte Newman-Modell [156] und das daraus weiterentwickelte Modell von Moses Ender [53].

Des Weiteren berücksichtigt das Modell bislang keine Temperatureffekte, wie Selbsterwärmung und entstehende Temperaturgradienten. Hierfür wäre die Kopplung mit einem Temperaturmodell wie in [149] vorgeschlagen, sinnvoll.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertationsschrift befasst sich mit der Analyse und Modellierung des Einflusses der Mikrostruktur und Materialeigenschaften auf die Performance von Kathoden für Lithium-Ionen Batterien. Die Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit und der Austauschkoefizient für Lithium-Ionen, sind dabei abhängig von der Materialchemie und Stöchiometrie des Aktivmaterials.

Der Ergebnisteil kann in zwei Themenschwerpunkte unterteilt werden: Zunächst werden die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse vorgestellt, ausgewertet und kritisch diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung präsentiert und mit Hilfe der ermittelten Mikrostrukturparameter ausgewertet. Dadurch kann ein Impedanzmodell parametrisiert werden, welches die Möglichkeit eines modellgestützten Elektrodendesigns bietet. Eine Besonderheit des vorgestellten Modells besteht im Verzicht auf Literaturwerte, welche meist große Schwankungen aufweisen oder nicht zur Verfügung stehen. Durch Kombination einer Vielzahl von Analyse- und Messmethoden konnten alle benötigten Parameter unabhängig voneinander bestimmt werden. Dadurch lässt sich ein physikalisch sinnvolles Modell aufstellen und zuverlässig parametrisieren, welches sowohl für variable Kathodenmaterialien, als auch für Blend-Kathoden anwendbar ist. Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse sowie der Messung und anschließenden Modellierung der Verlustprozesse werden im Folgenden zusammengefasst.

Mikrostrukturanalyse

Die Mikrostrukturanalyse von Kathoden für Lithium-Ionen Batterien stellt in zweierlei Hinsicht eine besondere Herausforderung dar. Zum einen müssen mindestens drei Bestandteile unterschieden werden: Der Leitrüß, die Pore und ein oder mehrere Aktivmaterialien. Zum anderen gilt es die Multiskalarität der Kathodenstruktur zu berücksichtigen. Der fein verteilte Leitrüß in der Kathode sowie Nanoporen in Leitrüß und Aktivmaterial erfordern eine hohe Auflösung. Die inhomogene Leitrüß- und Aktivmaterialverteilung mit großen Agglomeraten macht hingegen ein großes Volumen notwendig, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten.

In dieser Arbeit wurden zwei Methoden für die Mikrostrukturanalyse, die FIB/SEM-Tomographie und die Röntgentomographie, gegenübergestellt. Erstere ermöglicht höhere Auflösungen bei begrenztem Volumen. Materialien unterschiedlicher Ordnungszahlen können hierbei automatisiert unterschieden werden. Dies gilt für den Leitrüß mit einer

Ordnungszahl von 6, die Porenphase, welche mit Silikonharz der Ordnungszahl 14 infiltriert wird, und die Aktivmaterialien mit Ordnungszahlen zwischen 25 und 28. Da diese Ordnungszahlen weit auseinander liegen ergibt sich ein deutlicher Kontrast, der für die Segmentierung genutzt werden kann. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei der Trennung von Materialien ähnlicher Ordnungszahlen, wie dies für mehrere Aktivmaterialien in einer Blend-Kathoden der Fall ist. Diese können beim standardmäßigen Vorgehen mit der FIB/SEM-Tomographie nicht unterschieden werden. Die Röntgentomographie hingegen ist in der Auflösung stark limitiert, jedoch in der Lage ein größeres Volumen zu analysieren. Zusätzlich ergeben sich bei der Röntgentomographie Schwierigkeiten bei der Detektion des Leitrußes aufgrund seiner niedrigen Ordnungszahl. Dieser weist dadurch einen schwachen Absorptionskontrast zur umgebenden Pore auf. Da die Strukturen des Leitrußes zusätzlich unter der Auflösungsgrenze liegen, kann dieser mit der Röntgentomographie nur sehr eingeschränkt analysiert werden. Eine Trennung einzelner Aktivmaterialien in Blend-Kathoden ist ebenfalls nicht ohne weitere Schritte möglich.

Für beide Methoden wurden in dieser Arbeit die Auswirkungen eines zu kleinen Volumens und einer zu geringen Auflösung auf die berechneten Mikrostrukturparameter systematisch analysiert. Für diese Analysen wurde die Blend-Kathode einer kommerziell erhältlichen Batterie von Kokam (SLPB353452) verwendet, welche die beiden Aktivmaterialien NCA und LCO enthält. Für die Mikrostrukturanalyse dieser Kathode konnten ein Repräsentatives Volumenelement (RVE) sowie eine minimale Voxelgröße ermittelt werden. Diese Größen sind abhängig vom betrachteten Parameter. Eine Voxelgröße von 45 nm und ein Volumen von ca. $25 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ haben sich als ausreichend für die Ermittlung der Zusammensetzung und der aktiven Oberfläche erwiesen. Für die Ermittlung des Aktivmaterialanteils sind sogar ein geringeres Volumen (ca. $15 \mu\text{m}$ Kantenlänge) und eine größere Voxelgröße (ca. 360 nm) ausreichend. Als besonders anspruchsvoll haben sich die Bestimmung der Tortuosität der Porenphase sowie der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials erwiesen. Diese werden sowohl durch die feine Struktur des Leitrußes bzw. Nanoporen im Aktivmaterial, als auch durch die inhomogene Verteilung von Leitruß bzw. Aktivmaterial beeinflusst.

Da weder die Röntgentomographie noch die FIB/SEM-Tomographie alleine in der Lage ist, die Mikrostruktur in allen Größenordnungen zu erfassen, wurden diese anschließend kombiniert. Bei der sogenannten korrelativen Tomographie wird die Probe zunächst mittels Röntgentomographie analysiert und anschließend ein Ausschnitt mittels FIB/SEM-Tomographie rekonstruiert. Durch Anwendung beider Verfahren an identischer Probenstelle können die Ergebnisse korreliert und anschließend auf das große Volumen der Röntgentomographie übertragen werden. Dadurch konnten hoch aufgelöste Informationen (Voxelgröße: 33,7 nm) über ein großes Volumen ($13 \text{ Mio } \mu\text{m}^3$) gewonnen werden.

Durch einen abschließenden Vergleich der Ergebnisse der drei Methoden, FIB/SEM-, Röntgen- und korrelative Tomographie, wurde die FIB/SEM-Tomographie als Methode der Wahl für diese Arbeit festgelegt. Die korrelative Tomographie konnte zwar eine geringe Verbesserung der Genauigkeit der ermittelten Mikrostrukturparameter bringen. Für die Zwecke dieser Arbeit rechtfertigte diese jedoch den extremen Mehraufwand nicht. Im Vergleich zur Röntgentomographie erlaubt die FIB/SEM-Tomographie eine deutlich präzisere Bestimmung der Mikrostrukturparameter, da sie einen stärkeren Materialkontrast und höhere Auflösung ermöglicht. Eine exakte Auflösung der feinen Leitrußstruktur ist jedoch selbst mit der hohen Auflösung der FIB/SEM-Tomographie nicht möglich. Hierfür wurde eine maximale Voxelgröße von 5 nm ermittelt, welche mit der FIB/SEM-Tomographie nicht realisierbar ist. Abweichungen durch die begrenzte Auflösung sowie das eingeschränkte Rekonstruktionsvolumen sind bei der Bestimmung der Tortuosität der Porenphase und Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials zu erwarten. Diese spielen bei der späteren Modellierung in dieser Arbeit jedoch eine untergeordnete Rolle. Die ausschlaggebenden Parameter, wie die aktive Oberfläche des Aktivmaterials und die Zusammensetzung der Kathode, können zuverlässig bestimmt werden.

Die FIB/SEM-Tomographie wurde im Folgenden für die Mikrostrukturanalyse der Kathoden in dieser Arbeit verwendet.

Zunächst wurden $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ (NMC)-Kathoden variierender Stöchiometrie und Mikrostruktur untersucht. Diese wurden teilweise unter Schutzgasatmosphäre aus kommerziellen Zellen entnommen und präpariert. Teilweise standen einzelne Elektrodensheets von Partnern zur Verfügung. Anschließend wurden Kathoden unterschiedlicher Aktivmaterialien analysiert, um die Mikrostruktureigenschaften dieser zu vergleichen.

Bei der Berechnung der Parameter wurde hierbei auf Algorithmen aus der Vorgängerarbeit von Moses Ender zurückgegriffen [53], welche für die Analyse von Batterie-Kathoden entwickelt wurden. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt, um unter anderem die Mikrostrukturanalyse von Blend-Kathoden zu ermöglichen. Durch die simultane Anwendung zweier Detektoren und anschließende korrelierte Auswertung konnten dadurch erstmals mehrere Aktivmaterialien ähnlicher Ordnungszahlen automatisiert unterschieden werden.

Die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse wurden im nächsten Schritt verwendet, um eine zuverlässige Modellierung der Impedanzmessungen zu gewährleisten.

Messung und Modellierung der Verlustprozesse

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Kathoden elektrochemisch charakterisiert. Die in der Kathode auftretenden Verlustprozesse wurden mit der etablierten Methode der EIS vermessen und mit Hilfe der DRT quantitativ ausgewertet. Die Messungen berücksichtigen

einen Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 Hz bei einer Temperatur von 25 °C. Hierbei kam ein spezielles Drei-Elektroden-Setup mit netzförmiger $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)-Referenzelektrode zum Einsatz, welche symmetrisch zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eingebracht wird. Dieses ermöglicht die Messung der Verlustprozesse in der Arbeitselektrode ohne Einfluss der Gegenelektrode [112,119]. Zusätzlich wurde die effektive, elektronische Leitfähigkeit der Kathode an einem am Institut entwickelten Leitfähigkeitsmessstand gemessen [62].

Bei der Auswertung der Impedanzmessungen kamen nun die ermittelten Mikrostrukturparameter zum Einsatz. Durch eine Korrelation der Ergebnisse von Mikrostrukturanalyse und elektrochemischer Charakterisierung wurde ein Impedanzmodell mit Kettenleiterstruktur aufgestellt und parametrisiert. Einen großen Vorteil im Vergleich zu bereits existierenden Modellen birgt die Berücksichtigung der Mikrostrukturparameter. Durch Fixierung der Parameter des elektronischen und ionischen Pfades im Modell, welche mit Hilfe der ermittelten Parameter σ_{el} (elektronische Leitfähigkeit), ε (Porosität), τ (Tortuosität) und L (Schichtdicke) berechnet werden können, wird die Anzahl freier Fit-Parameter reduziert. Dies ist notwendig um ein auswertbares Fit-Ergebnis zu gewährleisten, da sich die einzelnen Verlustprozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten überlagern. Als Ergebnis erhält man einen zuverlässigen Wert für den Ladungstransferwiderstand R_{CT} zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Durch anschließende Normierung auf die aktive Oberfläche des Aktivmaterials a_{act} kann der spezifische Ladungstransferwiderstand r_{CT} und daraus der Austauschkoefizient k_0 ermittelt werden. Dieser stellt einen relevanten Materialparameter für die Modellierung und Charakterisierung von Aktivmaterialien dar und ist in der Literatur je nach Material nur schwer zu finden oder starker Streuung unterlegen. Diese neue Vorgehensweise zur Ermittlung der Ladungstransferparameter konnte durch Auswertung mehrerer NMC-Kathoden variierender Mikrostruktur validiert und anschließend für die Parametrierung genutzt werden.

Insgesamt gelang es so, umfassende Parametersätze für verschiedene Aktivmaterialien zu generieren. Das Modell wurde anschließend so erweitert, dass es auch auf Blend-Kathoden anwendbar ist. Außerdem wurde die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Mikrostrukturparameter im Modell hinterlegt.

Zusammenfassend wurden alle für das Modell benötigten Parameter durch Kombination mehrerer Messmethoden selbst bestimmt:

- (i) Die aktive Oberfläche des Aktivmaterials bzw. der Aktivmaterialien in Blend-Kathoden wurden mittels FIB/SEM-Tomographie bestimmt. Voraussetzung hierfür ist die bereits erwähnte Adaptierung der Prozedur bei der FIB/SEM-Tomographie zur getrennten Analyse der Einzelmaterialien in der Blend-Kathode.

- (ii) Porosität und Tortuosität der Porenphase wurde mittels FIB/SEM-Tomographie bestimmt. Zusätzlich wurde die Schichtdicke der Aktivmaterialschicht im REM gemessen.
- (iii) Die effektive, elektronische Leitfähigkeit wurde an einem speziellen Leitfähigkeitsmessstand gemessen, welcher für diese Zwecke am IAM-WET entwickelt wurde [62].
- (iv) Aus den unter Punkt (ii) und (iii) ermittelten Parametern wurde der Wert für den Widerstand des ionischen und elektronischen Pfades im Kettenleitermodell berechnet und fixiert.
- (v) Der Austauschkoefizient k_0 wurde, wie oben beschrieben, durch Kombination der Ergebnisse von EIS und FIB/SEM-Tomographie mit Hilfe eines Impedanzfits ermittelt. Dieser SOC-unabhängige und temperaturabhängige Parameter bestimmt, wie „schnell“ Lithium-Ionen ein- und ausgebaut werden können bzw. welcher Austauschstrom sich bei gegebener Überspannung einstellt. Er stellt damit ein wichtiges Charakterisierungsmerkmal für Aktivmaterialien dar und ist ausschlaggebend für eine korrekte Modellierung.
- (vi) Die Materialchemie und Stöchiometrie des Aktivmaterials wurde von Mitarbeitern des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT mittels EDX-Messungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ermittelt.
- (vii) Als Ergänzung zum Impedanzmodell wurden die spezifische Kapazität und die Leerlaufkennlinie der Kathoden mittels Konstant-Strom-Messungen bestimmt. Für Blend-Kathoden wurden sie durch ein OCV-Modell ermittelt, welches in der Dissertation von Jan Philipp Schmidt [149] hergeleitet und hier durch Messungen validiert wurde.

Die praktische Anwendung des Modells wurde an drei konkreten Beispielen veranschaulicht. Im ersten Beispiel wurde für ein bestimmtes Aktivmaterial (hier $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$) eine optimale Kombination aus Schichtdicke und Porosität ermitteln, bei welcher die Verluste minimal werden. Das Ergebnis kann genutzt werden, um bei gegebenen Randbedingungen die Leistungsfähigkeit zu maximieren. Im zweiten Anwendungsfall wurde die optimale Zusammensetzung eine Blend-Katode aus LiMn_2O_4 (LMO) und $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ (NMC) ermittelt, um vorgegebene Anforderungen an Kapazität bzw. Energiedichte und Impedanz zu erfüllen. Zusätzlich wurde hierbei der Preis als dritter Faktor berücksichtigt. Im dritten Beispiel wurde eine LiMn_2O_4 (LMO)-Kathode untersucht. Hier wurde der Spannungseinbruch bei Entladung mit konstanter C-Rate in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Porosität abgeschätzt. Die Ergebnisse können genutzt werden, um die Performance der Kathode zu optimieren.

Das vorgestellte modellgestützte Elektrodendesign kann den aufwendigen, iterativen Prozess zur Optimierung von Kathoden für spezielle Anwendungen deutlich reduzieren.

7.2 Ausblick

Mikrostrukturekonstruktion

Die vorgestellte Kombination von FIB/SEM-Tomographie und Röntgentomographie ermöglicht die Analyse eines ausreichend großen Volumens mit hoher Auflösung. Die notwendige Präzision zur exakten Erfassung der feinen Leitrußstruktur wird dabei jedoch nicht erreicht. In dieser Arbeit wurde eine maximale Voxelgröße von 5 nm ermittelt, um sowohl die feine Leitrußstruktur als auch Nanoporen in Aktivmaterial und Leitruß zuverlässig zu detektieren. Es hat sich herausgestellt, dass die maximale Auflösung der FIB/SEM-Tomographie hierfür nicht ausreicht. Am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können theoretisch Auflösungen von bis zu 0,05 nm erzielt werden. Die dreidimensionale Analyse eines kleinen Volumens ist hierbei mittels HAADF-STEM-Tomographie (engl.: high-angle-annular-dark-field scanning transmission electron microscopy) möglich [143]. Bei TEM-Analysen stellt sowohl die Probenpräparation einer ausreichend dünnen Probe als auch die Bildaufnahme und korrekte Auswertung eine Herausforderung dar. Hochaufgelöste Mikrostrukturanalysen der Leitruß- und Aktivmaterialstruktur am TEM sind daher sehr anspruchsvoll aber auch von höchstem Interesse. Durch eine Kopplung der hochaufgelösten Informationen des TEM mit der FIB/SEM- und Röntgentomographie könnte eine Erfassung der multiskalaren Kathodenstruktur in allen Größenordnungen gelingen.

Eine große Herausforderung bei der erforderlichen Korrelation mehrerer Methoden stellt die Lokalisierung der identischen Probenstelle dar. Inzwischen existieren spezielle Hard- und Software-Pakete, wie Atlas 5 von Zeiss [158], welche bei der Korrelation der Ergebnisse unterschiedlicher Tomographiemethoden und insbesondere beim Lokalisieren der Probenstelle helfen können und zusätzlich die Analyse größerer Volumina erlauben.

Die Quantifizierung der Mikrostruktur könnte hierdurch weiter verbessert werden. Besonders die Berechnungen der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials sowie der Tortuosität der Porenphase würden davon profitieren.

Der letztendliche Mehrwert dieser zeit- und kostenintensiven Prozedur für das vorgestellte Modell muss jedoch noch geklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Tortuosität der Porenphase nur geringen Einfluss auf die Impedanz der Kathode hat. Für das vorgestellte Impedanzmodell bringt die genauere Bestimmung dieses Parameters also nur eine geringfügige Verbesserung. Relevant wird die exakte Bestimmung der Tortuosität jedoch bei der Betrachtung des Lastfalls. Hier kommen zusätzliche Effekte, wie Ladungsträger-

verarmung im Elektrolyten bei hohen Strömen, zum Tragen, die durch die Tortuosität beeinflusst werden. Die Partikelgrößenverteilung hat bislang keinen Einfluss auf das Modell. Diese wird jedoch relevant, wenn der Niederfrequenzbereich ins Modell integriert werden soll. Die Partikelgrößenverteilung bestimmt die Länge der Diffusionswege von Lithium-Ionen im Aktivmaterial. Sie ist daher ausschlaggebend für die Größe von Diffusionsverlusten, welche bei niedrigen Frequenzen dominieren und bisher nicht im Modell berücksichtigt werden.

Modellierung

Das vorgestellte Modell berücksichtigt alle Verlustprozesse im hoch- und mittelfrequenten Bereich. Im Niederfrequenzbereich (< 1 Hz) ist das Modell durch die Vernachlässigung von Diffusionsprozessen nicht gültig. Eine ausführliche Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens einer $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ -Kathode mittels Zeitbereichsmessungen ist in der Dissertation von Michael Schönleber [17] gegeben. Zusätzlich werden hier der Einfluss des Elektrolyten und die darin stattfindenden Diffusionsprozesse analysiert und modelliert. Um den gesamten Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,5 μHz abzudecken, müssten die Diffusionsverluste im Aktivmaterial der Kathode und im Elektrolyten im Modell integriert werden. Hierfür ist zunächst eine Korrelation dieser mit den Mikrostrukturparametern, speziell der Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials und der Porengrößenverteilung, notwendig. Die damit einhergehenden Schwierigkeiten wurden in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert.

Das Modell wurde außerdem für den Spezialfall Blend-Kathode erweitert. Eine Anpassung des Modells für weitere Spezialfälle, zum Beispiel die Berücksichtigung eines Partikelgrößengradienten, wäre denkbar.

Als Weiterentwicklung des Modells wäre außerdem die Kopplung mit einem Temperaturmodell, wie in [149] vorgeschlagen, sinnvoll. Dadurch lässt sich die Erwärmung der Zelle im Betrieb und deren Auswirkung auf die Performance berücksichtigen. Da das Modell zunächst auf einzelne Kathoden beschränkt ist, werden außerdem Effekte auf Zell- und Stapel-Ebene bislang vernachlässigt.

Ein weiterer Aspekt, der im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde, ist die Alterung der Elektrode. Theoretisch wäre diese jedoch im vorgestellten Modell einfach zu implementieren, was dessen Anwendungsbereich in vielversprechender Weise erweitern würde. Hierfür müssten alterungsbedingte Änderungen der Materialparameter, zum Beispiel durch Deckschichtbildung, und Änderungen der Mikrostrukturparameter, zum Beispiel durch Aufbrechen von Partikeln, direkt im Modell hinterlegt werden. Dies setzt eine vorange experimentelle Analyse der Alterungsvorgänge voraus. In umgekehrter Herangehensweise eignet sich das Modell in Kombination mit den verwendeten

Analysemethoden auch für die Detektion von Alterungsmechanismen, da es eine Zuordnung zu den einzelnen Parametern sowie eine quantitative Auswertung erlaubt.

Eine weitere interessante Anwendung des Modells wären Simulationen im Zeitbereich. Da sich das Kettenleitermodell nicht direkt in den Zeitbereich transformieren lässt, ist dies zum Beispiel über den Zwischenschritt eines verallgemeinerten Impedanzmodells aus RC-Gliedern, wie in [149] vorgeschlagen, möglich.

Zuletzt wurden in dieser Arbeit verfahrenstechnische Aspekte der exakten Einstellung einzelner Parameter im Herstellungsprozess nicht beleuchtet. Hierbei besteht ein komplexer Zusammenhang zwischen Pulverherstellung, Pulvermorphologie, Herstellungsparametern (zum Beispiel Kalandrierdruck) und resultierenden Mikrostrukturparametern. Dahingehende Untersuchungen würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Anhang

A. Untersuchungen zu Drei-Elektroden-Setups

Um ein geeignetes Drei-Elektroden-Setup für die Messungen in dieser Arbeit auszuwählen und die Gültigkeit der Messergebnisse sicherzustellen, wurden umfassende Studien zu Drei-Elektroden-Setup mit verschiedenen Geometrien und Materialien zu Grunde gelegt.

Der Einfluss der Geometrie der Referenzelektrode auf die Ergebnisse von Impedanzmessungen wurde im Rahmen der Arbeit von Moses Ender [53] theoretisch mit Hilfe eines FEM-Modells analysiert. Die FEM-Simulationen haben gezeigt, dass die Hauptursache für Artefakte bei Impedanzmessungen geometrische und elektrische Asymmetrien darstellen [118,119]. Geometrische Asymmetrien bezeichnen eine Verschiebung der Elektroden gegeneinander, welche zwar nicht gewünscht, in der Praxis jedoch nicht immer absolut vermeidbar ist. Dadurch entsteht eine Verzerrung der Äquipotentiallinien, wie in Abbildung A-1 a zu sehen. Die rote Linie markiert die mittlere Potentiallinie, welche horizontal verlaufen sollte.

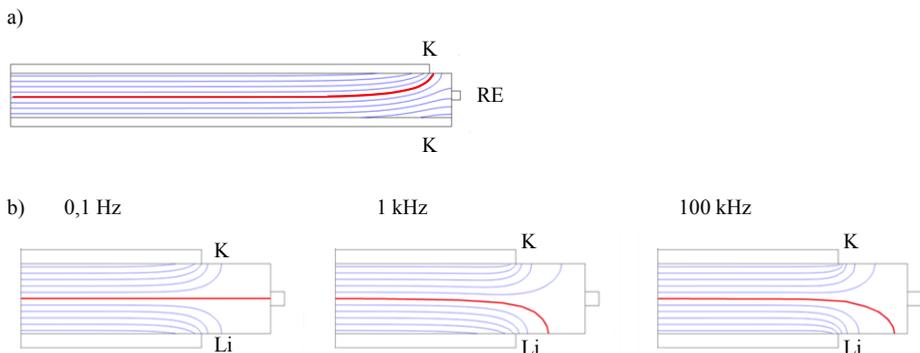


Abbildung A-1: Simulierter Verlauf der Äquipotentiallinien bei geometrischer (a) und elektrischer (b) Asymmetrie aus [119]. Die rote Linie markiert die mittlere Potentiallinie, welche horizontal verlaufen sollte.

Als elektrische Asymmetrie wird die Tatsache beschrieben, dass Gegen- und Arbeitselektrode unterschiedliche Polarisationswiderstände aufweisen, was in realen, nicht symmetrischen Zellen immer der Fall ist. Auch hier kommt es zu einer Verzerrung der

Äquipotentiallinien, wie in Abbildung A-1 b zu sehen. Diese ist abhängig von der angelegten Frequenz und tritt verstärkt bei hohen Frequenzen auf.

Die Auswirkungen dieser Asymmetrien auf Impedanzmessungen sind abhängig von der Geometrie und Position der Referenzelektrode. Drei Geometrien wurden mittels FEM-Simulationen untersucht: Eine Punkt-Referenz, eine Ring-Referenz und eine Netz-Referenz, welche jeweils symmetrisch zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eingebracht wurden. Da die Punkt-Referenz nur an einem einzelnen Punkt des Randes das Potential misst, ergaben die Simulationen hier besonders starke Artefakte in den Impedanzmessungen. Etwas besser sind die Ergebnisse für die Ring-Geometrie, welche das Potential des gesamten Randes mittelt. Die besten Ergebnisse erzielte die Netz-Geometrie, welche das Potential im gesamten Bereich zwischen den Elektroden misst.

Anschließend wurden die drei untersuchten Geometrien in Experimentalzellen realisiert [112]. Hierfür stehen zwei kommerzielle Zellen der Firma El-Cell zur Verfügung. Die Testzelle mit dem Namen „ECC-Ref“ wird mit einer Lithium-Punkt-Referenz aufgebaut (Abbildung A-2 a) und die Testzelle mit dem Namen „ECC-PAT-core“ beinhaltet eine Lithium-Ring-Referenz (Abbildung A-2 b) [114].

Für die Netzgeometrie existiert bisher keine kommerziell erhältliche Lösung. Diese wurde daher in einem am IAM-WET entwickelten Zellgehäuse realisiert (Abbildung A-2 c). Voraussetzung für die Referenzelektrode in einem Drei-Elektroden-Setup ist ein stabiles Potential über einen langen Zeitraum (mindestens den Zeitraum der Messung), sowie Stabilität des verwendeten Materials gegenüber dem Elektrolyten. Ein stabiles Potential kann entweder durch Verwendung von metallischem Lithium oder durch ein Zwei-Phasen-System mit einem konstanten Spannungsplateau beim Ein- und Ausbau von Lithium über einen weiten SOC-Bereich erreicht werden. Da sich metallisches Lithium kaum zu einer netzförmigen Elektrode formen lässt und aufgrund seiner Konsistenz auch schwer als Beschichtung verwendet werden kann, muss hier auf ein anderes Material zurückgegriffen werden. In dieser Arbeit wurde eine netzförmige Referenzelektrode eingesetzt, indem ein Aluminiumnetz mit einem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Slurry beschichtet wurde. Die Referenzelektrode wird zwischen vier Separatoren der Dicke $235 \mu\text{m}$ (zwei auf jeder Seite) symmetrisch zwischen Arbeits- und Gegenelektrode platziert.

Vor der Messung muss die LTO-Referenzelektrode auf ein stabiles Potential gebracht werden. Das LTO bietet eine flache Entladekurve mit einem weiten Plateau bei $1,56 \text{ V}$ gegen Lithium, über einen großen SOC-Bereich. Durch Lithieren des LTO mit einem kleinen Strom von $0,05 \text{ mA}$ gegen die Lithium-Gegenelektrode wird die Referenzelektrode auf dieses Potential gebracht. Das LTO ist voll lithiiert, wenn eine Abbruchspannung von $1,3 \text{ V}$ gegen Lithium erreicht ist. Nach Abschalten des Stroms relaxiert die

Spannung auf den Wert von 1,56 V und bleibt für die gesamte Messung konstant (siehe Abbildung A-3).

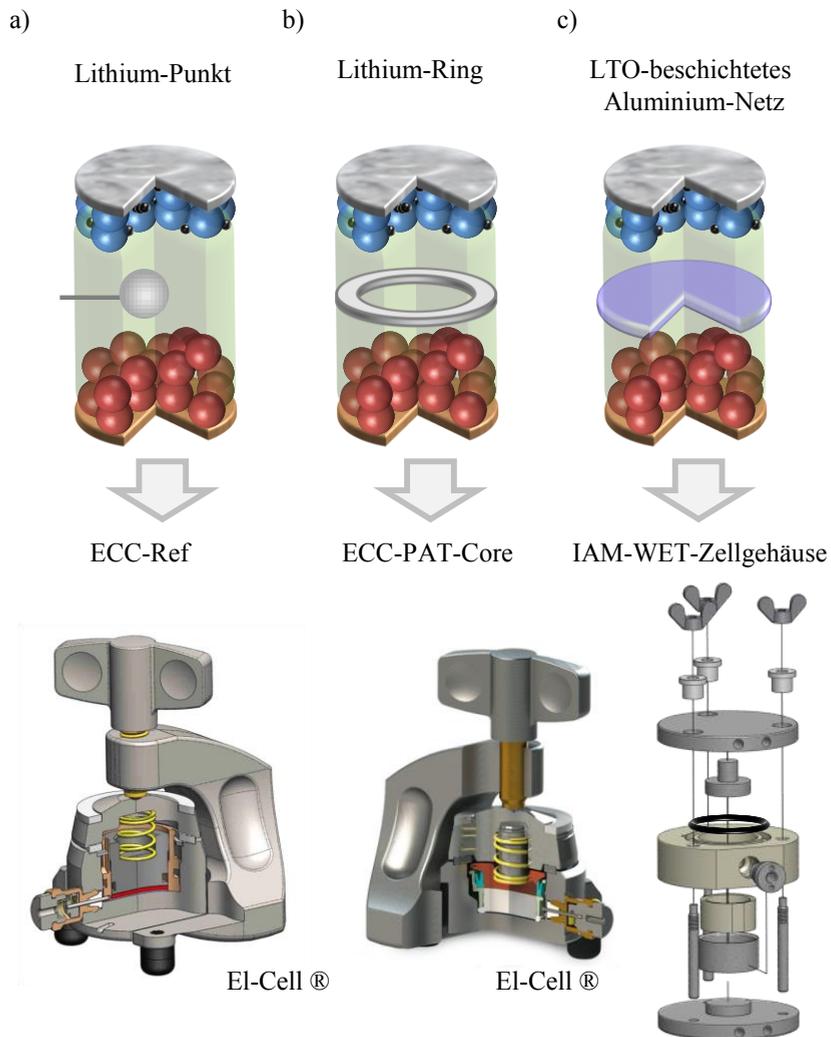


Abbildung A-2: Experimentalzellsetups und zugehörige Zellgehäuse. a) Setup mit Lithium-Punkt-Referenz in „ECC-Ref“-Gehäuse von El-Cell b) Setup mit Lithium-Ring-Referenz in „ECC-PAT-core“-Gehäuse von El-Cell c) Setup mit LTO-beschichtetem Aluminiumnetz als Referenzelektrode in institutseigenem Zellgehäuse („IAM-WET-Zellgehäuse“).

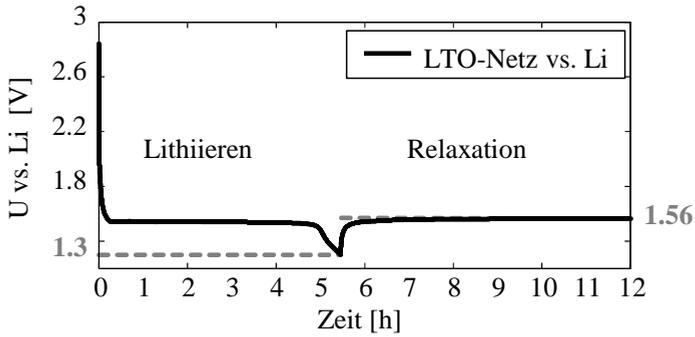


Abbildung A-3: Spannung der LTO-Referenz gegen Lithium beim Lithieren vor der Messung. Mit einem kleinen Strom von 0,05 mA wird Lithium ins LTO geladen bis die Abbruchspannung von 1,3 V erreicht ist. Anschließend relaxiert die Spannung auf den konstanten Wert von 1,56 V.

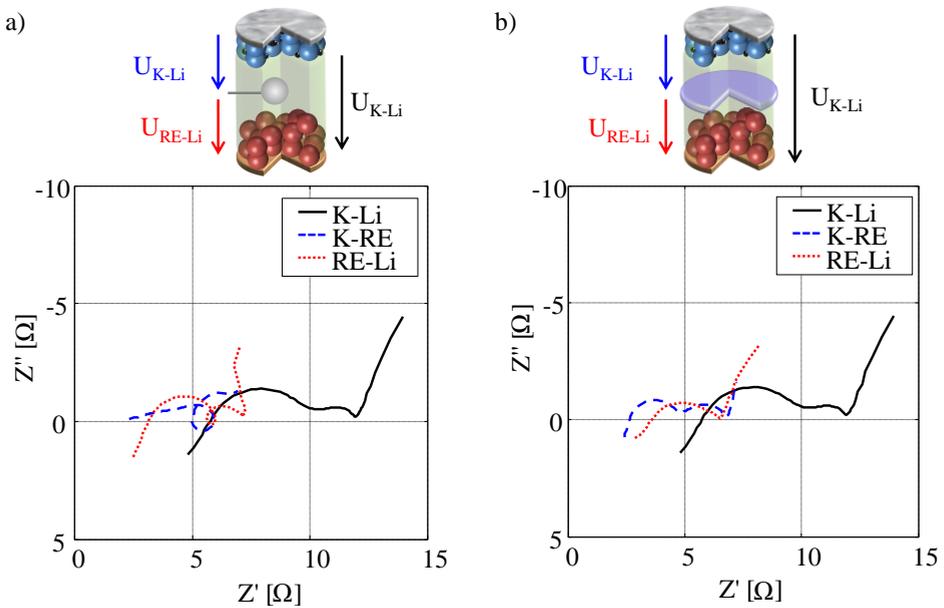


Abbildung A-4: Impedanzspektrum gemessen in Drei-Elektroden-Setup mit Lithium-Punkt-Referenz (a) und LTO-Netz-Referenz (b). Schwarz: Vollzelle (Kathode gegen Lithium-Gegenelektrode); rot: Referenzelektrode gegen Lithium-Gegenelektrode; blau: Kathode gegen Referenzelektrode. Die Krinkel im Spektrum des Setups mit Lithium-Punkt-Referenz weisen auf fehlerhafte Messergebnisse hin. Die Krinkel weisen auf Artefakte hin.

Anschließend konnte in allen drei Setups Impedanzspektren aufgenommen werden. Die Ergebnisse bestätigten qualitativ die Ergebnisse der FEM-Simulationen: Die stärksten Artefakte traten im Setup mit Lithium-Punkt-Referenz auf, wie in Abbildung A-4 a zu sehen. Die Impedanz zwischen Kathode und Lithium (K-Li) wird korrekt gemessen. Die Spektren, welche über die Punkt-Referenz gemessen werden, weisen jedoch Kringel und Verzerrungen auf, die eindeutig auf fehlerhafte Messergebnisse hinweisen. Im Vergleich hierzu zeigt Abbildung A-4 b die Impedanzspektren, welche im Setup mit LTO-Netz-Referenz gemessen wurden. Diese weisen keine Artefakte auf und konnten durch zusätzliche Messungen an symmetrischen Zellen validiert werden. Ausführliche Ergebnisse hierzu sind in [112] nachzulesen.

Auf Basis dieser Ergebnisse, wurde das am IAM-WET entwickelte Zellgehäuse mit LTO-Netz-Referenz für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie in dieser Arbeit verwendet.

Einen Nachteil dieses Setups stellt jedoch der zweifache und relativ dicke Separator zwischen Referenz- und Arbeitselektrode dar, welcher die ohmschen und Diffusions-Verluste im Elektrolyten vergrößert, jedoch zur Vermeidung eines Kurzschlusses notwendig ist. Bei Impedanzmessung im hoch- bis mittelfrequenten Bereich wirken sich die ohmschen Verluste lediglich durch eine Verschiebung des Nyquist-Plots entlang der x-Achse aus, während die Lithiumdiffusion im Elektrolyten außerhalb des betrachteten Frequenzbereichs liegt. Daher stellt der doppelte Separator keinen Nachteil für die EIS dar. Anders sieht es für C-Ratentest und Zeitbereichsmessungen aus. Beim C-Ratentest führt die Überspannung durch den ohmschen Widerstand im Separator besonders bei großen Strömen zu einer deutlich größeren Überspannung und damit einem verfrühten Erreichen der Abbruchspannung, wodurch das Ergebnis verfälscht wird. Für Zeitbereichsmessungen, bei denen die niederfrequenten Verlustprozesse untersucht werden, kann die Diffusion im Elektrolyten nicht mehr vernachlässigt werden da sie im untersuchten Frequenzbereich liegt. Durch einen dicken Separator steigen die Verluste in diesem stark an und überlagern die Verlustprozesse in der Arbeitselektrode, die ursprünglich mit der Messung analysiert werden sollten. Der Aufbau im IAM-WET Zellgehäuse ist zwar theoretisch auch mit nur einen Separator variabler Dicke möglich, in der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass der Aufbau mit einem sehr dünnen Separator nur schwer realisierbar ist, da ein leichtes Verrutschen des Separators schwer zu vermeiden ist und zu einem Kurzschluss führen würde. Für eine zukünftige Untersuchung der niederfrequenten Verlustprozesse sollte also auf das PAT-core Zellgehäuses von EL-Cell zurückgegriffen werden.

B. Übersicht über Mikrostrukturanalysen

Hersteller	Aktivmaterial	Kapitel	Pixelgröße [nm]	Volumen [μm^3]	Dauer [h]
k.A.	NMC	4.4	45	18 450	14,5
k.A.	LMO	4.3	45	30 222	22,5
Custom Cells	NCA	4.3	30	13 104	17
Sanyo*	LCO	4.3	45	20 240	18,5
Sony*	LFP	4.3	25	9 072	22
k.A.	NMC	4.4	45	41 328	25,5
Custom Cells	NMC	4.4	35	18 088	14
Sony	NMC	4.4	30	14 256	27,5
k.A.	NMC-LMO-NCA	4.6	35	26 735	20
k.A.	LMO-NMC (25:75)	4.6	45	29 484	22
k.A.	LMO-NMC (75:25)	4.6	45	21 888	26,5
k.A.	LMO	4.6	45	30 222	22,5
k.A.	NMC	4.6	45	25 584	22,5
Kokam	LCO-NCA	4.2	45	76 183	33,5
Kokam	LCO-NCA	4.2	33,7	18 360	17

*durchgeführt von Moses Ender und veröffentlicht in [53]

C. Parameter der Impedanzfits

Kapitel	Aktivmaterial	Zellnummer	Mikrostrukturparameter	Impedanzparameter
5.3	NMC	BF-A01	$\tau = 2$ $\varepsilon = 37 \%$ $a_{\text{act}} = 0,60 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 50 \mu\text{m}$	$R_C = 0,5 \Omega$ $R_{CT} = 0,6 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 1,1 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 47,1 \text{ S/m}$
5.3	NMC	BF-C01	$\tau = 2$ $\varepsilon = 37 \%$ $a_{\text{act}} = 0,60 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 100 \mu\text{m}$	$R_C = 1,9 \Omega$ $R_{CT} = 0,5 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 2,1 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 50,2 \text{ S/m}$
5.3	NMC	BB-F01	$\tau = 2$ $\varepsilon = 37 \%$ $a_{\text{act}} = 0,60 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 150 \mu\text{m}$	$R_C = 2,3 \Omega$ $R_{CT} = 0,4 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 3,2 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 42,5 \text{ S/m}$
5.4	NMC	AJ-A02	$\tau = 1,5$ $\varepsilon = 43 \%$ $a_{\text{act}} = 0,52 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 38 \mu\text{m}$	$R_C = 0,1 \Omega$ $R_{CT} = 1,5 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 0,5 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 29,7 \text{ S/m}$
5.4	NMC	BB-B01	$\tau = 3,0$ $\varepsilon = 22 \%$ $a_{\text{act}} = 0,96 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 47 \mu\text{m}$	$R_C = 0,2 \Omega$ $R_{CT} = 0,6 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 2,5 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 1,54 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
5.5	NMC	BF-K01	$\tau = 3,8$ $\varepsilon = 29 \%$ $a_{\text{act}} = 0,7 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 75 \mu\text{m}$	$R_C = 0,5 \Omega$ $R_{CT} = 1,9 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 3,9 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 52,1 \text{ S/m}$
5.5	LMO	BF-J01	$\tau = 3,0$ $\varepsilon = 35 \%$ $a_{\text{act}} = 1,9 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 85 \mu\text{m}$	$R_C = 0,1 \Omega$ $R_{CT} = 0,8 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 2,9 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 19,2 \text{ S/m}$
5.5	LMO:NMC (25:75)	BF-G01	$\tau = 3,2$ $\varepsilon = 28 \%$ $a_{\text{act,LMO}} = 0,6 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $a_{\text{act,NMC}} = 0,4 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 73 \mu\text{m}$	$R_C = 0,4 \Omega$ $R_{CT} = 1,6 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 3,3 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 43,1 \text{ S/m}$
5.5	LMO:NMC (75:25)	BF-H01	$\tau = 3,6$ $\varepsilon = 27 \%$ $a_{\text{act,LMO}} = 1,3 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $a_{\text{act,NMC}} = 0,2 \text{ 1}/\mu\text{m}$ $L = 70 \mu\text{m}$	$R_C = 0,3 \Omega$ $R_{CT} = 1,2 \Omega$ $R_{\text{ion}} = 3,7 \Omega$ $\sigma_{\text{el}} = 22,7 \text{ S/m}$

D. Definition normierter Größen

In dieser Arbeit werden die Widerstände auf unterschiedliche Größen normiert, weshalb im Folgenden eine Aufzählung und Definition der verschiedenen Normierungen und deren Bezeichnungen in dieser Arbeit folgt.

Absolute Größen

Die absoluten Größen der Widerstände werden mit Großbuchstaben gekennzeichnet und tragen die Einheit Ω .

$R_{CT} [\Omega]$: Ladungstransferwiderstand

$R_{el} [\Omega]$: elektronischer Widerstand

$R_{ion} [\Omega]$: ionischer Widerstand

$R_C [\Omega]$: Kontaktwiderstand

Normierung auf geometrische Zellfläche

Für bessere Vergleichbarkeit ist eine Normierung der Werte auf die geometrische Zellfläche der Experimentalzellgehäuse A in cm^2 sinnvoll. Diese Größen werden weiterhin mit Großbuchstaben bezeichnet unterscheiden sich jedoch in der Einheit, welche nun Ωcm^2 beträgt.

$$R_{CT} [\Omega\text{cm}^2] = R_{CT} [\Omega] \cdot A [\text{cm}^2]$$

$$R_{el} [\Omega\text{cm}^2] = R_{el} [\Omega] \cdot A [\text{cm}^2]$$

$$R_{ion} [\Omega\text{cm}^2] = R_{ion} [\Omega] \cdot A [\text{cm}^2]$$

$$R_C [\Omega\text{cm}^2] = R_C [\Omega] \cdot A [\text{cm}^2]$$

Normierung auf Schichtdicke

Im Kettenleitermodell werden die Größen auf die Schichtdicke L in m normiert. Die dadurch entstehenden Widerstandsgrößen werden mit r^c bezeichnet. Je nach Position im Kettenleiter ergibt sich hierbei eine Multiplikation mit oder Division durch die Schichtdicke (siehe Kapitel 2.7.1).

$$r^c_{CT} [\Omega\text{m}] = R_{CT} [\Omega] \cdot L [\text{m}]$$

$$r^c_{el} \left[\frac{\Omega}{\text{m}} \right] = \frac{R_{el} [\Omega]}{L [\text{m}]}$$

$$r^c_{ion} \left[\frac{\Omega}{\text{m}} \right] = \frac{R_{ion} [\Omega]}{L [\text{m}]}$$

Normierung auf aktive Oberfläche

Der Ladungstransferwiderstand beschreibt den Übergangswiderstand zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt. Normiert man den absoluten Ladungstransferwiderstand auf die aktive Oberfläche $A_{AM,act}$ des Aktivmaterials, so ergibt sich der materialspezifische Ladungstransferwiderstand r_{CT} mit der Einheit Ωcm^2 .

$$r_{CT} [\Omega\text{cm}^2] = R_{CT} [\Omega] \cdot A_{AM,act} [\text{cm}^2]$$

Die absolute aktive Oberfläche berechnet sich wiederum aus der spezifischen aktiven Oberfläche $a_{AM,act} \left[\frac{1}{\mu\text{m}} \right]$ durch Multiplikation mit dem Elektrodenvolumen.

E. Betreute Arbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit betreute studentische Arbeiten

Firat Yüce: „Entwurf eines Versuchs für das Praktikum Batterien und Brennstoffzellen“, Bachelorarbeit 2014

Michael Raumer: „Quantitative Analyse der Mikrostruktur von Batterie-Elektroden hinsichtlich Leistungs- und Energiedichte“, Bachelorarbeit 2014

Firat Yüce: „Neueste Entwicklungen im Bereich der Kathodenmaterialien“, Seminararbeit 2015

Marcel Heinzmann: „Quantitative Analyse des Einflusses der Schichtdicke von Batterie-Kathoden auf Impedanz und Leistungsfähigkeit“, Masterarbeit 2015

Marina Botros: „Charakterisierung und Modellierung von Blend-Kathoden variierender Zusammensetzung“, Masterarbeit 2015

Hanna Theuer: „Validierung und Optimierung eines Impedanzmodells für Blend-Kathoden“, Masterarbeit 2016

F. Veröffentlichungen

1. J. Costard, M. Ender, M. Weiss, and E. Ivers-Tiffée, “Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries II. Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and their Implications for Half-Cell Impedance Spectra”, *Journal of the Electrochemical Society* **164**(2), A80-A87 (2017)

G. Konferenzbeiträge

1. Janina Costard, Michael Weiss, André Weber, Ellen Ivers-Tiffée, "Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiMn_2O_4 Cathodes by Three-Electrode Impedance Measurements", *Gordon Research Conference*, Ventura/USA, March 2014
2. Janina Costard, Michael Weiss, André Weber, Ellen Ivers-Tiffée, "Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiMn_2O_4 Cathodes by Three-Electrode Impedance Measurements", UECT 2014, Ulm/Germany, June 2014
3. Janina Costard, Michael Weiss, André Weber, Ellen Ivers-Tiffée, "Reference electrode materials for three-electrode impedance measurements: reliability, reproducibility and long-term stability", 65th annual meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne/Switzerland, September 2014
4. Janina Costard, Moses Ender, Jörg Illig, Michael Weiss, Ellen Ivers-Tiffée, "A new type of reference electrode for three-electrode setups: choice of material and geometry", 227th ECS Meeting, Chicago/USA, May 2015
5. Janina Costard, Michael Raumer, Ellen Ivers-Tiffée, "Correlation between microstructure parameters and performance characteristics of Lithium-Ion Cathodes", ECS Conference, Glasgow/Scotland, July 2015
6. Tim IJsselstein, Heike Störmer, Janina Costard, Ellen Ivers-Tiffée, Dagmar Gerthsen, "Microstructure and Phase Analysis of Lithium-Ion-Battery (LIB) Cathode Materials", Microscopy Conference, Göttingen/Germany, September 2015
7. Janina Costard, Moses Ender, Ellen Ivers-Tiffée, "Microstructure analysis and reconstruction of blend cathodes", *MRS Spring Meeting*, Phoenix/USA, March 2016
8. Janina Costard, Ellen Ivers-Tiffée, "Combined Impedance Study (EIS) and microstructure analysis (FIB/SEM) of intercalation electrodes: Determination of charge transfer parameters", *Kraftwerk Batterie*, Münster, April 2016
9. Janina Costard, Moses Ender, Michael Weiss, Ellen Ivers-Tiffée, "Modelling of NMC cathodes of high-energy and high-power cells with a transmission line model", *ECCOMAS Congress*, Kreta/Greece, June 2016
10. Michael Weiss, Janina Costard, Jochen Joos, Ellen Ivers-Tiffée, "Electrodes and Interfaces Assessed by Tomography Methods and Impedance Analysis", *2nd Graz Battery Days*, Graz/Austria, September 2016

11. Janina Costard, Michael Schönleber, Ellen Ivers-Tiffée, "Charge transfer parameters (τ_{CT} , j_0 and k) determined by combining tomography analysis with impedance modeling", *ECS Prime Meeting*, Honolulu/USA, October 2016
12. Janina Costard, Jochen Joos, Julian Szász, E. Ivers-Tiffée, "Microstructure Characteristics of Blend Cathodes assessed by 3D-Tomography Methods", *ECS Prime Meeting*, Honolulu/USA, October 2016
13. Jochen Joos, Philipp Braun, Janina Costard, André Weber, Ellen Ivers-Tiffée, "Battery Electrode Analysis by Tomography Methods", *21st International Conference on Solid State Ionics*, Padua/Italy, June 2017

Abkürzungsverzeichnis

DDC	Distribution function of differential capacity (Verteilung der differentiellen Kapazitäten)
DRT	Distribution function of relaxation times (Verteilung der Relaxationszeiten)
DMC	Dimethylcarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FFKM	Perfluorkautschuk
FVM	Finite-Volumen-Methode
FIB	Focused Ion Beam
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid (LiCoO_2)
LFP	Lithium-Eisen-Phosphat (LiPF_6)
LMO	Lithium-Mangan-Spinell (LiMn_2O_4)
NCA	Nickel-Cobalt-Aluminium
NMC	Nickel-Mangan-Cobalt
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PEEK	Polyetheretherketon
SEM	scanning electron microscope (Rasterelektronenmikroskop, REM)
SOC	state of charge (Ladezustand)
TDM	time domain measurements (Zeitbereichsmessungen)

Symbolverzeichnis

a_{act} [$1/\mu\text{m}$]	volumenspezifische aktive Oberfläche
A_{act} [μm^2]	absolute aktive Oberfläche
$C_{\Delta\text{int}}$ [Ah/V]	Interkalationskapazität
c_l [mol/m^3]	Lithium-Konzentration im Elektrolyten
c_s [mol/m^3]	Lithium-Konzentration im Aktivmaterial-Gitter
$d_{\text{agglomerate-av}}$ [μm]	durchschnittliche Agglomeratgröße
d_{av} [μm]	durchschnittliche effektive Partikelgröße
$d_{\text{vol-av}}$ [μm]	durchschnittliche effektive, volumengewichtete Partikelgröße
$d_{\text{primär-av}}$ [μm]	durchschnittliche Primärpartikelgröße
D_{Diff} [m^2/s]	Diffusionskoeffizient
f [Hz]	Frequenz
F [C/mol]	Faraday-Konstante
k [J/k]	Boltzmann-Konstante
k_0 [m/s]	Austauschkoeffizient
j_0 [A/m^2]	Austauschstromdichte
j_{CT} [A/m^2]	Ladungstransferstromdichte
R [J/molK]	universelle Gaskonstante
R_{CT} [Ω]	Ladungstransferwiderstand
R_{el} [Ω]	elektronischer Widerstand
R_{ion} [Ω]	ionischer Widerstand
T [K]	absolute Temperatur
\underline{Z} [Ω]	komplexe Impedanz
Z	Ordnungszahl
α	Ladungstransferkoeffizient
ε	Porosität
η	Überspannung
τ	Tortuosität
ω	Kreisfrequenz

Literaturverzeichnis

- [1] J.M. Tarascon and M. Armand: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* **414** (2001) 359–367.
- [2] M. Winter and R.J. Brodd: What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews* **104** (2004) 4245–4270.
- [3] P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber and E. Ivers-Tiffée: Assessment of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Journal of Power Sources* **393** (2018) 119-127.
- [4] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib and H. Groult: Optimization of layered cathode materials for lithium-ion batteries, *Materials* **9** (2016) 1-26.
- [5] L. Wangda, S. Bohang and M. Arumugam: High voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chemical Society Reviews* **46**(10) (2017) 3006-3059.
- [6] H. Kitao, T. Fujihara, K. Takeda, N. Nakanishi and T. Nohm: High-Temperature Storage Performance of Li-Ion Batteries Using a Mixture of Li-Mn Spinel and Li-Ni-Co-Mn Oxide as a Positive Electrode Material, *Electrochemical and Solid-State Letters* **8** (2005) A87.
- [7] T. Numata, C. Amemiya, T. Kumeuchi, M. Shirakata and M. Yonezawa: Advantages of blending $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ into $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ cathodes, *Journal of Power Sources* **97-98** (2001) 358–360.
- [8] H. Ren, Y. Guo, Z. Chen, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Li, Q. Zhan, Q. Wu and J. Li: Synergetic effects of blended materials for Lithium-ion batteries, *Science China Technological Science* **59** (2016) 1370-1376.
- [9] D. Andre, S. Kim, P. Lamp, S. Lux, F. Maglia, O. Paschos and B. Stiaszny: Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 6709–6732.
- [10] T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I. Exnar: Effect of particle size on LiMnPO_4 cathodes, *Journal of Power Sources* **174** (2007) 949–953.
- [11] M. Ecker, T.K.D. Tran, P. Dechent, S. Käbitz, A. Warnecke and D.U. Sauer: Parameterization of a Physico-Chemical Model of a Lithium-Ion Battery I. Determination of Parameters, *Journal of the Electrochemical Society* **162**(9) (2015) A1836-A1848.
- [12] M.S. Islam and C.A.J. Fisher, Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties, *Chemical Society Reviews* **43**(1) (2014), 185-204.

- [13] J. H. Sluyters and J. J. C. Oomen: On the impedance of galvanic cells: II. experimental verification, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **79**(10) (1960) 1101–1110.
- [14] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel and E. Ivers-Tiffée: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction, *Journal of Applied Electrochemistry* **32**(8) (2002) 875–882.
- [15] S. Dierickx, J. Joos, A. Weber and E. Ivers-Tiffée: Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ Cermet Anodes, *Electrochimica Acta* **265** (2018), 736-750.
- [16] J. Euler and W. Nonnenmacher: Stromverteilung in porösen Elektroden, *Electrochimica Acta* **2**(2) (1960) 268-286.
- [17] M. Schönleber: Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2017).
- [18] J. Illig: Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2014).
- [19] D. Linden and T. Reddy: Handbook of batteries (3rd ed.), *McGraw-Hill Companies* (1995).
- [20] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R.P. Zaccaria and C. Capiglia: LiFePO₄ synthesis routes for enhanced electrochemical performance, *Journal of Power Sources* **257** (2014) 421–443.
- [21] B. Liang, Y. Liu and Y. Xu: Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* **267** (2014) 469–490.
- [22] O. K. Park, Y. Cho, S. Lee, H.-C. Yoo, H.-K. Song and J. Cho: Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?, *Energy and Environmental Science* **4** (2011) 1621-1633.
- [23] B. Scrosati and J. Garchi: Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 2491-2430.
- [24] J. Hassoun, P. Reale, B Scrosati: Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry* **17** (2007) 3668–3677.
- [25] R.J. Gummow, A. De Kock and H.M. Thackeray: Improved Capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells, *Solid State Ionics* **69** (1994) 59–67.
- [26] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee and G. Yushin: Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* **18** (2015) 252–264.
- [27] Y. Shin and A. Manthiram: Eliminating the irreversible capacity loss of high capacity layered Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode by blending with other lithium insertion hosts, *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2004) A204-A208.

- [28] Y.-K. Sun, C.S. Yoon and I.-H. Oh: Surface structural change of ZnO-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures, *Electrochimica Acta* **48**(5) (2003) 503–506.
- [29] M. Hosoya: The Defect Structure Model in Nonstoichiometric $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$, *Journal of the Electrochemical Society* **144** (1997) L52-L53.
- [30] G. Amatucci, A. Du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng and J.-M. Tarascon: The elevated temperature performance of the $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ system: failure and solutions, *Electrochimica Acta* **45** (1999) 255–271.
- [31] K.-S. Lee, H.J. Bang, S.-T. Myung, J. Prakash, K. Amine and Y.-K. Sun: Synthesis and electrochemical properties of spherical spinel $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (M = Mg and Al) as a cathode material for lithium-ion batteries by co-precipitation method, *Journal of Power Sources* **174** (2007) 726–729.
- [32] T. Ohzuku, S. Takeda and M. Iwanaga: Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **81** (1999) 90–94.
- [33] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal and G. Amatucci: A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, *Journal of Power Sources* **115** (2003) 171–178.
- [34] N. Williard, W. He, C. Hendricks, M. Pecht: Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability, *Energies* **6**(9) (2013) 4682–4695.
- [35] R. Huggins: Advanced batteries: materials science aspects, *Springer Science & Business Media* (2008).
- [36] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki: Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism, *Solid State Ionics* **109**(3-4) (1998) 295–302.
- [37] M.M. Doeff: Batteries for Sustainability - Chapter 2, *Springer* (2013).
- [38] N.K. P. Kalyani: Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review, *Science and Technology of Advanced Materials* **6**(6) (2016) 689–703.
- [39] C. Chen, J. Liu, M. Stoll, G. Henriksen, D. Vissers and K. Amine: Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **128**(2) (2004) 278–285.
- [40] B. Xu, D. Quian, Z. Wang, Y.S. Meng: Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering Reports* **73**(5-6) (2012) 51–65.
- [41] J.M. Kim, H.T. Chung: The first cycle characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ charged up to 4.7 V, *Electrochimica Acta* **49**(6) (2004) 937–944.
- [42] M.S. Whittingham: Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chemical Reviews* **104**(10) (2004) 4271–4302.

- [43] H. Noh, S. Youn, C.S. Yoon, Y. Sun: Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **233** (2013) 121–130.
- [44] Y. Sun, S. Myung, B. Park, J. Prakash, I. Belharouak and K. Amine: High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries, *Nature materials* **8**(4) (2009) 320–324.
- [45] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto and A.R. West 5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions $\text{Li}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$: $-1 < X < 1$, *Electrochimica Acta* **45**(2) (1999) 315–327.
- [46] S.B. Chikkannanavar, D.M. Bernardi and L. Liu A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* **248** (2014) 91–100.
- [47] P. Albertus, J. Christensen and J. Newman: Experiments on and Modeling of Positive Electrodes with Multiple Active Materials for Lithium-Ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* **156**(7) (2009) A606–A618.
- [48] H.Y. Tran, C. Täubert, M. Fleischhammer, P. Axmann, L. Küppers and M. Wohlfahrt-Mehrens LiMn_2O_4 Spinel/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Blends as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* **158**(5) (2011) A556.
- [49] J. Gao and A. Manthiram: Eliminating the irreversible capacity loss of high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode by blending with other lithium insertion hosts, *Journal of Power Sources* **191**(2) (2009) 644–647.
- [50] V. Manivannan, M. Chennabasappa and J. Garrett: Optimization and Characterization of Lithium Ion Cathode Materials in the System $(1 - x - y)$, *Energies* **3**(4) (2010) 847–865.
- [51] K.-S. Lee, S.-T. Myung, Do. -W. Kim and Y.-K. Sun: AlF_3 -coated LiCoO_2 and $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ blend composite cathode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* **196**(16) (2011) 6974–6977.
- [52] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer (2013).
- [53] M.J. Ender, Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2014).
- [54] M.Z. Bazant: Theory of Chemical Kinetics and Charge Transfer based on Nonequilibrium Thermodynamics, *Accounts of Chemical Research* **46**(5) (2013) 1144–1160.
- [55] R. de L. Kronig: Dispersionstheorie im Röntgengebiet, *Physikalische Zeitschrift A* **30** (1929) 521–522.
- [56] H.A. Kramers: Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen, *Physikalische Zeitschrift A* **30** (1929) 522–523.

- [57] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garcia-Rubio: Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy I. Demonstration of Applicability, *Journal of the Electrochemical Society* **139**(7) (1992) 1917–1927.
- [58] B.A. Boukamp: A linear Kronig-Kramers transform test for immitance data validation, *Journal of the Electrochemical Society* **142**(6) (1995) 1885–1894.
- [59] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel and E. Ivers-Tiffée: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction, *Journal of Applied Electrochemistry* **32**(8) (2002) 875–882.
- [60] E. Ivers-Tiffée and A. Weber: Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **125**(4) (2017) 193–201.
- [61] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J.P. Schmidt, D. Klotz and E. Ivers-Tiffée: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling, *Journal of the Electrochemical Society* **159**(7) (2012) 952–960.
- [62] M. Ender, A. Weber and E. Ivers-Tiffée: A Novel Method for Measuring the Effective Conductivity and the Contact Resistance of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemistry Communications* **34** (2013) 130–133.
- [63] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems, *Wiley, New York* (1987).
- [64] Carl Zeiss GmbH: AURIGA series – Modular CrossBeam workstation, *Instruction Manual* (2010)
- [65] L. Reimer and G. Pfefferkorn: Rasterelektronenmikroskopie, 2. Auflage, *Springer-V. Berlin* (1977).
- [66] S.M. J.C. Riviere, Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods for Problem-Solving (2nd ed.), *CRC Press* (2009).
- [67] J. Baruchel, J.-Y. Buffiere and E. Maire: X-ray tomography in material science, *Hermes Science Publication Paris* (2000).
- [68] J.H. Hubbell and S.M. Seltzer: Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients, *Physical Measurement Laboratory* (1995).
- [69] C. Holzner, M. Feser, S Vogt, B. Hornberger, S.B. Baines and C. Jacobsen: Zernike phase contrast in scanning microscopy with X-rays, *Nature Physics* **6**(11) (2010) 883–887.
- [70] Y. K. Chen-Wiegart, Z. Liu, K. T. Faber, S. A. Barnett and J. Wang: 3D analysis of a LiCoO₂-Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ Li-ion battery positive electrode using x-ray nano-tomography, *Electrochemistry Communications* **28** (2013) 127–130.
- [71] C. Gerthsen: Physik, *Springer-Verlag, Berlin* (1963).
- [72] L. Zielke T. Hutzenlaub D. R. Wheeler C. Chao I. Manke A. Hilger, N. Paust, R. Zengerle and S. Thiele: A Combination of X-Ray Tomography and Carbon Binder Modeling: Reconstructing the Three Phases of LiCoO₂ Li-Ion Battery Cathodes, *Advanced Energy Materials* **4**(8) (2014) 1301617.

- [73] P.R. Shearing, L. E. Howard, P.S. Jørgensen, N.P. Brandon and S.J. Harris: Characterization of the 3-dimensional microstructure of a graphite negative electrode from a Li-ion battery, *Electrochemistry Communications* **12**(3) (2010) 374–377.
- [74] M. Ender, J. Joos, A. Weber and E. Ivers-Tiffée: Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nanotomography, *Journal of Power Sources* **269** (2014) 912–919.
- [75] D. R. Baker, C. Li and M.W. Verbrugge Similarities and Differences between Potential-Step and Impedance Methods for Determining Diffusion Coefficients of Lithium in Active Electrode Materials, *Journal of the Electrochemical Society* **160**(10) (2013) A1794-A1805.
- [76] A.P. Nowak, B. Wicikowska, K. Trzcinski and A. Lisowska-Oleksiak: Determination of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium Ions in Ceramics Derived from Pyrolysed Poly(1,2-dimethylsilazane) and Starch, *Procedia Engineering* **98** (2014) 8–13.
- [77] E. Deiss: Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT, *Electrochimica Acta* **50**(14) (2005) 2927–2932.
- [78] J. Wilson, J.S. Cronin, S.A. Barnett and S.J. Harris: Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO_2 positive electrode, *Journal of Power Sources* **196**(7) (2011) 3443–3447.
- [79] M. Ender, J. Joos, T. Carraro and E. Ivers-Tiffée: Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells, *Electrochemistry Communications* **13** (2011) 166–168.
- [80] M. Ender, J. Joos, T. Carraro and E. Ivers-Tiffée: Quantitative Characterization of LiFePO_4 Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography, *Journal of the Electrochemical Society* **159**(7) (2012) A972-A980.
- [81] Z. Liu, J.S. Cronin, Y.K. Chen-Wiegart, J-R. Wilson, K.J. Yakal-Kremiski, J. Wang, K.T. Faber and S.A. Barnett: Three-dimensional morphological measurements of LiCoO_2 and $\text{LiCoO}_2/\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ lithium-ion battery cathodes, *Journal of Power Sources* **227** (2013) 267–274.
- [82] T. Hutzenlaub, S. Thiele, R. Zengerle and C. Ziegler: Three-Dimensional Reconstruction of a LiCoO_2 Li-Ion Battery Cathode, *Electrochemical and Solid-State Letters* **15** (2012) A33-A36.
- [83] H. Lui, J.M. Foster, A. Gully, S. Krachkovskiy, M. Jiang, Y. Wu, X. Yank, B. Protas, G.R. Gillian and G.A. Botton: Three-dimensional investigation of cycling-induced microstructural changes in lithium-ion battery cathodes using focused ion beam/scanning electron microscopy, *Journal of Power Sources* **306** (2016) 300–308.

- [84] M. Biton, V. Yufit, F. Tariq, M. Kishimoto and N. Brandona: Enhanced Imaging of Lithium Ion Battery Electrode Materials, *Journal of the Electrochemical Society* **164** (2017) A6032-A6038.
- [85] J. Backholm, P. Georén and G.A. Niklasson: Determination of solid phase chemical diffusion coefficient and density of states by electrochemical methods: Application to iridium oxide-based thin films, *Journal of Applied Physics* **103**(2) (2008) 023702.
- [86] B. Yan, C. Lim, L. Yin and L. Zhu: Three Dimensional Simulation of Galvanostatic Discharge of LiCoO₂ Cathode Based on X-ray Nano-CT Images, *Journal of the Electrochemical Society* **159**(10) (2012) A1604–A1614.
- [87] P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller and V. Wood: Combining operando synchrotron X-ray tomographic microscopy and scanning X-ray diffraction to study lithium ion batteries, *Scientific Reports* **6** (2016) 27994.
- [88] M. Ebner, F. Geldmacher, F. Marone, M. Stampanoni and V. Wood: X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes, *Advanced Energy Materials* **3**(7) (2013) 845–850.
- [89] R. Kanarbik, P. Moller, I. Kivi and E. Lust: Application of FIB-TOF-SIMS and FIB-SEM-EDX Methods for the Analysis of Element Mobility in Solid Oxide Fuel Cells, *ECS Transactions* **57**(1) (2013) 581–587.
- [90] P. R. Shearing, N. P. Brandon, J. Gelb, R. Bradley P. J. Withers, A. J. Marquis, S. Cooper, and S. J. Harris: Multi Length Scale Microstructural Investigations of a Commercially Available Li-Ion Battery Electrode, *Journal of the Electrochemical Society* **159**(7) (2012) A1023-A1027.
- [91] L. Zielke T. Hutzenlaub D. R. Wheeler C. Chao I. Manke A. Hilger, N. Paust R. Zengerle and S. Thiele: Three-Phase Multiscale Modeling of a LiCoO₂ Cathode: Combining the Advantages of FIB–SEM Imaging and X-Ray Tomography, *Advanced Energy Materials* **5** (2015) 401612.
- [92] R. Moroni, M. Börner, L. Zielke, M. Schroeder, S. Nowak, M. Winter, I. Manke, R. Zengerle and S. Thiele: Multi-scale Correlative Tomography of Li-Ion Battery Cathode Morphology, *Scientific Reports* **6** (2016) 30109.
- [93] D.A.G. Bruggeman: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Annalen der Physik* **416**(7) (1935) 636–664.
- [94] O.O. Taiwo, D.P. Finegan, D.S. Eastwood, J.L. Fife, L.D. Brown, J.A. Darr, P.D. Lee, D.J.L. Brett and P.R. Shearing: Comparison of three-dimensional analysis and stereological techniques for quantifying lithium-ion battery electrode microstructures, *Journal of Microscopy* **0** (2016) 1–13.

- [95] F. Kohlrausch and W.A. Nippoldt: Über die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternierende Ströme, *Annalen der Physik* **214**(10) (1869) 280–298.
- [96] D. Zhang, B.S. Haran, A. Durairajan, R.E. White, Y. Podrazhansky and B.N. Popov: Studies on capacity fade of lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **91**(2) (2000) 122–129.
- [97] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto: Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures, *Applied Energy* **154** (2015) 160–172.
- [98] K. Xu: “Charge-Transfer” Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li^+ in Nonaqueous Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* **154**(3) (2007) A162.
- [99] J. Illig, M. Ender, T. Chroback, J.P. Schmidt, D. Klotz and E. Ivers-Tiffée: Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO_4 -Cathodes by Impedance Modeling, *Journal of the Electrochemical Society* **159**(7) (2012) A952-A960.
- [100] E.R.v. Schweidler: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika, *Annalen der Physik* **329**(14) (1907) 711–770.
- [101] E. Barsoukov, J.Hyun Kim, J.Hun Kim, C.O. Yoon and H. Lee: Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes in situ impedance investigation of thickness and potential dependence, *Solid State Ionics* **116** (1999) 249–261.
- [102] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, and H. Rouault: LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance, *Electrochemical and Solid-State Letters* **5**(10) (2002) A231–A233.
- [103] D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini and P.P. Prosini: Factor affecting rate performance of undoped LiFePO_4 , *Electrochimica Acta* **49**(25) (2004) 4259–4271.
- [104] M. C. Smart and B. V. Ratnakumar: Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells, *Journal of the Electrochemical Society* **158**(4) (2011) A379-A389.
- [105] L. Wang, J. Zhao, X. He, J. Gao, J. Li, C. Wan and C. Jiang: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion Batteries, *International Journal of Electrochemical Science* **7** (2012) 345–353.
- [106] A.-K. Hjelm, G. Lindbergh: Experimental and theoretical analysis of LiMn_2O_4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries, *Electrochimica Acta* **47**(11) (2002) 1747–1759.
- [107] R. P. Ramasamy, R. E. White and B. N. Popov: Calendar life performance of pouch lithium-ion cells, *Journal of Power Sources* **141**(2) (2005) 298–306.

- [108] J.G. Thevenin and R.H. Muller: Impedance of Lithium Electrodes in Propylene Carbonate Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* **134** (1987) 273–280.
- [109] N. Takami and T. Ohsaki: The Impedance of Lithium Electrodes in LiPF₆-Based Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* **139**(7) (1992) 1849–1854.
- [110] D. Aurbach and A. Zaban: Impedance spectroscopy of lithium electrodes Part 1. general behavior in propylene carbonate solutions and the correlation to surface chemistry and cycling efficiency, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **348**(1) (1993) 155–179.
- [111] J. Zhao, L. Wang, X. He, C. Wan, C. Jiang: Kinetic Investigation of LiCoO₂ by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), *International Journal of Electrochemical Science* **5** (2010) 578-488.
- [112] J. Costard, M. Ender, J. Illig, M. Weiss and E. Ivers-Tiffée: Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries II. Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and Their Implications for Half-Cell Impedance Spectra, *Journal of the Electrochemical Society* **164**(2) (2017) A80-A87.
- [113] C.H. Chen, J. Liu and K. Amine: Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **96**(2) (2001) 321–328.
- [114] EL-Cell, ECC-PAT-Core, <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-pat-core> (2018).
- [115] P. Liu, J. Wang, J. Hicks-Garnera, E. Shermana, S. Soukiaziana, M. Verbrugge, H. Tatariab, J. Mussere and P. Finamorec: Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses, *Journal of the Electrochemical Society* **157**(4) (2010) A499-A507.
- [116] M.-S. Wu, P.-C. J. Chiang and J.-C. Lin: Electrochemical Investigations on Advanced Lithium-Ion Batteries by Three-Electrode Measurements, *Journal of the Electrochemical Society* **152**(1) (2005) A47-A52.
- [117] M.D. Levi, V. Dargel, Y. Shilina, D. Aurbach and I.C. Halalay: Impedance Spectra of Energy-Storage Electrodes Obtained with Commercial Three-Electrode Cells: Some Sources of Measurement Artefacts, *Electrochimica Acta* **149** (2014) 126–135.
- [118] M. Ender, A. Weber and E. Ivers-Tiffée: Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations, *Journal of the Electrochemical Society* **159**(2) (2012) A128-A136.
- [119] M. Ender, J. Illig, and E. Ivers-Tiffée: Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries II. Experimental Study of Different Reference Electrode Designs and Their Implications for Half-Cell Impedance Spectra, *Journal of the Electrochemical Society* **164**(2) (2017) A71-A79.

- [120] F. La Mantia, C.D. Wessells, H.D. Deshazer, Y. Cui: Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications* **31** (2013) 141–144.
- [121] Carl Zeiss GmbH: Resolution of a 3D X-ray Microscope: Defining Meaningful Resolution Parameters, *Technical Note* (2015).
- [122] A. Rack, S. Zabler, B.R. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M. Hentschel and W. Görner: High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **856** (2008) 327–344.
- [123] I. Manke and J. Banhart, Synchrotron X-ray Imaging, https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/em/werkstoffe/methoden/x-tomo/index_en.html (2016).
- [124] Carl Zeiss GmbH: Xradia 520 Versa, *Product Information Version 3.0* (2017).
- [125] Wayne Rasband, ImageJ, <https://imagej.net> (2016).
- [126] S.C. Mayo, T.J. Davis, T.E. Gureyev, P.R. Miller, D. Paganin, A. Pogany, A.W. Stevenson and S.W. Wilkins: X-ray phase-contrast microscopy and microtomography, *Optics Express* **11** (2003) 2289–2302.
- [127] A. Buades, B. Coll and J.M. Morel: A review of image denoising algorithms, with a new one, *Multiscale Modeling and Simulation* **4**(2) (2005) 490–530.
- [128] P.R. Shearing, J. Golbert, R.J. Chater and N.P. Brandon: 3D reconstruction of SOFC anodes using a focused ion beam lift-out technique, *Chemical Engineering Science* **64**(17) (2009) 3928–3933.
- [129] W. E. Lorensen and H. E. Cline: Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm, *Siggraph Computer Graphics* **21** (1987) 163–169.
- [130] J. Joos, T. Carraro, A. Weber, E. Ivers-Tiffée: Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling, *Journal of Power Sources* **196**(17) (2011) 7302–7307.
- [131] S. Vierrath, L. Zielke, R. Moroni, A. Mondon, D.R. Wheeler, R. Zengerle and S. Thiele: Morphology of nanoporous carbon-binder domains in Li-ion batteries—A FIB-SEM study, *Electrochemistry Communications* **60** (2015) 176–179.
- [132] J. Joos: Microstructural Characterization, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2015).
- [133] J. Hayd: Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2012).
- [134] L. Dieterle, Electron microscopy study of pure and Sr-substituted LaCoO₃, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2012).
- [135] J. Laurencin, R. Quey, G. Delette H. Suhonen, P. Cloetens and P. Bleuet: Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni–8YSZ substrate by synchrotron X-ray nanotomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification, *Journal of Power Sources* **189** (2012) 182–189.

- [136] B. Song, T. Sui, S. Ying, L. Li, L. Lu and A.M. Korsunsky: Nano-structural changes in Li-ion battery cathodes during cycling revealed by FIB-SEM serial sectioning tomography, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 18171.
- [137] J.C. Burns, R. Petibon, K.J. Nelson, N.N. Sinha, A. Kassam, B.M. Way and J.R. Cahn: Studies of the Effect of Varying Vinylene Carbonate (VC) Content in Lithium Ion Cells on Cycling Performance and Cell Impedance, *Journal of the Electrochemical Society* **160**(10) (2013) 1668–1674.
- [138] D. Bast: Untersuchung der Stabilität und Reproduzierbarkeit von Referenz-Elektroden für Lithium-Ionen Experimentalzellen, *Bachelorarbeit, KIT* (2015).
- [139] J. Illig, M. Ender, A. Weber and E. Ivers-Tiffée: Modeling graphite anodes with serial and transmission line models, *Journal of Power Sources* **282** (2015) 335–347.
- [140] L. Wang, J. Zhao, X. He, J. Gao, J. Li, C. Wan and C. Jiang: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion Batteries, *International Journal of Electrochemical Science* **7** (2012) 345–353.
- [141] Y. Ji, Y. Zhang and C.-Y. Wang: Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures, *Journal of the Electrochemical Society* **160**(4) (2013) A636-A649.
- [142] A.-K. Hjelm, G. Lindbergh: Experimental and theoretical analysis of LiMn_2O_4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 1747–1759.
- [143] M. Doyle and J. Newman: Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell, *Journal of the Electrochemical Society* **141**(1) (1994) 1-10.
- [144] M. Doyle and J. Newman: Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *Journal of the Electrochemical Society* **143**(6) (1996) 1890-1903.
- [145] P. Arora, M. Doyle, A.S. Gozdz, R. E. White and J. Newman: Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* **88** (2000) 219–231.
- [146] V. Srinivasan and C. Y. Wang: Analysis of Electrochemical and Thermal Behavior of Li-Ion Cells, *Journal of the Electrochemical Society* **150**(1) (2003) A98-A106.
- [147] M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Uchiyama, T. Itoh, M. Nishizawa and I. Uchida: Explicit analysis of impedance spectra related to thin films of spinel LiMn_2O_4 , *Journal of Power Sources* **93** (2001) 93–103.
- [148] T. Piao, S.-M. Park, C.-H. Doh and S.-I. Moon: Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements, *Journal of the Electrochemical Society* **146**(8) (1999) 2794–2798.
- [149] J.P. Schmidt: Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen, *Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe* (2013).

- [150] D.-W. Chung, M. Ebner, D.R. Ely, V. Wood and R.E. Garcia: Validation of the Bruggeman relation for porous electrodes, *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering* **21**(7) (2013) 74009–740025.
- [151] I.V. Thorat ,D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghbi, J.N. Harb and D.R. Wheeler: Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *Journal of Power Sources* **188** (2009) 592–600.
- [152] London Metal Exchange, <http://www.lme.com/metals/> (2017).
- [153] D. Klotz, M. Schönleber, J.P. Schmidt and E. Ivers-Tiffée: New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data, *Electrochimica Acta* **56**(24) (2011) 8763–8769.
- [154] J.P Schmidt and E. Ivers-Tiffée: Pulse-fitting - A novel method for the evaluation of pulse measurements, demonstrated for the low frequency behavior of lithium-ion cells, *Journal of Power Sources* **315** (2016) 316–323.
- [155] M. Schönleber and E. Ivers-Tiffée: The Distribution Function of Differential Capacity as a new tool for analyzing the capacitive properties of Lithium-Ion batteries, *Electrochemistry Communications* **61** (2015) 45–48.
- [156] J. Newman and W. Tiedemann: Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE Journal* **21**(1) (1975) 25–41.
- [157] Mobilität von Morgen – Eine Initiative der Automobilindustrie: WLTP – neues Testverfahren weltweit am Start, *Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA)* (2018).
- [158] Carl Zeiss GmbH: Atlas 5 – a new approach to master the multi-scale challenge, *Product Information Version 2.1* (2016).

Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

- Band 1** Helge Schichlein
Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt
Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann
Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten. 2003
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf
Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$. 2005
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet
Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2005
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer
Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren. 2005
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider
Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder. 2005
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka
Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln. 2006
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave
Applications.** 2007
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären
Brennstoffzellensystemen.** 2007
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius
**Approaches to Passive Operation of a Direct
Methanol Fuel Cell.** 2007
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 14** Stefan F. Wagner
Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs
an modifizierten Perowskitgrenzflächen. 2009
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15** Christoph Peters
Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). 2009
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16** Bernd Rüger
Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die
Festelektrolytbrennstoffzelle. 2009
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17** Henrik Timmermann
Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC. 2010
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18** André Leonide
SOFC Modelling and Parameter Identification by Means
of Impedance Spectroscopy. 2010
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19** Cornelia Endler-Schuck
Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs). 2011
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20** Annika Utz
The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned
Ni Anodes of SOFCs. 2011
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd
Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen. 2012
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks. 2012
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz
Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques. 2012
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp
Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells. 2013
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt
Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. 2013
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender
Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. 2014
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig
Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells. 2014
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 28** Christian Niedrig
**Electrochemical Performance and Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$
for Oxygen Transport Membranes.** 2015
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka
Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie. 2016
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen
Lithium-Luft Batterie.** 2017
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für
Lithium-Ionen Batterien.** 2018
ISBN 978-3-7315-0821-2

IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 33

Die Lithium-Ionen Batterie ist eine Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität. Die Kundenakzeptanz hängt dabei unmittelbar mit den Eigenschaften der Batterie zusammen. Deren Energiedichte bestimmt die Reichweite des Fahrzeugs, während die Leistungsdichte das Beschleunigungsverhalten und die Ladedauer bedingt. Eine Steigerung von Energie- und Leistungsdichte in Kombination mit einer Senkung des Preises sind daher essentielle Voraussetzungen für den Durchbruch des Elektroautos. Der Optimierungsprozess einzelner Batteriekomponenten kann durch ein modellgestütztes Design unterstützt werden. Im Fokus soll hier die Kathode stehen, da diese meist leistungsbegrenzend ist. Hierfür wird ein Modell benötigt, das die Verlustprozesse in der Kathode wiedergibt und den Einfluss des eingesetzten Aktivmaterials und der Mikrostruktur berücksichtigt. In dieser Arbeit wird ein solches Modell aufgestellt und parametrisiert. Durch eine Kombination von Mikrostrukturanalyse mittels FIB/SEM-Tomographie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie können sowohl Mikrostruktur- als auch materialspezifische Parameter ermittelt werden. Alle Modellparameter werden somit selbst bestimmt, ohne auf Literaturwerte zurückzugreifen.

ISSN 2365-8029
ISBN 978-3-7315-0821-2

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0821-2



9 783731 508212 >